

**T.C.
SÜLEYMAN DEMİREL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YÜKSEK GRADYANLI MANYETİK AYIRMA PROSESİYLE
DESTEKLENMİŞ ELEKTROKOAGÜLASYON PROSESİ VE DEMİR
OKSİT PARTİKÜLLERİ İLE BOR GİDERİMİ VE GERİ KAZANIMI**

Ahmet AKBURAK

**Danışman
Prof. Dr. Mehmet KILIÇ**

**II. Danışman
Dr. Öğr. Üyesi Murat SOLAK**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
ISPARTA - 2024**



© 2024 [Ahmet AKBURAK]

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
İÇİNDEKİLER.....	i
ÖZET	v
ABSTRACT	vii
TEŞEKKÜR.....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
ÇİZELGELER DİZİNİ	xii
1. GİRİŞ	1
1.1. Motivasyon ve Amaç.....	1
1.2. Kapsam.....	3
2. KAYNAK ÖZETLERİ	4
2.1. Bor	4
2.1.1. Borun yapısı ve özellikleri	6
2.1.2. Borik asit	10
2.1.3. Doğada bor mineralinin oluşumu	11
2.1.4. Antropojenik bor emisyonu	13
2.1.5. Bor mineralleri.....	15
2.1.5.1. Boraks (Tinkal) ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)	16
2.1.5.2. Kernit (Razorit) ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)	16
2.1.5.3. Üleksit ($\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$)	17
2.1.5.4. Probertit ($\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$).....	17
2.1.5.5. Kolemanit ($\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)	17
2.1.5.6. Pandermit (Priseit) ($\text{Ca}_4\text{B}_{10}\text{O}_{19} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)	17
2.1.5.7. Hidroborasit ($\text{CaMgB}_6\text{O}_{11} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).....	18
2.1.6. Türkiye’de ve dünyada bor rezervlerinin durumu	20
2.1.7. Dünyada ve Türkiye’deki bor üretimi.....	24
2.1.8. Bor Mineralinin kullanım alanları	27
2.1.8.1. Cam endüstrisi	29
2.1.8.2. Seramik endüstrisi.....	30
2.1.8.3. Temizlik endüstrisi ve beyazlatma sanayi	31
2.1.8.4. Metalurji sanayi	32
2.1.8.5. Tarım.....	32
2.1.8.6. Yanmayı engelleyici maddeler	33
2.1.8.7. Tekstil sanayi.....	33
2.1.8.8. Nükleer sanayi.....	34

2.1.8.9. Enerjinin depolaması.....	34
2.1.8.10. Uçak ve havacılık	34
2.1.8.11. Yakıt endüstrisi	35
2.1.8.12. Sağlık	36
2.1.9. Doğada bor elementi.....	36
2.1.9.1. Havada bor	36
2.1.9.2. Toprakta bor	37
2.1.9.3. Suda bor	37
2.1.9.3.1. Borun suda bulunma formları	37
2.1.10. Borun canlı yaşamı ve çevre üzerine etkisi	39
2.1.10.1. Mikroorganizmalar üzerine etkisi	41
2.1.10.2. Borun bitkiler üzerine etkisi.....	41
2.1.10.3. Borun hayvanlar üzerine etkisi.....	44
2.1.10.4. Borun insan yaşamı üzerine etkisi	45
2.1.11. Bor standardı	47
2.1.12. Bor giderim yöntemleri	49
2.1.12.1. Kimyasal çöktürme	50
2.1.12.2. Solvent ekstraksiyonu	53
2.1.12.3. Ters osmoz ve nanofiltrasyon	54
2.1.12.4. Elektrokoagülasyon.....	55
2.1.12.4.1. Demir elektrotlu EK reaktörlerinde gerçekleşen tepkimeler	57
2.1.12.4.2. Elektrokoagülasyon prosesinin avantajları ve dezavantajları.....	59
2.1.12.4.3. Elektrokoagülasyon prosesinde dikkat edilmesi gereken parametreler.....	60
2.1.12.5. Adsorpsiyon prosesleri	64
2.1.12.5.1. Manyetik adsorpsiyon prosesi	69
2.1.12.6. Yüksek gradyanlı manyetik ayırma prosesi.....	70
2.1.12.6.1. YGMA prosesini etkileyen parametreler.....	72
2.1.12.6.2. YGMA prosesinde kullanılan mıknatıs türleri	76
3. MATERYAL VE YÖNTEM	78
3.1. Tez Çalışmasında Kullanılan Su, Atıksu Numuneleri ve Kimyasal Maddeler	78
3.2. Elektrokoagülasyon Deneyleri.....	78
3.2.1. Deneysel tasarım modelinin oluşturulması.....	78
3.2.1.1. Cevap yüzey yöntemi.....	78

3.2.1.2. Box-Behnken tasarımı.....	80
3.2.2. Optimizasyon parametrelerinin belirlenmesi	83
3.2.3. Elektrokoagülasyon model reaktörü.....	84
3.2.4. Elektrokoagülasyon deneyleri.....	85
3.3. Manyetik Adsorpsiyon Deneyleri	86
3.3.1. pH'nın bor giderimine etkisi.....	86
3.3.2. Reaksiyon süresinin bor giderimine etkisi	86
3.3.3. DONP (Fe_2O_3) miktarının bor giderimine etkisi	87
3.4. Manyetik Ayırma Deneyleri	87
3.4.1. Yüksek gradyanlı manyetik alan reaktörü	87
3.4.2. EK+yüksek gradyanlı manyetik alan reaktör deneyleri	89
3.4.3. DONP (Fe_2O_3)+yüksek gradyanlı manyetik alan reaktör deneyleri....	90
3.5. Geri Kazanım Deneyleri.....	91
3.6. Analitik Ölçümler ve Hesaplamalarda Kullanılan Eşitlikler	92
3.6.1. Bor analizi	92
3.6.2. pH/İletkenlik/TDS analizi	92
3.6.2.1. pH ölçümü.....	92
3.6.2.2. İletkenlik ölçümü	93
3.6.2.3. TDS ölçümü	93
3.6.2.4. Manyetik alan ölçümü	93
3.6.3. Deneysel Hesaplamalar	93
3.6.3.1. Akım yoğunluğu hesaplamak için kullanılacak eşitlik.....	93
3.6.3.2. Akım verimi.....	93
3.6.3.3. Toplam çözünen demir miktarı.....	94
3.6.3.4. Bor giderim verimi	94
3.7. DONP'lerinin rejenerasyonu.....	94
3.8. SEM, EDS analizleri.....	95
4. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME.....	96
4.1. Elektrokoagülasyon Prosesi Deneyler Sonuçları.....	96
4.1.1. Elektrokoagülasyon prosesi ile bor gideriminin istatistiksel analizi..	96
4.1.2. Elektrokoagülasyon prosesini etkileyen parametrelerin incelenmesi	101
4.1.2.1. pH/elektroliz süresi parametrelerinin bor giderim verimine etkisi	102
4.1.2.2. Elektroliz süresi/akım yoğunluğu parametrelerinin bor giderim verimine etkisi	103
4.1.2.3. pH/akım yoğunluğu parametrelerinin bor giderim verimine etkisi	105

4.2. DONP ile adsorpsiyon deney sonuçları	106
4.2.1. pH'nın etkisi	106
4.2.2. Adsorpsiyon süresinin etkisi	110
4.2.3. Adsorbat miktarının etkisi	111
4.2.4. Reaksiyon kinetikleri	113
4.2.5. İzoterm modellerinin belirlenmesi	115
4.2.5.1. Langmuir izoterm modeli	115
4.1.5.2. Freundlich izoterm modeli	117
4.3. Elektrokoagülasyon ve Yüksek Gradyanlı Manyetik Ayırma Hibrit Prosesleri Deney Sonuçları	119
4.4. DONP İyon Adsorpsiyonu ve Yüksek Gradyanlı Manyetik Ayırma Hibrit Prosesleri Deney Sonuçları	122
4.5. Elektrokoagülasyon Manyetik Ayırma Hibrit Prosesi ile DONP İyon Adsorpsiyon ile Manyetik Ayırma Hibrit Proseslerinin Karşılaştırılması	125
4.6. Rejenerasyon Deney Sonuçları	127
4.7. SEM, EDS Analiz Sonuçları	129
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	134
6. KAYNAKLAR	137
ÖZGEÇMİŞ	1

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

YÜKSEK GRADYANLI MANYETİK AYIRMA PROSESİYLE DESTEKLENMİŞ ELEKTROKOAGÜLASYON PROSESİ VE DEMİR OKSİT PARTİKÜLLERİ İLE BOR GİDERİMİ VE GERİ KAZANIMI

Ahmet AKBURAK

Süleyman Demirel Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Mehmet KILIÇ

II. Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Murat SOLAK

Bor içerikli suların arıtımı, son yıllarda çeşitli çalışmalarda ele alınan oldukça ilginç bir araştırma konusudur. Bunun nedeni; daha katı su kalitesi standartlarının uygulanmasıyla aynı zamana denk gelen, çeşitli endüstrilerde bor küresel talebinin artmasıyla birlikte su akışlarındaki bor izlerinin, çevre ve insan sağlığı üzerindeki zararlı etkilerinin genişlemesidir. Birbirinden oldukça farklı ve geniş endüstriyel süreçlerde kullanılan bor, bu özelliğinden dolayı “sanayinin tuzu” olarak nitelendirilmektedir. Doğada 200’den fazla çeşidi olan bu elementin oldukça küçük bir kısmı ticari öneme sahiptir ve bu durum onu sürdürülebilir bir döngüyle işletilmesi gerektiği senaryosuna itmiştir. Bilindiği üzere doğadaki hiçbir element sınırsız miktarda mevcut değildir. Talebin artmasıyla birlikte, gelişen üretim süreçlerinin her aşamasında olması gereken sürdürülebilirlik ilkesi, kısıtlı hammadde varlığı sebebiyle günümüzde değerli maden geri kazanımını da bir zorunluluk haline getirmiştir. Mevcut çerçevede bu süreç için gereken ve kendi içinde de sürdürülebilir olması beklenen yeni teknolojilere ihtiyaç duyulmaktadır.

Bu bağlamda çalışmada, bor atıksularının arıtımı için Fe (demir) elektrotların kullanıldığı elektrokoagülasyon (EK) prosesi, demir oksit nanopartiküllerin (DONP) kullanıldığı adsorpsiyon prosesi ayrı ayrı incelenmiştir. Bu sistemler ayrıca katı-sıvı faz ayrımları için manyetik ayırmaya tabi tutulmuş, tasarlanan yüksek gradyanlı manyetik ayırıcı (YGMA) ile hibrit bir proses geliştirilmiştir. EK prosesi ile bor gideriminde, pH, akım yoğunluğu, elektroliz süresi gibi işletme parametrelerin etkisi araştırılmıştır. Optimizasyon çalışmasında Box-Behnken istatistiksel modeli kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre, Fe elektrodun kullanıldığı EK prosesinde 1000 mg/L bor konsantrasyonuna sahip atıksuyun, bor giderimin en yüksek olduğu şartlar altında optimum pH değeri 10,94, optimum elektroliz süresi 60 dakika, optimum akım yoğunluğu 1,06 A/m² olarak belirlenmiştir. Adsorpsiyon prosesinde bor gideriminin en yüksek olduğu optimum pH değeri 11, optimum reaksiyon süresi 120 dakika, optimum DONP miktarı 0,2 gram (603 mg/g), olarak belirlenmiştir. DONP’lerin kullanıldığı

adsorpsiyon prosesi, 0.-1.-2. derece reaksiyon kinetikleri ve Langmuir, Freundlich izoterm modelleri kullanılarak reaksiyonların yapıları açıklanmıştır. Optimum değerleri belirlenen proseslerin, sıvı-katı faz ayrımları için geliştirilen YGMA prosesinin optimum değerleri ayrı ayrı belirlenmiştir. EK+YGMA hibrit prosesi için optimum ayırım süresi 180 dakika, optimum akış hızı 0,64 L/dk, optimum akım yoğunluğu 1,3 A/m²-7600 G olarak belirlenirken DONP ile adsorpsiyon+YGMA hibrit prosesi için optimum ayırım süresi 75 dakika, optimum akış hızı 0,64 L/dk, optimum akım yoğunluğu 0,1 A/m²-700 G olarak belirlenmiştir. Deneysel çalışması yürütülen her bir prosesin giderim mekanizmalarını belirlemek ve geri kazanım elde etmek için hidrotermal mineralizasyon yöntemi sonrası geri kazanılan bor minerallerinin SEM, EDS analizleri gerçekleştirilmiştir.

Optimize edilen koşullarda, Fe elektrotların kullanıldığı EK prosesinde, bor giderimi için R^2 (Regresyon) değeri 0,96 olarak tespit edilmiştir. R^2 ve R^2_{adj} değerlerinin 1'e yakın olması, deneysel sonuçlarla birlikte istatistiksel olarak bulunan verilerin uyumlu olduğunu, Box-Behnken istatistiksel modelinin proses parametrelerini belirlemekte etkin rol oynadığını göstermektedir. DONP'lerin kullanıldığı adsorpsiyon prosesi ise, 1. derece kinetik modeli ve Freundlich izoterm modeli ile adsorpsiyon reaksiyonlarının açıklanabilir olduğu belirlenmiştir.

Bor giderim etkinliğinin belirlendiği EK ve DONP adsorpsiyon proseslerinin giderim verimleri birbirine oldukça yakındır. EK için pH ve elektroliz süresi oldukça etkin parametreler iken; DONP adsorpsiyon için pH, reaksiyon süresi ve adsorban miktarı etkin parametrelerdir. Hibrit sistemlerde ise akış hızı her iki proses için ortak değerde olsa da manyetik alanın oluşması için sisteme verilen akım yoğunluğu DONP adsorpsiyon+YGMA prosesi için oldukça düşükken, EK+YGMA prosesi için daha yüksektir. Bu durum, DONP'lerin manyetik alana karşı oldukça hassas duyarlılığı ile açıklanabilmektedir.

Çalışmada elde edilen sonuçlar ışığında, konvansiyonel yöntemlere kıyasla uygulanabilirliği ve verimi oldukça ileride olan bu sistemler, gelişime ve yeni kullanım alanlarına da oldukça açıktır. EK prosesi sonucu oluşan spinel ferritlerin, manyetik alan yardımıyla faz ayrımının gerçekleştirilmesi en önemli özgünlük aşamalarından biriyken; adsorpsiyon prosesi için kullanılan DONP'lerin rejenerasyona tabi tutularak, tekrar tekrar kullanılabilirliği, çalışmaya özgün bir anlam katmakla birlikte, hammadde kontrolünü sağlarken, sürdürülebilirlik ilkesini oldukça desteklemektedir. Sürecin en büyük fark ayrımı olan YGMA prosesinin entegrasi ile elde edilen verimlerdeki olumlu fark su/atıksu arıtımındaki sıvı-katı faz ayırım aşamasına yeni bir soluk kazandırılmıştır.

Anahtar Kelimeler: demir elektrot, elektrokoagülasyon, Box-Behnken, demir oksit nanopartikül, adsorpsiyon, Freundlich izoterm, yüksek gradyanlı manyetik ayırıcı.

2024,160 sayfa

ABSTRACT

M.Sc. Thesis

BORON REMOVAL AND RECOVERY WITH IRON OXIDE PARTICLES AND ELECTROCOAGULATION PROCESS ASSISTED BY HIGH GRADIENT MAGNETIC SEPARATION PROCESS

Ahmet AKBURAK

**Süleyman Demirel University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Environmental Engineering**

Supervisor: Prof. Dr. Mehmet KILIÇ

Co-Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Murat SOLAK

The treatment of water containing boron is a very interesting area of research that has been the subject of several studies in recent years. This is due to the increasing harmful effects of boron traces in water streams on the environment and human health, as well as the global demand for boron in various industries, coinciding with the implementation of stricter water quality standards. Boron is used in a wide range of industrial processes and is referred to as the "salt of industry". There are more than 200 varieties of this element in nature, but only a small fraction of them are of commercial importance, which has led to the scenario that it should be operated in a sustainable cycle. It is well known that no element in nature is available in unlimited quantities. With the increase in demand, the principle of sustainability, which must be present at every stage of the developing production processes, has made the recovery of precious metals a necessity today due to the limited availability of raw materials. In the current framework, there is a need for new technologies required for this process, which are expected to be sustainable in themselves.

In this context, the electrocoagulation (EC) process using Fe (iron) electrodes and the adsorption process using iron oxide nanoparticles (IONP) were investigated separately for the treatment of boron wastewater. These systems were also subjected to magnetic separation for solid-liquid phase separation and a hybrid process was designed using a high gradient magnetic separator (HGMS). The effect of operating parameters such as pH, current density, electrolysis time on boron removal by EC process was investigated. The Box-Behnken statistical model was used in the optimization study. According to the results obtained, the optimum pH value was determined to be 10,94, the optimum electrolysis time was determined to be 60 min, and the optimum current density was determined to be 1,06 A/m² for wastewater with boron concentration of 1000 mg/L in the EK process using Fe-electrode. In the adsorption process, the optimum pH value at

which the boron removal was the highest was determined to be 11, the optimum reaction time was 120 minutes, and the optimum amount of IONP was determined to be 0,2 grams (603 mg/g). The adsorption process using IONPs, 0.-1.-2. order reaction kinetics and the structures of the reactions using Langmuir, Freundlich isotherm models were explained. The optimum values of the processes whose optimum values were determined, and the optimum values of the HGMS process developed for liquid-solid phase separation were determined separately. The optimum separation time was 180 minutes, optimum flow rate was 0,64 L/min, optimum current density was 1,3 A/m²-7600 G for EC+HGMS hybrid process, while the optimum separation time was 75 minutes, optimum flow rate was 0,64 L/min, optimum current density was 0,1 A/m²-700 G for adsorption with IONP+HGMS hybrid process. SEM, EDS analyses of the boron minerals recovered after hydrothermal mineralization method were carried out to determine the removal mechanisms of each process and to obtain recovery.

Under the optimized conditions, the R^2 (regression) value for boron removal in the EC process using Fe electrodes was determined to be 0,96. The fact that R^2 and R^2_{adj} values are close to 1 shows that the experimental results and statistical data are compatible and that the Box-Behnken statistical model plays an effective role in determining the process parameters. In the adsorption process using IONPs, the adsorption reactions can be explained by the first-order kinetic model and the Freundlich isotherm model.

The removal efficiencies of EC and IONP adsorption processes are very close to each other. While pH and electrolysis time are very effective parameters for EC, pH, reaction time and adsorbent amount are effective parameters for IONP adsorption. In the hybrid systems, although the flow rate is common for both processes, the current density applied to the system to generate the magnetic field is quite low for IONP adsorption+HGMS, while it is higher for EC+HGMS process. This can be explained by the high sensitivity of IONPs to the magnetic field.

In the light of the results obtained in the study, these systems, which are quite advanced in applicability and efficiency compared to conventional methods, are also open to development and new areas of use. While the phase separation of spinel ferrites formed as a result of the EC process with the help of a magnetic field is one of the most important originality stages, the regeneration and reusability of the IONPs used for the adsorption process adds a unique meaning to the study and supports the principle of sustainability while providing raw material control. The positive difference in the efficiencies obtained with the integration of the HGMS process, which is the biggest differential separation of the process, has given a new breath to the liquid-solid phase separation stage in water/wastewater treatment.

Key Words: iron electrode, electrocoagulation, Box-Behnken, iron oxide nanoparticles, adsorption, Freundlich isotherm, high gradient magnetic separator.

2024,160 pages

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam süresince kıymetli bilgi, birikim ve tecrübeleri ile bana yol gösteren ve her zaman her konuda desteklerini esirgemeyen değerli danışman hocam sayın Prof. Dr. Mehmet KILIÇ'a sonsuz teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

Değerli fikir ve görüşleriyle tezin olgunlaşmasını ve tüm aşamasını titizlikle takip eden, maddi ve manevi hiçbir desteğini esirgemeyen, en büyük ilham kaynağım, kıymetli hocam II. Danışmanım Dr. Öğr. Üyesi Murat SOLAK'a sonsuz teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

Yaşamım boyunca attığım her adımda ve aldığım tüm kararlarda arkamda duran, elini sırtımda tutan, desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen başta annem olmak üzere tüm aileme sonsuz şükranlarımı sunarım.

Ahmet AKBURAK
ISPARTA, 2024

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1. Borun α -bor yapısı	7
Şekil 2.2. Borun β -bor yapısı	7
Şekil 2.3. Bor yapıları	9
Şekil 2.4. Doğada bor mineralinin oluşumu	12
Şekil 2.5. Volkanizma kaynaklı bor oluşumu	14
Şekil 2.6. Dünyadaki önemli bor maden yatakları	24
Şekil 2.7. Borun pH'a göre sudaki formları	38
Şekil 2.8. Sulu çözeltilerdeki polimerik borat anyonlarının kimyasal yapıları ...	39
Şekil 2.9. Bor ile su kirlenmesinin kaynakları	40
Şekil 2.10. EK prosesinin şematik gösterimi	56
Şekil 2.11. Demir elektrotların kullanıldığı EK prosesinde bor giderimi	58
Şekil 3.1. Box-Behnken tasarımı geometrik görünümü	81
Şekil 3.2. EK prosesi deney düzeneği	85
Şekil 3.3. Adsorpsiyon deneyleri	86
Şekil 3.4. YGMA prosesi SOLİD tasarımı	88
Şekil 3.5. Tasarlanan manyetik ayırma kolonunun SOLİD görselleri	89
Şekil 3.6. EK+YGMA hibrit prosesi deney düzeneği	90
Şekil 3.7. DONP adsorpsiyon+YGMA hibrit prosesi deney düzeneği	91
Şekil 3.8. Hibrit prosesler sonrası oluşan çökeltiler	92
Şekil 4.1. EK prosesindeki tahmini ve gerçek değerlerin analizi	101
Şekil 4.2. EK prosesi ile bor giderimine pH/E.S.'nin etkisi	103
Şekil 4.3. EK prosesi ile bor giderimine E.S./A.Y.'nin etkisi	104
Şekil 4.4. EK prosesi ile bor giderimine pH/A.Y'nun etkisi	106
Şekil 4.5. pH'ın bor giderimine etkisi	110
Şekil 4.6. Adsorpsiyon süresinin bor giderim verimine etkisi	111
Şekil 4.7. Absorban miktarının bor giderim verimine etkisi	113
Şekil 4.8. 0.Derece kinetik model	114
Şekil 4.9. 1.Derece kinetik model	114
Şekil 4.10. 2.Derece kinetik model	115
Şekil 4.11. Langmuir İzotermi	116
Şekil 4.12. Freundlich İzotermi	118
Şekil 4.13. EK+YGMA prosesi ile bor gideriminde akım yoğunluğu/akış hızı etkisi	121
Şekil 4.14. EK+YGMA prosesi ile bor gideriminde akış hızı/süre etkisi	122
Şekil 4.15. DONP adsorpsiyon+YGMA prosesi ile bor gideriminde akım yoğunluğu/akış hızı etkisi	124
Şekil 4.16. DONP adsorpsiyon+YGMA prosesi ile bor gideriminde akış hızı/süre etkisi	125

Şekil 4.17. Proseslerde bor giderimine demir kolon ilavesinin karşılaştırılması	127
Şekil 4.18. Rejenerasyon deney sonuçları	129
Şekil 4.19. EK prosesi SEM, EDS analizleri	130
Şekil 4.20. DONP adsorpsiyon prosesi SEM, ESD analizleri	131
Şekil 4.21. EK+YGMA hibrit prosesi SEM,EDS analizleri	132
Şekil 4.22. DONP adsorpsiyon+YGMA hibrit prosesi SEM, EDS analizleri.....	133



ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 1.1. Tez çalışması kapsamı.....	3
Çizelge 2.1. Bor elementinin özellikleri	8
Çizelge 2.2. Bor elementinin kimyasal nitelikleri	10
Çizelge 2.3. Bor bakımından zengin ana akışların bor seviyeleri aralığı	14
Çizelge 2.4. Ticari öneme sahip bor mineraller	15
Çizelge 2.5. Kristal su içeren bor mineralleri	18
Çizelge 2.6. Bileşik boratlar (hidroksil ve/veya diğer tuzlar ile).....	19
Çizelge 2.7. Borik asit	19
Çizelge 2.8. Susuz boratlar	19
Çizelge 2.9. Borofluoritler	20
Çizelge 2.10. Borosilikat mineralleri.....	20
Çizelge 2.11. Turmalin grubu mineraller.....	20
Çizelge 2.12. Dünya bor rezervleri	21
Çizelge 2.13. Türkiye bor rezervleri.....	23
Çizelge 2.14. Türkiye'nin ham ve rafine bor üretim kapasitesi	27
Çizelge 2.15. Besinlerin bor içerikleri	46
Çizelge 2.16. Çeşitli bölgelerde içme suyunda ve endüstriyel atıksularda izin verilen düzenlenmiş bor seviyesi	48
Çizelge 2.17. Farklı adsorbanlar ile yapılmış bor giderim çalışmaları.....	68
Çizelge 3.1. Deneysel tasarım matrisi değişkenlerinin kodlanmış ve gerçek değerleri	82
Çizelge 4.1. EK prosesi deney sonuçları.....	96
Çizelge 4.2. EK prosesi ile bor gideriminin istatistiksel model sonuçları	97
Çizelge 4.3. EK prosesi ile bor gideriminin ANOVA sonuçları	98
Çizelge 4.4. EK prosesine ait anlamlı değerler	100
Çizelge 4.5. DONP adsorpsiyon prosesi pH optimizasyon sonuçları.....	109
Çizelge 4.6. DONP adsorpsiyon prosesi süre optimizasyon deneyleri.....	111
Çizelge 4.7. DONP adsorpsiyon adsorbent miktarı optimizasyon deneyleri.....	112
Çizelge 4.8. DONP adsorpsiyon prosesi reaksiyon kinetik modelleri	113
Çizelge 4.9. DONP adsorpsiyon prosesi izoterm modelleri	115
Çizelge 4.10. EK+YGMA prosesi akım/akış hızı optimizasyon deneyleri	120
Çizelge 4.11. EK+YGMA prosesi akış hızı/süre optimizasyon deneyleri	121
Çizelge 4.12. DONP+YGMA prosesi akım/akış hızı optimizasyon deneyleri.....	123
Çizelge 4.13. DONP+YGMA prosesi akış hızı/süre optimizasyon deneyleri.....	124
Çizelge 4.14. Proseslerin karşılaştırması.....	126

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

A	Amper
A.Y.	Akım Yoğunluğu
Al	Alüminyum
B	Bor
BDH	Boraks Dekahidrat
BPH	Boraks Pentahidrat
cm	Santimetre
DC	Doğru Akım
dk	Dakika
Fe	Demir
g	Gram
G	Gauss
L	Litre
M	Molar
m	metre
mg	Miligram
mm	Milimetre
mt	Metrik Ton
mL	Mililitre
mV	Milivolt
N	Normal
nm	Nanometre
SB	Susuz Boraks
SPB	Sodyum Perborat
t	Zaman
V	Volt

1. GİRİŞ

1.1. Motivasyon ve Amaç

Doğal bor döngüsü, insanların yoğun faaliyetleri tarafından etkilenene kadar 1 milyon yıldan fazla süredir sabit bir durumdaydı. Yüzey sularında antropojenik bor emisyonu 2002'de 0,44 Tg-B/yıl iken, 2016 yılında bu değer 0,65 Tg-B/yıl'a yükseldiği ve nehirlerden denize taşınan toplam akışın %80'ine sebep olduğu tahmin edilmektedir (Butcher vd., 1992). Yüzey sularında böylesine büyük bor artışı büyük çevresel tehditler oluşturmaktadır. Bor temel bir mikrobelerin olmasına karşın, aşırı bor alımı yaşam için toksiktir ve üreme sisteminde kronik hasara neden olmaktadır; bu nedenle, Dünya Sağlık Örgütü (WHO) içme suyunda 2,4 mg-B/L'lik bir sınır değeri belirlemiştir. Birçok ülke tarafından bu sınır değeri, daha katı standartlar uygulanmaktadır. Deniz suyundaki ortalama bor seviyesinin 4,5 mg-B/L olduğu göz önüne alındığında, tuzdan arındırılmış sulardan borun uzaklaştırılması için büyük çabalar sarf edilmiştir (Güler vd., 2015). Bitkiler bor maruziyetine karşı hassastır. Ekonomik getirisi olan bazı tarım ürünleri, bor seviyesi 1,0 mg-B/L'den yüksek olan sulama suyunu tolere edememekte, bu da büyüme hızında ve mahsul üretiminde azalmaya yol açmaktadır. Bu nedenle, özellikle Asya'daki birçok bölge, antropojenik bor emisyonunu en aza indirmek için atıksulardaki maksimum bor seviyesini sınırlandırmışlardır.

Borun farklı su akışlarından uzaklaştırılması için verimli ve uygun maliyetli malzemelerin ve sağlam sistemlerin geliştirilmesi arayışı şu anda küresel olarak büyük ilgi görmektedir. Bunun nedeni, mevcut bor giderme teknolojilerinin, içme suyu ve atıksu deşarjında yeni uygulanan standart bor değerleri tarafından zorlanmasıdır. Dünya Sağlık Örgütü (WHO) tarafından 0,5 mg/L'lik bir değeri belirlenen değerin yakalanmasındaki zorluk sebebiyle, yakın zamanda içme suyu için 2,4 mg/L olarak revize edilmiştir (WHO, 2008). Oysa dünya çapında bir dizi ülke tarafından atıksu deşarjı >4,0 mg/L bor için belirlenmiş durumdadır (Chong vd., 2009). Bu nedenle, çeşitli eyaletler ve bölgesel düzenleyici kurumlar, içme

suyundaki bor içeriği ve atıksudaki bor deşarj sınırları için kendi standartlarını belirlemeyi seçmiştir.

Bor, borik asit, boratlar ve borosilikatlar gibi bileşiklerde oksijen ve diğer elementlerle birlikte çeşitli formlarda ortamda dağılmış halde bulunabilen doğal olarak oluşan bir elementtir. Özellikle bor bileşikleri, tortul kayaçlar, şeyl, kömür ve borun bozunma ve antropojenik faaliyetlerle çevreye yayıldığı topraklar dahil olmak üzere çeşitli katı formlarda yaygın olarak bulunmaktadır. Bor bileşikleri ayrıca deniz suyunda 4 ila 6 mg/L arasında değişen konsantrasyonlarda çeşitli çözünür formlarda doğal olarak bulunmaktadır. Bor, esas olarak Türkiye, Rusya, Arjantin, Çin, Şili ve Peru dahil olmak üzere dünyanın çeşitli yerlerinde bulunan bor madenlerinden elde edilmekte olup, 2011 yılında Türkiye 2,100,000 mt ile üreticiler listesinin başında gelmektedir (Nasef vd., 2014).

Borun su ve atıksulardan uzaklaştırılması için kolay bir yöntem bulunmamaktadır. Ortamdaki bor konsantrasyonuna göre bir veya birden fazla yöntem uygulanabilmektedir. Bor giderimi için çalışılan ana prosesler şunlardır: (1) çökeltme-pıhtılaşma, (2) ters ozmoz, (3) elektrokoagülasyon, (4) solvent ekstraksiyonu, (5) membran filtrasyonu ve (6) adsorpsiyon, (H. Liu vd., 2009). Bunların arasında, yüksek pH seçiciliği, zayıf fiziksel bütünlük veya pahalı hammaddeler gibi yetersiz teknik koşullar nedeniyle bazı yöntemler büyük ölçekli atıksu arıtımına doğrudan uygulanmamıştır (J. Y. Lin vd., 2021; Widhiastuti vd., 2018).

Yapılan bu çalışmada, elektrokoagülasyon prosesi ve manyetik iyonların kullanıldığı adsorpsiyon prosesi ayrı ayrı çalışılmış ve yüksek gradyanlı manyetik ayırıcı ile hibrit sistemleri oluşturularak bor giderim etkinlikleri incelenmiştir. Son aşama olarakta hidrotermal mineralizasyon yöntemi ile çözeltilerden bor geri kazanımı amaçlanmıştır. Bu amaca yönelik olarak, katı numunelerin SEM, EDS analizleri gerçekleştirilerek, yapısal özellikleri incelenmiştir.

1.2.Kapsam

Tez çalışması kapsamı Çizelge 1.1.'de verilmiştir.

Çizelge 1.1. Tez çalışması kapsamı

No.	Yürütülen Çalışmalar	Amaç	Kapsam
1	Elektrokoagülasyon Prosesi ile Bor Giderimi Çalışmaları	Fe elektrotlarının kullanıldığı EK prosesi ile bor giderim etkinliğinin belirlenmesi	- Bor gideriminin etkinliğini belirlemek için EK işleminde Box-Behnken istatistiksel yaklaşımı kullanılması - Box-Behnken istatistiksel metoduna, EK proses çalışma parametrelerini içeren deney seti oluşturulması - Deney düzeneğine uygun olarak bir EK proses reaktörü ve Fe elektrotları kullanılarak sentetik olarak üretilen bor çözeltilerinden borun uzaklaştırılmasının verimliliğinin tahmin edilmesi - Bor giderme verimini (%) Box-Behnken istatistik modelinde çözümlmek ve analiz yapmak - Deneysel çalışma verilerini kullanarak verimi hesaplamak, verileri istatistiksel modele koymak ve üzerinde analiz yapmak - EK prosesi için verimli sonuçları Box-Behnken istatistiksel yaklaşımı kullanılarak üretilen arıtma çamurunun (bor çamuru) kapsamlı bir incelemesini yapılması
2	DONP (Fe₂O₃) İyon Adsorpsiyonu ile Bor Giderimi Çalışmaları	DONP (Fe ₂ O ₃) iyonunun kullanıldığı adsorpsiyon prosesi ile bor giderim etkinliğinin belirlenmesi	- DONP (Fe₂O₃) iyonunun kullanıldığı adsorpsiyon prosesi ile bor giderimini etkileyen parametrelerinin belirlenmesi - DONP (Fe₂O₃) iyonunun kullanıldığı adsorpsiyon prosesi ile bor gideriminin reaksiyon kinetiğinin belirlenmesi - DONP (Fe₂O₃) iyonunun kullanıldığı adsorpsiyon prosesi ile bor gideriminin izotermelerinin belirlenmesi - DONP (Fe₂O₃) iyonunun kullanıldığı adsorpsiyon prosesi ile optimize edilen koşullarda elde edilen arıtma çamurunun (bor çamuru) kapsamlı incelenmesinin yapılması
3	Elektrokoagülasyon ve Yüksek Gradyanlı Manyetik Ayırma Hibrit Prosesleri ile Bor Giderimi Çalışmaları	Fe elektrodunun kullanıldığı EK prosesinin optimize edilen şartlarında elde edilen atıksuyun, yüksek gradyanlı manyetik ayırma prosesi (YGMA) ile entegre edilmesi ile bor giderim etkinliğinin belirlenmesi	- EK prosesinin optimize edilen şartlarında elde edilen atıksuyun, yüksek gradyanlı manyetik ayırma prosesi (YGMA) ile bor giderimini etkileyen akım yoğunluğu/manyetik alan, akış hızı, süre parametrelerinin belirlenmesi - Bor giderim verimlerinin (%) çözümlenmesi - EK prosesi + yüksek gradyanlı manyetik ayırma prosesi (YGMA) sonucu oluşan arıtma çamurlarının (bor çamuru) kapsamlı incelenmesinin yapılması
4	DONP (Fe₂O₃) İyon Adsorpsiyonu ve Yüksek Gradyanlı Manyetik Ayırma Hibrit Prosesleri ile Bor Giderimi Çalışmaları	DONP (Fe ₂ O ₃) iyonunun kullanıldığı adsorpsiyon prosesinin optimize edilen şartlarında elde edilen atıksuyun yüksek gradyanlı manyetik arıtma prosesi (YGMA) ile entegre edilmesi ile bor giderim etkinliğinin belirlenmesi	- DONP (Fe₂O₃) iyonunun kullanıldığı adsorpsiyon prosesinin optimize edilen şartlarında elde edilen atıksuyun yüksek gradyanlı manyetik arıtma prosesi (YGMA) ile bor giderimini etkileyen akım yoğunluğu/manyetik alan, akış hızı, süre parametrelerinin belirlenmesi - Bor giderim verimlerinin (%) çözümlenmesi - DONP (Fe₂O₃) iyonunun kullanıldığı adsorpsiyon prosesinin optimize edilen şartlarında elde edilen atıksuyun yüksek gradyanlı manyetik ayırma prosesi (YGMA) sonucu oluşan arıtma çamurlarının (bor çamuru) kapsamlı incelenmesinin yapılması
5	Proseslerde Elde Edilen Çamurlardaki Borun Geri Kazanımı için Hidrotermal Mineralizasyon Çalışmaları	Hidrotermal mineralizasyon metodu ile proseslerde en yüksek verimle elde edilen çamurlardaki borun geri kazanılması çalışmasının yürütülmesi	Hidrotermal mineralizasyon metodu ile çeşitli aşamalar ile borun geri kazanılması ve detaylı analizinin yapılması

2.KAYNAK ÖZETLERİ

2.1.Bor

"Bor" terimi, Arapça "burag/baurach" kelimesi ile Farsça "burah" kelimesinden türetilmiştir. Tarih boyunca birçok toplum tarafından ekonomik bir pazar oluşturmak için kullanılmıştır. Yaklaşık 4000 yıl önce Babilliler tarihte ilk kez Uzakdoğu'dan bor ithal etmişlerdir. Bunu çömlek sırlama ve altın işletmeciliği gibi alanlarda kullanmışlardır. Sümerler ve Etililer, akışkanlığı arttırdığı için bunu altın işlemede kullanmışlardır. Antiseptik özelliğinden dolayı eski Mısırlıların bu minerali mumyalama ve iyileştirme işlemlerinde kullandıkları bilinmektedir. Metal oyma tekniklerinde de bor madenciliğinden yararlanmışlardır. Borun eski Yunanlılar ve Romalılar tarafından temizlik maddesi olarak ve cam yapımında kullanıldığı düşünülmektedir. M.Ö. 300 yıllarında Çinliler glazürlerin yapımında bu maddeyi kullanmışlardır. Bor, Arap doktorlar tarafından M.S. 875 yılında tıbbi üretimde kullanılmıştır. Eski uygarlıklarda kullanılan borun büyük bir kısmı alkali göllerden çıkarılarak ticari olarak satılmaktaydı. Ancak bor mineralinin kullanımına ilişkin ilk belgelenen bilgiler, M.S. 762'de Mekke, Medine ve Bağdat çevresindeki Arap topluluklarında mevcut olduğunu belirtmektedir. Bu günden kısa bir süre sonra Çin'de bor madeni faaliyetleri görülmektedir. Tibet'in, Avrupa ile ticari bağları büyüdükçe, 13. Yüzyılda Avrupa ilk kez bor madeniyle tanışmış ve bu, modern bor endüstrisinin başlangıcı olmuştur (Giray, 2010). 15. yüzyılda Venedik, 17. yüzyılda Hollanda ve 18. yüzyılda İtalya, Toskana Bölgesi'nde sıcak su akıntıları nedeniyle doğal bor madenini keşfettikten sonra bir yüzyıl boyunca dünya bor ticaretine hakim olmuştur. Bor yatakları 19. yüzyılın sonlarına doğru dünyanın her yerinde bulunmaya başlamıştır. Humphry Davy ve Gay Lussac, 1808 yılında bor elementini tanımlamışlar ve Jaques Thenard borik asidi elektrolize ederek %50 saf bor üretmeyi başarmıştır. İlk kez %99 saf kristal bor, 1909 yılında elde edilmiştir. Endüstriyel anlamda bor madenciliği ise 1852 civarında Şili'de başlamıştır. Nevada, Kaliforniya, Caliko Mountain ve Kramer bölgelerinde maden rezervlerinin keşfedilmesi ve geliştirilmesi sayesinde Amerika Birleşik Devletleri

o dönemde dünyada bor ihtiyacını karşılayan ilk ülke olmuştur. Bor mineraline yönelik ihtiyaçlar arttıkça ülkeler artık yeni hammadde kaynakları arar konuma gelmişlerdir. Arjantin, Çin ve Türkiye, şu anda mevcut olan küresel bor pazarının gelişimine aktif olarak katkıda bulunan ülkelerdir (Buluttekin, 2008).

Anadolu'da bor cevherinin ilk keşfinin Romalılar tarafından yapıldığı düşünülmektedir. Öte yandan ticari değeri olan bor madeni, Balıkesir'in Susurluk ilçesine bağlı Sultançayır mevkiinde ilk kez keşfedilmiştir. Ülkemizde ilk ekonomik faaliyetin 1861 yılında, 1865 yılında yayımlanan "Maadin Nizamnamesi" ile bir Fransız kuruluşu olan "Demasures Şirketi"ne işletme ruhsatı verilmesiyle başladığı bilinmektedir. Bu şirketin kurulmasının ardından İtalyan-İngiliz ortaklığındaki "Cove-Hansun Şirketi" işletmenin kontrolünü devralmıştır ve Türkiye'deki faaliyetlerine devam etmiştir. 1899 yılında kurulan Amerikan şirketi "US Borax Consolidated Incorporated Company" (US Borax), aynı yıl Desmaures Şirketine ait maden sahalarını da satın almıştır. Daha sonra daha geniş bir bölgede madencilik faaliyetlerine girerek şirketin adını "Türk Boraks A.Ş." olarak değiştirmiştir. Faaliyetlerine bu isimle devam eden Türk Borax Şirketi hisselerinin %94'ü ABD'li hissedarlara, onu %4'ü İngiliz hissedarlara ve %2'si Türk hissedarlara aitti. Etibank ve Maden Teknik Arama Enstitüsü (MTA) adlı iki kurum 1935'te artan arama faaliyetleri ardından, Türkiye'nin Bigadiç, Mustafa Kemal Paşa ve Emet'te 1950'li yıllarda bor madeni kaynakları keşfedilmiştir. 2. Dünya Savaşı ardından Türk Devleti ilk olarak 1958 yılında Etibank'a Emet bor madeni kaynaklarını yönetme yetkisi vermiş, Türkiye'nin önemli bor madeni rezervlerine sahip olduğunun keşfedilmesinin ardından devlet bor madeni endüstrisine dahil olmuştur. US Borax, sonraki yıllarda Kırka Bölgesi'nin tıncal maden rezervlerinde özel madencilerden satın almaya başlamış, Türkiye'de bor pazarında tekel oluşturmuş ve haksız rekabete neden olmuştur. 1978 yılına kadar bor madenlerinin idaresi hem yerli hem de yabancı ticari işletmelerin sorumluluğundaydı. Ancak 1983 yılında yasanın yürürlüğe girmesiyle Etibank tarafındaki bor madenlerinin mülkiyetini devlet üstlenmiştir (Buluttekin, 2008).

2.1.1.Borun yapısı ve özellikleri

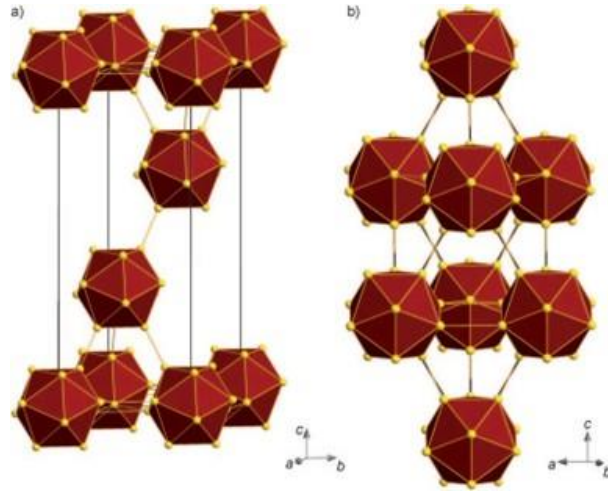
Periyodik tablonun grup 3 A'daki ilk elementi bordur ve kimyasal sembolü "B" olarak ifade edilir. Çizelge 2.1.'de gösterilen fiziksel özelliklere sahiptir. Periyodik tablonun 3A grubundaki en büyük iyonlaşma enerjisine ve en küçük yapıya sahip olduğu için gruptaki tek metalik olmayan elementtir (Kılınç vd., 2017).

Borun, değerlik kabuğunu tamamlamasının basit bir yolu olmadığı için 3A grubundaki diğer elementlerden farklıdır. Bor elementi sadece üç değerlik elektronuna sahiptir ve bu durum “elektron eksikliği” şeklinde adlandırılır, çünkü üç tekli bağ yapısı bor atomunu değerlik kabuğunda sadece altı elektronla bırakmaktadır (tam bir değerlik kabuğu için gereken sekiz elektronun aksine). Bu eksikliği telafi etmek için hidrojen atomlarını kullanmaktadır. Bunlara “üç merkezli bağlar” denir çünkü üç çekirdeğe yayılırlar, fakat yalnızca tek bir çift elektron içermektedirler (Brady vd., 1978).

Borun doğada sadece iki kararlı izotopu mevcuttur. Bunların atomik kütlesi 10 ve 11'dir ve kabaca 20:80 oranında meydana gelmektedirler, bu da ortalama 10,81 g/mol atom kütlesine denk gelmektedir (Power vd., 1997). Bazı durumlarda bu gerçek, su kaynaklarını bor izotop oranlarına göre belirlemek için kullanılabilir; yani, farklı su kaynakları her zaman biraz farklı izotop oranlarına sahiptir ve bu sular karıştığında, elde edilen izotop oranı orantılı olarak iki orijinal oran arasında olacaktır (Davidson vd., 1993; Polat vd., 2004).

Bor, doğada hemen hemen üç değerlikli (+3) oksidasyon formundadır. Ancak periyodik tablodaki eşlik eden alüminyumdan farklı olarak, her zaman oksijene bağlı olarak bulunmaktadır ve doğada üç değerlikli bir katyon olarak bulunmamaktadır (Holleman vd., 2001). Ayrıca, küçük boyutu ve güçlü iyonlaşma potansiyeli nedeniyle bor, alüminyumdan farklı olarak yalnızca kovalent bağlar oluşturabilir (Brady vd., 1978).

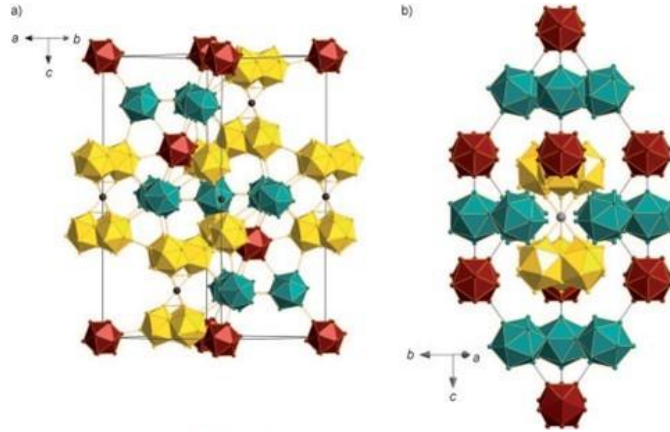
Bor, beyaz bir kaya görünümündedir ve önemli ölçüde hafif, güçlü ve ısıya dayanıklıdır. Borun şekilsiz toz formu koyu kahverengidir, son derece kırılğan, sert yapılı monoklinik kristal halinde sarımsı kahverengi bir görünüme sahiptir. Elmaştan sonra doğada bulunan en elektropozitif ve en sert elementtir.



a)hegzagonal yapı b)rombohedral yapı

Şekil 2.1. Borun α -bor yapısı (Albert vd., 2009)

Doğada altı kristal polimorf ve bir amorf allotropik bor formu mevcuttur. En büyük araştırmaya sahip kristal polimorflar beta ve alfa- rombohedral formlardır. 1200 °C'nin üzerinde alfa- rombohedral yapı bozulur ve 1500 °C civarında beta- rombohedral form ortaya çıkmaktadır. Yaklaşık 1000 °C'nin üzerinde, amorf form rombohedral bir forma dönüşmektedir. Erime noktası üzerinde ısıtıldığında ve yeniden kristalize edildiğinde, tüm saf bor formları beta-rombohedral bir forma dönüşebilmektedir (DPT, 2016).



a)hegzagonal yapı b)rombohedral yapı

Şekil 2.2. Borun β -bor yapısı (Albert vd., 2009)

Çizelge 2.1. Bor elementinin özellikleri

Atom numarası	5
Elektron konfüğürasyonu	1s ² 2s ² 2p ¹
Atom ağırlığı	10,811±0,005 veya 0,007
Atom yarıçapı	0,98
Yoğunluk, kg/m³	2,46
Molar hacim, cm³	4,39
Ergime noktası, °C	2190±20
Kaynama noktası, °C	3660
Isıl genleşme katsayısı (25-1050 °C arası, 1 °C için)	5x10 ⁻⁶ – 7x10 ⁻⁶
Knoop sertliği, HK	2100-2580
Mohs sertliği (elmas-15)	11
Vickers sertliği, HV	5000
Fiziksel durumu	Katı
Kristal yapı	Hekzagonal
Spesifik ısı kapasitesi, mJ/gK	1,02

Bor elementi çok yüksek bir erime noktasına ve buna bağlı olarak yüksek bir kaynama sıcaklığına sahiptir. Bu özellikler elementin polimerik işlemlerde bor lifleri olarak kullanılmasını sağlamaktadır. Yüksek çekme ve eğilme dayanımlı bor lifleri üretilmektedir. Borun elektriksel iletkenliği yüksek oda sıcaklıklarında yüksek, normal oda sıcaklığında düşüktür. Mat, metalik bir parlaklığa sahiptir (Kochkodan vd., 2015a).

Element olarak bor ilk kez 1808'de elde edilmiş ve karbona benzer şekilde, borun makromoleküllerle çift bağ oluşturma eğilimi vardır.

Bor elementinin şekli ve partikül büyüklüğü kimyasal özelliklerini belirlemektedir. Bor trioksit veya bor tribromürün buhar fazında hidrojenle indirgenmesiyle yüksek saf bor üretilmektedir. Öte yandan, ısıtma işlemi

sırasında trioksit tuzunun ısıtılması ve buna magnezyum tozu eklenerek amorf bor elde edilebilmektedir. Bu prosedür kullanılarak % 99,99 saf bor üretilebilmektedir. Kristalin bor sert, kırılğan ve siyah iken, amorf bor siyah veya kahverengi renkli bir görünümündedir (Kabay vd., 2010). Kristalin bor kolayca reaksiyona girmezken, mikron büyüklüğündeki amorf bor kolayca ve ara sıra şiddetli reaksiyona girme eğilimindedir (DPT, 2001).



a)bor

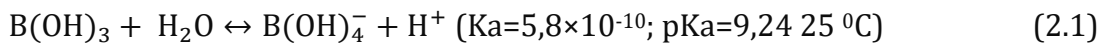


b)kolemanit

Şekil 2.3. Bor yapıları

Küçük boyutu ve güçlü iyon potansiyeli nedeniyle bor, onu diğer metallerden ayıran farklı özelliklere sahiptir. Diğer atomlarla sadece kovalent bağlar kurmaktadır. Bor elektron içermediğinden, genellikle florür ve oksijen gibi elektronegatifliği yüksek elementlerle üç veya dört kovalent bağlantı oluşturmaktadır. Bu nedenle bor doğada borosilikat kristalleri, borik asit ve borat tuzları olarak bulunabilmektedir (Parks vd., 2005).

Her bor tuzu elektron alıcı durumundadır. Bu nedenle sulu çözeltilerde H_3BO_3 (veya $B(OH)_3$) olarak da bilinen borik asit zayıf Lewis asidi davranışı sergilemektedir (Power vd., 1997). Protonları sudaki hidroksit iyonlarından çözeltiye aktarılmaktadır. Denge denklemi aşağıdaki gibidir:



pH'in rollerinden biri borik asidin ayrışmasıdır. pH değerleri 9,24'ün üzerinde olan çözeltilerde, $B(OH)_4^-$ anyonu daha yaygındır, yüksüz türler ise 9,24'ün altındaki pH değerlerinde daha yaygın olarak bulunmaktadır. Borik asidin sudaki çözünürlüğü sıcaklıkla yakından ilişkilendirilmektedir. (5,75 g H_3BO_3 /100 g H_2O 25 °C) (Waggott, 1969). 0,02 M (216 mg-B/L) değerden düşük çözeltilerde,

solüsyon yapısında $B(OH)_3$ ve $B(OH)_4^-$ formunda bulunmaktadır. Doğada nadiren görülen, halka yapısına sahip bileşikler yüksek sıcaklıklarda ortaya çıkmaktadır. Bor elementinin kimyasal nitelikleri Çizelge 2.2'de (Power vd., 1997) görülmektedir.

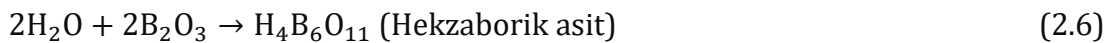
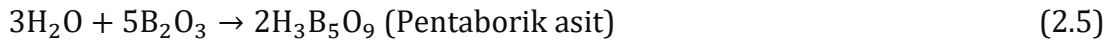
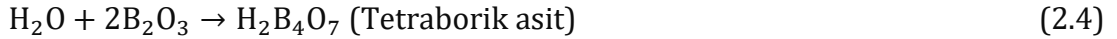
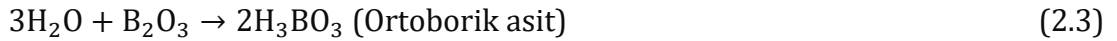
Çizelge 2.2. Bor elementinin kimyasal nitelikleri

Elektrokimyasal eşdeğer, g/amp-hr	0,1344
Elektronegative, pauling	2,04
Füzyon ısısı, kJ/mol	50,2
Valans elektron potansiyeli, -eV	190

2.1.2. Borik asit

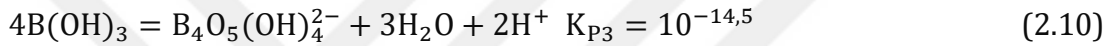
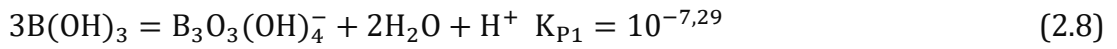
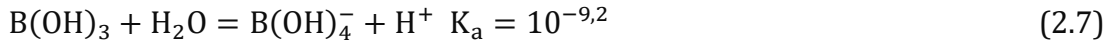
Holleman ve Wiberg'e (2001) göre bor, doğada mineral borosilikat, borik asit veya borat (yani borik asidin tuzu) olarak bulunabilmektedir. Doğada, borik asit tipik olarak kaplıcalarda bulunabilmektedir. Parlak, beyaz bir şekle sahip yapılar halinde kristalleşmektedir. Su buharı ile taşınabilir ve sıcak suda yüksek çözünürlüğe sahiptir. $1,46 \text{ g/cm}^3$ özgül ağırlığıdır. Isındıkça su kaybeder ve başlangıçta metabolik asit daha sonra da bortrioksit oluşturmaktadır.

Borik asit tuzları karmaşık bir yapıya sahiptir ve sulu ortamda BO_3^{3-} anyonu olarak bulunmamaktadır. Triborat iyonları, sulu bir ortamdaki borik asit konsantrasyonu yaklaşık $0,02 \text{ M}$ 'den fazla olduğunda üretilmektedir (Parks vd., 2005).



Borik asit zayıf bir asittir ve iyonizasyon sabitleri: $K_1: 6,1,10^{-10}$, $K_2: 2,10^{-13}$, $K_3: 2,10^{-14}$ 'dür.

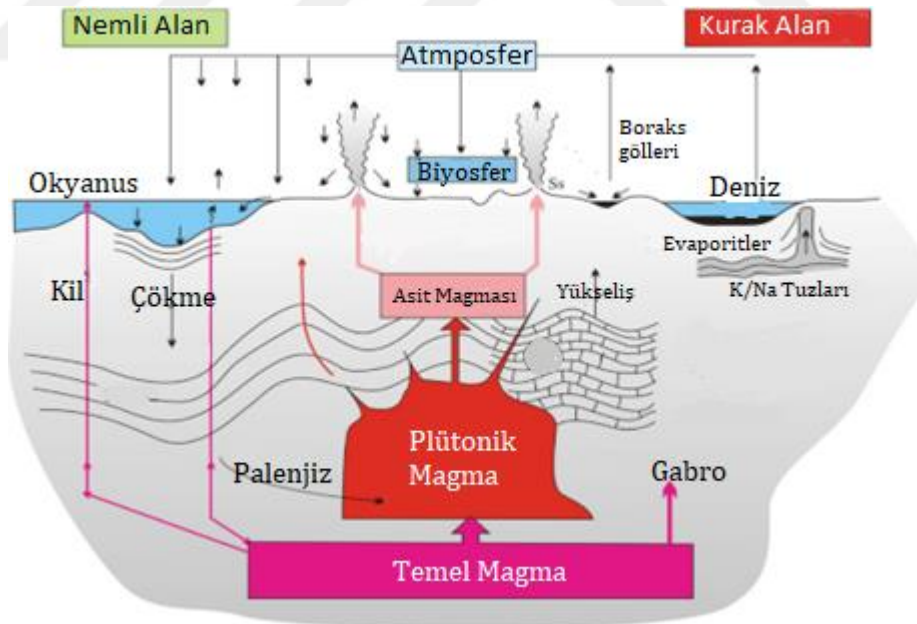
Waggott'a (1969) göre, 0,02 M'nin (B olarak 216 mg/L) altındaki konsantrasyonlarda bulunan tek mononükleer tür, $B(OH)_4^-$ ve $B(OH)_3^-$ 'dür. Borik asit ($B(OH)_3$), pKa değeri 9,2 olan zayıf bir asittir (Denk. 2.7) ve alkali ortamda baskın olan form $B(OH)_4^-$ 'tür. Literatürdeki çalışmalara göre poliborat üretiminin başlangıç konsantrasyonu 220 mg-B/L'dir (borik asit olarak 20 mm) (Tang vd., 2017). Poliboratların denge sabitlerine dayanarak (Denk. 2.8-2.11) (Anderson vd., 1994), 0,01 M'de sadece mononükleer türler bulunurken, pH (6-11) arttıkça poliboratların hakimiyeti artmaktadır.



2.1.3. Doğada bor mineralinin oluşumu

Bor mineralleri, belirli bölgelerde yüksek derişimlerde bulunabilmektedir. Şekil 2.4.'de görüldüğü gibi bor yataklarının oluşumu: demir oksit ve silikat girişlerine bağlı skarn grupları; deniz evaporit çökellerinde gelişen magnezyum oksit grubu; playa-göl çökellerine bağlı sodyum ve kalsiyum bor hidratları ve volkanik patlama aktiviteleri, olarak kategorize edilebilmektedir. Volkanik boyutlu playa-göl çökellerinde ekonomik olarak uygun bor birikintilerinin oluşması için şu koşulların karşılanması gerekmektedir: volkanizmaya yakın kaplıcalar, kurak veya yarı kurak iklim koşulları, playa-gölde yoğunlaşma, andezitik kökenli riyolitik volkanikler, havzaya doğrudan kül veya graben fayları boyunca hidrotermal çözelti taşınması ve göl suyunun pH aralığı 8,5 ile 12 arasında olması. Borat birikintilerinin sık volkanik aktiviteden oluştuğu playa gölleri çevresinde, piroklastik kayaçların sıklıkla asitliği bazdan değişen kalkalsen tortuları ile değiştiği görülmektedir. Tüm bor havzalarında volkanik kayaçlar bulunmaktadır, bu da volkanizmanın bozon oluşumu için bir ön koşul olduğunu, ara ve asidik volkanik kayaçların bor üretimi için gerekli olduğunu göstermektedir. Öte

yandan, bor havzalarında bulunan tortuların çoğunda volkanik kayalardan kaynaklanan yapılar mevcuttur. Birbirlerinden biraz farklı olsalar da borat katmanlarını oluşturan playa göllerindeki tortuların litolojisi tipik olarak kireçtaşları, marn, tuf, kumtaşı, çakıltaşı ve tüften oluşmaktadır. Kireçtaşları ve kilaşları, borat birikintilerinin geliştiği seviyelerin üst ve alt kısımlarını sınırlandırmaktadır. Borat içeren havzalar, çökeltilerinde hem dikey hem de yatay fasiyes varyasyonları sergileyen farklı döngüsellik sergilemektedirler. Playa göllerinin yakınında, bor birikintileriyle sonuçlanan yüksek bir volkanik aktivite sıklığı mevcuttur. Doğada tipik olarak kireç alkali olan ve asitliği bazdan değişebilen piroklastik kayaçlara, tortularla art arda meydana gelen volkanikler gibi sıklıkla rastlanmaktadır. Tüm borat lokasyonlarında volkanik kayaçlar bulunmaktadır, bu da boratın sentezi için volkanizmanın gerekli olduğunu ve bor üretimi için ara ve asidik volkanik kayaçların gerekli olduğunu göstermektedir. Ancak bor havzalarındaki çökeltilerin oldukça büyük bir kısmının volkanik kayalardan türetilen yapılara sahip olmasına bakarak bu kavram lehine kanıtları değerlendirmek mümkündür (Helvacı, 2017; Kistler vd., 1994).



Şekil 2.4. Doğada bor mineralinin oluşumu (Helvacı, 2017)

Argust vd. (1998) belirttiği üzere, okyanustaki ortalama bor miktarı 4,6 mg/L'dir, ancak Baltık Denizi'nde 0,52 mg/L'den Akdeniz'de 9,57 mg/L'ye kadar büyük farklılıklar gösterebilmektedir. Ek olarak, bu borun bir kısmı bozulabilir ve

atmosfere geçebilir durumdadır. Atmosferdeki borun %65-85'inin denizlerden kaynaklandığı düşünülmektedir (Anderson vd., 1994). Bor içeren kayalar tipik olarak geçmişte volkanizmanın meydana geldiği bölgelerde bulunduğundan, bor atmosfere jeotermal kanallar ve volkanlar yoluyla ulaşabilmektedir (Coughlin, 1998). Atmosferdeki bu bor, yağmur suyuna karışmakta ve sonunda bir içme suyu kaynağına karışabilmektedir. Bunlar, borun doğal olarak dünyanın içme suyu kaynaklarına dahil edilmesini sağlayan mekanizmalardan sadece birkaçıdır.

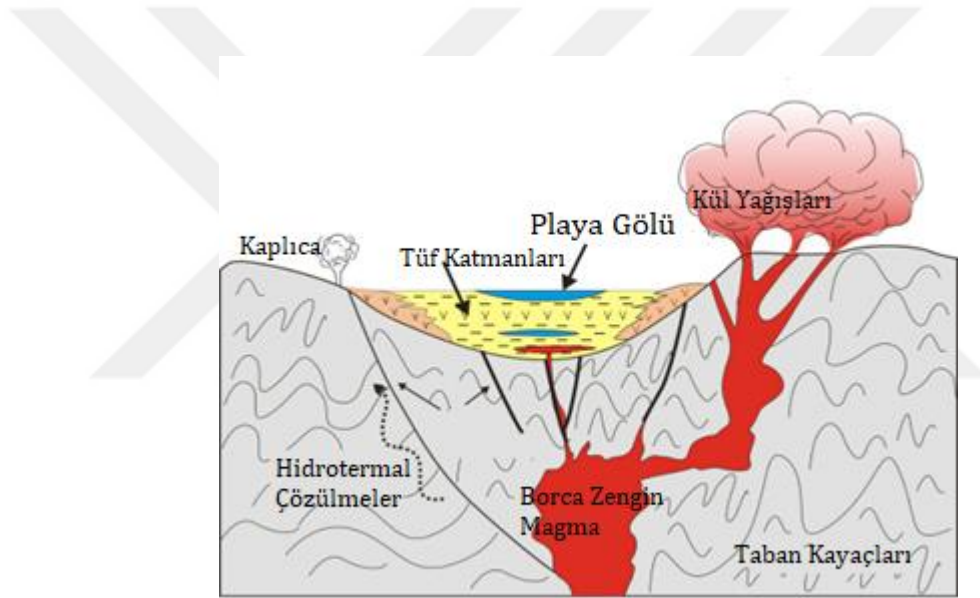
Çeşitli çalışmalar (Boyd vd., 1972; Carriker vd., 1978; Jahiruddin vd., 1998), bor konsantrasyonunun deniz suyuna yakınlık ile arttığını göstermektedir. Bunun nedeni, atmosferde borat aerosollerini oluşturmak için deniz suyundan borik asit neminin birlikte buharlaşmasıdır ve ardından bunların yağmur suyunda yoğunlaşmasıdır.

Jahiruddin (1998) ve diğerleri tarafından yapılan bir çalışmada, İskoçya'daki yüzey sularındaki çözünür bor konsantrasyonu ile aynı su kütlelerindeki tortu bor konsantrasyonları arasında belirgin bir ilişki olmadığını göstermektedir. Bu sonuçların, yüzey sularında çözünür borun esas olarak mineral kaynaklarından kaynaklanmadığını gösterdiği öne sürülmektedir.

2.1.4. Antropojenik bor emisyonu

2016 yılında 2,3 Tg-B/yıl olmak üzere, endüstriyel uygulama için yer kabuğundan gelen girdi akışının %90'ından fazlasına insanlar katkıda bulunmuştur. Başlıca antropojenik kaynakların en büyüğü bor madenciliğidir (0,7-1,5 Tg-B/yıl), ardından gaz ve petrol üretimi (0,75 Tg-B/yıl) ve kömür madenciliği (0,4 Tg-B/yıl) gelmektedir. Şehirlerde veya çöplüklerde borun yılda 0,7 Tg-B'ye kadar tutulmuş olmasına rağmen, her yıl 0,8 Tg-B'nin nehirlere salındığı ve okyanusa akan nehir akışının yaklaşık %80'ini oluşturduğu tahmin edilmektedir (Polat vd., 2004). Yüzey sularındaki bor kirliliği, su ekosistemini tehlikeye atacağı ve içme suyu kaynağındaki bor konsantrasyonunu yükselteceği için büyük bir sorundur. Hidrolik kırılma ile gaz ve petrol kazısında çıkan atıksu, borat bazlı çapraz bağlayıcıların kullanımından kaynaklanan yüzlerce mg-B/L içermektedir. Kömürle çalışan elektrik santralleri potansiyel antropojenik kaynaklardır, çünkü bor kömürde bir safsızlık olarak bulunmaktadır. Kömürle

çalışan enerji santrallerinin çoğu, baca gazı kükürt giderme (FGD) elde etmek için ıslak kireç temizleme teknolojisini benimsediğinden, bor, Çizelge 2.3.'te belirtildiği gibi 400 mg-B/L'ye kadar bir konsantrasyonla FGD atıksularına karışmaktadır. Çeşitli çalışmalar jeotermal ve kaplıca suyunda bor ve arsenik varlığını bildirmiştir, bu da deşarj ve sonraki kullanımdan önce uygun arıtmayı gerektirir (Mercado-Borrayo vd., 2019). Madencilik ve rafineri, metal işleme, TFT-LCD ve yarı iletken dahil olmak üzere çeşitli endüstriler de bor içeren atıksu üretmektedirler. Bu bor içeren atıksuların üretim hızı, petrol kazısından çıkan atıksuları ve FGD atıksularından daha düşük olmasına rağmen, karmaşık bileşim ve aşırı yüksek bor içeriğinin arıtılması zordur.



şekil 2.5. Volkanizma kaynaklı bor oluşumu (Helvacı, 2017)

Çizelge 2.3. Bor bakımından zengin ana akışların bor seviyeleri aralığı

Sanayi	Bor (Mg-B/L)	Diğer Bileşenler
Petrol/Gaz Kazısı	100-400	TSS ve TDS
Kömürle Çalışan Elektrik Santralleri	30-400	F ⁻ , NO ₃ ⁻ , KOİ ve TSS
Jeotermal Su	20-600	Arsenik ve Silikat
Madencilik	2000-7000	Arsenik
TFT-LCD	600-1000	İyot
Metal İşleme	10-100	Metaller (Zn ve Sr)
Yarı İletken	600-5000	Metaller (Co ve Sr)

2.1.5. Bor mineralleri

Birçok sektörde kullanılan temel madde, bor mineralidir. Bu mineral, değişen yapısal miktarlarda bor oksit (B_2O_3) içeren organik maddedir. Boraks (tinkal, sodyum kaynaklı bor bileşikleri), kolemanit (kalsiyum kaynaklı bor bileşikleri) ve uleksitin (sodyum-kalsiyum kaynaklı bor bileşikleri) ana grubuna ait ticari öneme sahip ana ürünler kernit, pandemit, borasit, szyabelit ve hidroborakstır. Doğada yaklaşık 230 bor minerali bulunmaktadır (Yağmur, 2012).

Çizelge 2.4. Ticari öneme sahip bor mineraller

Mineral Grubu	Mineral Adı	Formülü	% B_2O_3	Bulunduğu Yerler
Hidrojen Boratlar	Sassolit (Doğal Borik Asit)	$B(OH)_3$	56,4	Doğal borik asit. İlk kez İtalya'da üretilmiştir.
	Boraks (Tinkal)	$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$	36,5	Türkiye, A.B.D., Arjantin, Bolivya, Hindistan
Sodyum Boratlar	Tinkalkonit (Mohavit)	$Na_2O \cdot 2B_2O_3 \cdot 5H_2O$	48,8	Orta dereceli kullanım oranına sahip
	Kernit (Razorit)	$Na_2B_4O_7 \cdot 4H_2O$	50,9	Türkiye, A.B.D., Arjantin, Çin
Sodyum-Kalsiyum Boratlar	Üleksit (Boronatrokalsit)	$NaCaB_5O_9 \cdot 8H_2O$	43	Türkiye, A.B.D., Çin, Arjantin, Bolivya, Peru, Şili, Sırbistan
	Propertit (Kramerit)	$NaCaB_5O_9 \cdot 5H_2O$	49,6	Türkiye, A.B.D.
Kalsiyum Boratlar	Inyoit	$Ca_2B_6O_{11} \cdot 13H_2O$	37,6	Kazakistan, Arjantin
	Meyerhoffit	$Ca_2B_2O_{11} \cdot 7H_2O$	46,7	
	Kolemanit	$Ca_2B_6O_{11} \cdot 5H_2O$	50,8	Türkiye, A.B.D.,

				Arjantin, Peru, Sırbistan, Meksika
	Pandermit (Priseit)	$\text{Ca}_2\text{B}_{10}\text{O}_{19.7}\text{H}_2\text{O}$	49,8	Türkiye, Peru
Kalsiyum Borosilikatlar	Havlit	$\text{Ca}_2\text{B}_5\text{SiO}_9(\text{OH})_5$	44,5	Meksika
	Datolit	$\text{Ca}_2\text{B}_2\text{Si}_2\text{O}_9.\text{H}_2\text{O}$	21,8	Rusya
	Danburit	$\text{CaB}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	28,3	
	Hidroborasit	$\text{CaMgB}_6\text{O}_{11.6}\text{H}_2\text{O}$	50,5	Türkiye, Arjantin, Kazakistan
	Inderit	$\text{Mg}(\text{H}_4\text{B}_3\text{O}_7)(\text{OH}).5\text{H}_2\text{O}$	37,3	Kazakistan
Magnezyum Boratlar	Szaybelit (Askarit)	$\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5.\text{H}_2\text{O}$	41,4	Kazakistan , Çin
	Kurnakovit	$\text{Mg}_2\text{B}_6\text{O}_{11.15}\text{H}_2\text{O}$	37,3	
	Borasit	$\text{Mg}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{Cl}$	62,2	
	Suanit	$\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$	46,3	
	Kotoit	$\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6$	36,5	
	Pinnoit	$\text{MgB}_2\text{O}_4.3\text{H}_2\text{O}$	42,5	
	Kahnit	$\text{Ca}_2\text{BaSO}_6.2\text{H}_2\text{O}$	11,7	
Diğer Boratlar	Vonseit (Paygeit)	$(\text{FeMg})_2\text{FeBO}_5$	10,3	
	Ludvigite	$(\text{FeMg})_4\text{FeBO}_5$	17,8	
	Tünelit	$\text{SrB}_6\text{O}_{10.4}\text{H}_2\text{O}$	52,9	

2.1.5.1. Boraks (Tinkal) ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7.10\text{H}_2\text{O}$)

Doğada çoğunlukla renksiz ve yarı saydam formdadır. Bununla birlikte, bileşimindeki bazı bileşenler nedeniyle pembe, gri ve sarımsı tonlarında da mevcuttur. Özgül ağırlığı $1,7 \text{ g/cm}^3$, sertlik değeri 2-2,5 ve B_2O_3 konsantrasyonu %36,6'dır. Boraks (tinkal) su içeriğini kaybettiğinde hızla tinkalkonite dönüşebilmektedir. Uleksit ve tinkalkonit gibi ara kil kaynatmalarıyla bir arada bulunmaktadır. Ülkemizin Eskişehir-Kırka bölgesindeki maden kaynaklarından bulunmaktadır.

2.1.5.2. Kernit (Razorit) ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7.4\text{H}_2\text{O}$)

Doğada uzunlamasına iğne yapısına sahip kristal formda renksiz, berrak olarak bulunabilmektedir. Özgül ağırlığı $1,95 \text{ g/cm}^3$, sertlik değeri 3 ve %51 B_2O_3 içeriğine sahiptir. Sıcaklığı düşük suda birazda olsa çözünebilir. Kırka bölgesinde,

Na-borat yapılarının yakınında yer almaktadır. Dünyada ABD ve Arjantin'de bu yapıdaki bora rastlanabilir.

2.1.5.3. Üleksit ($\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$)

Karnabahar benzeri bir görünüme ve doğada bulunan lifli, sütunlu bir yapıya sahiptir. En saf haliyle beyaz bir renktedir. İpeksi bir parlaklığa sahip olan formları da bulunmaktadır. Tipik olarak, hidroborasit ve kolemanit ile birlikte eldedilirler. %43 B_2O_3 içeriktedir. Ülkemizdde Bigadiç, Emet ve Kırka bölgelerinde, ünyada Arjantin'de de bulunabilir.

2.1.5.4. Probertit ($\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)

Radyal ve lifli yapıya sahip kristaller halinde bulunmaktadır ve kirli beyaz veya açık sarımsı renktedir. Kristallerin çapları 5 mm ile 5 cm arasında değişebilmektedir. Yapısındaki B_2O_3 'ün içeriği %49,6'dır. Kestelek maden yataklarının ikincil bir mineral olarak üleksit içerdiği bulunmuştur. Öte yandan, İgdeköy ve Doğanlar bölgesinde kalın bir tabakalı biçimde bulunurken, Emit bölgesinde daha çok tekdüze tabaklardan oluşmaktadır.

2.1.5.5. Kolemanit ($\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)

Monoklinik yapıda kristalleşme göstermektedir. Özgül ağırlığı 2,42 ve sertlik değeri 4-4,5'tir. Yapısındaki B_2O_3 'ün %50,8 civarındadır. Suda yavaş ama asitte (HCl) hızla çözünme gözlemlenmektedir. Bor bileşiklerinin tamamı içinde en sık rastlanan türüdür. Dünyada, ABD'de ve Türkiye'nin Emet, Kestelek ve Bigadiç bölgelerinde bilinen birçok yatak mevcuttur.

2.1.5.6. Pandermit (Priseit) ($\text{Ca}_4\text{B}_{10}\text{O}_{19} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)

Masif bir şekilde oluşmuş, beyaz renkte ve kireçtaşı benzeri bir görünüme sahiptir. Formundaki B_2O_3 %49,8'dir. Türkiyede Bigadiç ve Sultançayırı maden alanlarında pandermit bulunmaktadır.

2.1.5.7. Hidroborasit ($\text{CaMgB}_6\text{O}_{11} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)

Rastgele olarak yönlendirilmiş, kesişen ve bir çekirdekten iğne benzeri ve radyal bir yapıya sahip kristal kümeler olarak bulunmaktadır. Dokusu liflidir. Yapının %50,5'i B_2O_3 'tür. Beyaz renktedir, ancak içindeki impüritelere ve içindeki arsenik miktarına bağlı olarak, bazen sarı ve kırmızımsı tonlarda probert, kolemanit, tunalit ve uleksitin yanında bulunabilir. Ülkemizde daha çok İgdeköy, Doğanlar, Kestelek ve Emet bölgelerinde mevcuttur.

Ticari açıdan önemli bor minerallerinin çoğu, borun oksijen ve toprak alkalileriyle birleştirilmesiyle oluşmaktadır. Bu mineraller, bir borat anyonunun hidrojen veya metalik bir katyonla güçlerini birleştirmesiyle oluşmaktadır; mineraller daha sonra metal katyon adıyla anılmakta ve bir bileşik oluşturmaktadırlar (Kistler vd., 1994; Kochkodan vd., 2015a). Tinkal (boraks), Na yapısına sahip olanların adıdır, kolemanit, Ca yapısına sahip olanların adıdır ve uleksit, Na-Ca yapısına sahip olanların adıdır. Bor mineralleri sınıflandırılırken mineral yapılarıdaki kristal su, hidroksit ve halojen miktarları dikkate alınmaktadır. Buna göre bor mineralleri; kristal suyu içeren boratlar (Çizelge 2.5), bileşik boratlar (hidroksil ve/veya diğer tuzlar ile) (Çizelge 2.6.), borik asit (Çizelge 2.7.), susuz boratlar (Çizelge 2.8.), borofluoritler (Çizelge 2.9.), borosilikat minerallerim (Çizelge 2.10.) ve termalin grubu mineralleri (Çizelge 2.11.) olmak üzere çeşitli alt sınıflara ayrılabilir (DPT, 2016; Eti Maden, 2019).

Çizelge 2.5. Kristal su içeren bor mineralleri

Mineral	Kimyasal Formül
Kernit (Razorit)	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Tinkalkonit	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Sborgit	$\text{NaB}_5\text{O}_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Eakwrit	$\text{Na}_4\text{B}_{10}\text{O}_{17} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
Üleksit	$\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
Probertit	$\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
İnderborit	$\text{CaMgB}_6\text{O}_{11} \cdot 11\text{H}_2\text{O}$
Hidroborasit	$\text{CaMgB}_6\text{O}_{11} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Ginorit	$\text{Ca}_2\text{B}_{14}\text{O}_{23} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
Preseit (pandermit)	$\text{Ca}_4\text{B}_{10}\text{O}_{19} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
Tercit	$\text{Ca}_4\text{B}_{10}\text{O}_{19} \cdot 20\text{H}_2\text{O}$
Meyerhofferit	$\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

Florovit	$\text{CaB}_2\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
İnyoit	$\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$
Kolemanit	$\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Gowerit	$\text{CaB}_6\text{O}_{10} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Nobleit	$\text{CaB}_6\text{O}_{10} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Predorazhenskit	$\text{Mg}_6\text{B}_{22}\text{O}_{39} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
Pinnoit	$\text{MgB}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
Kurnakavit (Inderit)	$\text{Mg}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$
Larderellit	$\text{NH}_4\text{B}_5\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Ammonioborit	$(\text{NH}_4)_3\text{B}_{15}\text{O}_{24} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
Kaliborit	$\text{K}_2\text{Mg}_4\text{B}_{24}\text{O}_{41} \cdot 19\text{H}_2\text{O}$
Veatçit	$\text{Sr}_4\text{B}_{22}\text{O}_{37} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

Çizelge 2.6. Bileşik boratlar (hidroksil ve/veya diğer tuzlar ile)

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

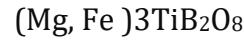
Çizelge 2.7. Borik asit

Mineral	Kimyasal Formül
Sassolit	$\text{B}(\text{OH})_3$

Çizelge 2.8. Susuz boratlar

Mineral	Kimyasal Formül
Jenemejevit	$\text{Al}_6\text{B}_5\text{O}_{15}\text{F}_3$
Nordenskiöldine	CaSnB_2O_6
Paygeit	Fe_2BO_5
Hulsit	$\text{Fe}_5\text{SnB}_2\text{O}_{10}$
Ludvigite	Mg_2FeBO_5
Pinakiolit	Mg_2MnBO_5
Kotoit	$\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6$

Varvikit



Çizelge 2.9. Borofluoritler

Mineral	Kimyasal Formül
Avagadrit	$(\text{K, Cs})\text{BF}_4$
Ferruksit	NaBF_4

Çizelge 2.10. Borosilikat mineralleri

Mineral	Kimyasal Formül
Dumortiyerit	$\text{Al}_7\text{O}_3(\text{BO}_3)(\text{SiO}_4)_3$
Kapelenit	$\text{BaV}_6\text{B}_6\text{Si}_3\text{O}_{24}\text{F}_2$
Bakerit	$\text{Ca}_8\text{B}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{35}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Danburit	$\text{CaB}_2\text{Si}_2\text{O}_8$
Datolit	$\text{Ca}_2\text{B}_2\text{Si}_2\text{O}_9\cdot \text{H}_2\text{O}$
Akzinit grubu	$(\text{Ca, Mn, Fe, Mg})_3\text{Al}_2\text{BSi}_4\text{O}_{15}(\text{OH})$
Hovlit	$\text{Ca}_2\text{B}_5\text{SiO}_9(\text{OH})_5$
Serendibit	$\text{Ca}_4(\text{Mg, Fe, Al})_6(\text{Al, Fe})_9(\text{Si, Al})_{63}\text{O}_4$
Homilit	$(\text{Ca, Fe})_3\text{B}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}$
Melanoserit	$\text{Ce}_4\text{CaBSiO}_{12}(\text{OH})$
Manondonit	$\text{LiAl}_{14}(\text{AlBSi}_2\text{O}_{10})(\text{OH})_8$
Safirin	$\text{Mg}_{35}\text{Al}_9\text{Si}_5\text{O}_2$
Grandidiyerit	$(\text{Mg, Fe})\text{Al}_3\text{BSiO}_9$
Searlesit	$\text{NaBSi}_2\text{O}_6\cdot \text{H}_2\text{O}$
Hyalotekit	$(\text{Pb, Ca, Ba})_4\text{BSi}_6\text{O}_{17}(\text{OH, F})$

Çizelge 2.11. Turmalin grubu mineraller

Mineral	Kimyasal Formül
Tritom	$(\text{Ce, La, Y, Th})_5(\text{Si, B})_3$

2.1.6. Türkiye’de ve dünyada bor rezervlerinin durumu

Başta oksijene bağlı bileşikler olmak üzere yüksek konsantrasyonlu ve ticari yapılı bor yatakları, Türkiye ve ABD’nin volkanik hidrotermal aktiviteye sahip çöl bölgelerinde bulunmaktadır (Buluttekin, 2008). Küresel bor rezervini tahmin etmenin zorluğuna rağmen, rezervin %72’si Türkiye’de, %8’i Rusya’da ve %7’si ABD’de olmak üzere yaklaşık 1,2 milyar ton olduğunu göstermektedir (Çizelge

2.12.). Türkiye, Rusya ve ABD dünyadaki ticari bor rezervinin çoğunu oluşturmaktadır (Eti Maden, 2019).

Çizelge 2.12. Dünya bor rezervleri

Ülke	Görünür rezerv (milyon ton B ₂ O ₃)	Muhtemel + Mümkün rezerv (milyon ton B ₂ O ₃)	Toplam (milyon ton B ₂ O ₃)	Toplam rezerv içindeki payı (%)
Türkiye	227	624	851	72,2
A.B.D.	40	40	80	6,8
Rusya	40	60	100	8,5
Çin	27	9	36	3,1
Arjantin	2	7	9	0,8
Bolivya	4	15	19	1,6
Şili	8	33	41	3,5
Peru	4	18	22	1,9
Kazakistan	14	1	15	1,3
Sırbistan	3	0	3	0,3
Toplam	369	807	1176	100

- Ülkemizde içerisinde bulunduğu “Güney-Orta Asya Orojenik Kemerı”
- Kaliforniya Eyaletinin Güneyindeki “Mojova Çölü”
- Güney Amerika’daki “And Kemerı”
- Doğu Rusya

Uydu görüntülerinin incelenmesi ve sondaj araştırmalarına dayanarak, Türkiye'nin bor yataklarının küresel rezervlerin %90'ını oluşturabileceği tahmin edilmektedir. Öte yandan, Türkiye'deki bor madenlerinin beklenen rezerv ömrü 412 yıl iken, ABD'nin rezervlerinin yaklaşık 76 yıl gibi bir ömre sahip olduğu tahmin edilmektedir (Zincir, 2013).

Türkiye dışında önemli bor madeni rezervleri bulunan bölgelerin dağılımı şu şekildedir: açık ocak yöntemine göre işletilen Rio Tinto Şirketi RT Borax, Kaliforniya'nın Mojiva Çölü'nde toplam 24,6 milyon ton olan ve 14,8 milyon tonu B₂O₃ bazında görünür rezerv olan bor (Kramer) yataklarını işletmektedir ve 9,8

milyon ton muhtemel veya olası rezervleri mevcuttur. B_2O_3 , tinkal tenorun %25,3-28'ini ve kermit tenorunun %32'sini oluşturmaktadır (Rio Tinto, 2009).

Mojave Çölü'nde yer alan Fort Cady Bor Yatağı, Fort Cady Minerals Company tarafından yönetilmektedir. Sadece 410 metre derinliğinde olduğu, zayıf bir tenörü olduğu ve pahalı olduğu için çıkarılması ve çalıştırılması zor bir tortudur. Bu maden kaynağı şu anda üretilmemektedir. Kolemanit, üleksit ve probert, Amerikan Borat Şirketi (ABC) tarafından bir yeraltı ocak yönetimi tekniği kullanılarak yönetilen Death Valley Bor Yataklarında bulunmaktadır. Bu özel maden yatağı da şu anda hiçbir şey üretmemektedir (Eti Maden, 2019).

Güney Amerika ülkelerindeki bor kaynaklarının tipik olarak çok az rezervle geniş bölgelere dağılmış olması onların en önemli özelliğidir. Bu yatakların sınırlı bir çalışma mevsimine sahip olması ve genellikle 4000 metrenin üzerindeki yüksek And bölgelerinde bulunması dikkat çekici bir diğer özelliktir. Ayrıca, bu madenler genellikle düşük bir tenöre sahiptir. Üleksit, bölgesel rezervlerin çoğunu oluşturmaktadır. Deniz seviyesinden 4050 metre yükseklikte, Şili'deki Salar de Surire bor cevheri yatağı, 1,5 milyar ton tuvönan (B_2O_3) (30 milyon ton B_2O_3) ile dünyanın en büyük üleksit yatağıdır. Salar de Carcote'de üleksit, Kuzey Şili'de Salar de Ascota kentinde 7 milyon ton, Peru'da Laguna Salinas kentinde 2,5 milyon ton ve Bolivya'nın Salar de Uyuni kentinde 2,5 milyon ton şeklinde 5,5 milyon ton B_2O_3 yatağı bulunmaktadır. Arjantin'in Tincalayu kentinde 284 bin ton iyonit ve tinkal yatağı bulunmaktadır (Eti Maden, 2019).

Asya'da, bor mineral yataklarının çoğu magnezyum boratta (askarit) ve daha az ölçüde tinkal ve borosilikatta bulunmaktadır. Bu mineral cevherleri genellikle düşük tenörlü bir yapıya sahiptir ve arıtma işlemi için teknolojik zorluklar sağlamaktadır. Esas olarak Çin ve Kazakistan'da bulunmasına rağmen, askarit cevheri tipik olarak %8-10'luk bir B_2O_3 tenoruna sahiptir. Çin'in engin doğal bor rezervlerine rağmen, maden yataklarının %90'ından fazlası, %12'den az B_2O_3 tenoruna sahiptir. Çin'in kuzeydoğu bölgesindeki askarit kaynakları, dünyanın doğal bor üretiminin önemli bir bölümünü sağlamaktadır. Çin'deki Qinhai bor yatakları, 4000 metre yükseklikte bulundukları ve benzer mineral ailelerini (bor, lityum ve potasyum) içerdikleri için Güney Amerika'daki bor yatakları ile karşılaştırılabilir (Eti Maden, 2019).

Rusya'nın toplam bor rezervinin B_2O_3 bazında 100 milyon ton civarında olduğu, ancak ortalama B_2O_3 tenorunun %9 ile 12 arasında olduğu bildirilmektedir. Japonya Denizi yakınlarında, Dalnegorsk bor madeni kaynakları dünyadaki en önemli üç datolit bor yatağından biridir. Rusya'nın neredeyse tüm bor minerallerini sağlamaktadır ve bunlar daha sonra madene yakın olan zenginleştirme tesisinde işlenmektedir (DPT, 2016).

1978 yılında yürürlüğe giren 2172 sayılı Kanun, Eti Holding'in Türkiye'deki bor madenlerine ilişkin mülkiyet ve kontrol genel faaliyetlerinden tasarruf edilmesini sağlamıştır. 2004 Yılında kurumun adı Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü olarak değiştirilmiştir (Buluttekin, 2008).

Dünyanın en büyük bor mineral yatakları Türkiye'de bulunmaktadır. Ülkenin bor maden yatakları beş büyük Batı Anadolu bölgesine yayılmıştır: Susurluk-Sultançayırı, Balıkesir-Bigadiç ve Bursa-Kestelek, Kütahya-Emet, Eskişehir-Kırka ve Balıkesir-Bigadiç. Bu bölgeler Marmara Denizi'nin güneyinde, yaklaşık 300 km doğu-batı ve 150 km kuzey-güneyde yer almaktadır. Mevcut birikintilerin bazıları, yüksek bor seviyesine ek olarak oldukça büyük miktarda arsenik içermektedir (Helvacı, 2017).

Çizelge 2.13.'te de belirtildiği gibi, maden rezervleri açısından tinkal ($Na_2O \cdot 2B_2O_3 \cdot 10H_2O$) ve kolemanit ($2CaO \cdot 3B_2O_3 \cdot 5H_2O$), Türkiye'de en yaygın bor mineralleridir. Türkiye'nin Kırka bölgesi önemli tinkal kaynaklara sahipken, Emet, Kestelek ve Bigadiç bölgelerinde kolemanit yatakları bulunmaktadır. Ancak Bigadiç bölgesinde mütevazı miktarlarda üleksit mevcuttur ve ilgili firmalar da bor yan ürünleri üreten araştırmalar yapmaktadır (Buluttekin, 2008; Eti Maden, 2019).

Çizelge 2.13. Türkiye bor rezervleri

Cevher	Tenör (%)	Toplam (binton)	Toplam içindeki payı
Kolemanit	28,40	644,000	%76
Üleksit	29,00	14,000	%2
Tinkal	25,80	193,000	%22

2.1.7. Dünyada ve Türkiye'deki bor üretimi

Türkiye, Amerika Birleşik Devletleri, Şili, Arjantin, Şili ve Rusya, dünyanın önde gelen boron üreticileridir (DPT, 2001). Çizelge 2.12, dünya bor pazarının sınırlı bir üretici olması ve ürün grubunun birbirinin yerini alabilmesi için ürün çeşitliliğinin gerekli olması nedeniyle diğer mineral ve metal pazarlarından farklı olduğunu açıkça ortaya koymaktadır. Dünyada bor kullanımı hızla cevherlerden rafine ürünlere kaymaktadır. Bu durum nedeniyle, cevher üreticilerinin rafine ürün kapasitelerini artırmak ve pazara daha hızlı bir şekilde katılmak için yoğun yatırım yapmaları gerekmektedir (Buluttekin, 2008).



Şekil 2.6. Dünyadaki önemli bor maden yatakları (Helvacı, 2017)

İlk borat üretimi 1864 yılında şu anda dünyanın en büyük borat üreticisi olan Amerika Birleşik Devletleri'nde (ABD) başlamıştır. 1979'da 1,44 milyon ton rafine edilmemiş bor cevheri üretilmiştir ve bugüne kadarki üretiminin zirvesine ulaşmıştır (Orris, 1995). Genel üretim ve satışlardaki artışın başlıca nedeni, Çin'e yapılan önemli ihracat hacmidir. Güney Kaliforniya'daki en büyük iki şirket, Rio Tinto ABD Boraks ve Kimya Şirketi ve Searles Lake Valley Corporation (Kerr Mc Gee Corporation), tüm ABD üretimini yönetmektedir. Borla uğraşan diğer şirketler Kuzey Amerika Kimya Şirketi ve Fort Cady Minerals Corporation, İngiltere merkezli RTZ Grup'un işletmelerinden biri, küresel olarak, US Borax and Chemical Corporation en büyük boraks üreticisidir. Bu şirket, Los Angeles'ın yaklaşık 160 km kuzeydoğusunda, bol miktarda bor mineral rezervi içeren Mojave Çölü'nde yer almaktadır. Cevher yapısında bulunan tinkal ve kernit

nedeniyle açık ocak madenciliği kullanılmaktadır. Bu bitki susuz boraks ve rafine boraks dekahidrat-pentahidrat oluşturmak için tinkal cevheri kullanılmaktadır. (Harvey, 1981). Ayrıca kaynaklar, tesisin B_2O_3 eşdeğerliği ile yıllık 650,000 ton kapasiteye sahip olduğunu göstermektedir. Ürüne bağlı yıllık kapasite şu şekildedir: susuz borik asit 5,000-10,000 ton/yıl, susuz boraks 25,000 ton/yıl, pentaborat 900,000 ton/yıl ve dekaborat 80,000 ton/yıl.

Kerr McGee Corporation, çeşitli formatlarda ürün üretmek için Searles Gölü'nün borca zengin sularını kullanmaktadır. Pentahidrat borik asit ve susuz borakstan yılda 50,000 tona kadar B_2O_3 üretilmektedir. Buharlaştırma işlemi potasyum bileşikler, soda külü ve sodyum sülfat verirken, karbonizasyon adımı boro dekahidrat, pentahidrat vermektedir. B_2O_3 bazında mevcut kapasite yaklaşık 20,000 tondur. Ortalama %12 kolemanit konsantrasyonuna sahip yaklaşık 130,000 maden yatağı, Kaliforniya, Barstow yakınlarındaki Mojave Çölü'nde bulunur ve Mountain States Maden İşletmelerine aittir. Soda külü ve bor, North American Chemical Corporation (NACC) tarafından üretilmektedir. Boraks pentahidratın yanı sıra borik asit ve susuz boraksın kapasitesi B_2O_3 bazında yıllık 79,000 ton ve yıllık 20,000 tondur. Şirketin yıllık kapasitesinin yaklaşık 43,000 ton borik asit, 130,000 ton boraks pentahidrat, dekahidrat ve susuz boraks olduğu düşünülmektedir. Fort Cady Minerals Corporation'ın tahminlerine göre, Mojave Çölü'nün %6,4'ü bor bakımından zengin (B_2O_3) 150,000,000 ton kolemanit cevheri yatağına sahip olduğu düşünülmektedir. Firma, sentetik kolemanit yapmak için kullandığı yıllık tahmini 90,000 ton borik asit kapasitesine sahiptir (O'Neill, 2007).

Çin'in Ulusal Maden Endüstrisinden elde edilen veriler, ülkede yılda 10,000–18,000 ton borik asit ve 77,000–110,000 ton boraks üretildiğini göstermektedir. Quinghain ve Tibet bölgeleri 12,000 ton/yıl kapasiteli borik asit, boraks ve ham bor üretmektedir; 30,000 ton/yıl kapasiteli ham demir bor, bor ve tetrasiklin bor üretilmektedir. 1987'de yılda B_2O_3 içeren tahmini 6,000 ton magnezyum borat üretilmiştir. Ayrıca, Liaoning bor madeni bölgesinde yılda 90,000 ton borat üretebilen başka bir maden mevcuttur (Lock, 1991; Zheng, 2003).

Hazar Denizi'nin kuzeyinde yer alan Rusya bölgesi bol miktarda doğal kaynağa sahiptir. Bu alandaki en önemli iki bor minerali, boraksta eser seviyelerde de

bulunan hidroborasit ve szaibelyittir. ABD Maden Bürosu'ndan 2004 yılında elde edilen veriler, %20 B₂O₃ konsantrasyonuyla yılda tahmini 200,000 ton cevher üretildiğini göstermektedir. Ülkenin Vladivostok Bölgesi borun üretildiği yerdir ve danburit şeklini almaktadır. Bu ürünler genellikle doğrudan cam yapım sürecinde veya ek bor bileşikleri oluşturmak için girdi olarak kullanılmaktadır. Dalnegorsk merkezli bir şirket olan JSC Boran, boratlar üretmektedir. 1994 yılında Rusya ve Japon şirketi Nippon Denko Company ortak girişimde bulunmuşlar ve şimdi yıllık 200,000 tonluk kapasitesiyle Rusya, dünyanın en büyük borik asit üreticisi konumundadır (Mayer vd., 2000).

Arjantin'in Jujuy, Salta ve Catamarca Bölgeleri, ülkenin en büyük bor maden yataklarını içermektedir (Mussig, 1958). Ülkede en fazla bor üreten üç firma Ulex SA, Sucersal Argentina ve Borax Argentina SA Tinkal, kolemanit, ülke ve iniyonit/kernit bu işletmeler tarafından üretilen tipik ürünlerdir (Alonso, 1986). Güney Amerika'daki en büyük bor üreticisi Boroquimica S.A. rezervleri çoğunlukla tinkal, kernit ve kalsiyum ve magnezyum borattan oluşmaktadır. Yıllık üretim hacmi 130,000 ton civarındadır (Vandervoort, Jordan, Zeitler ve Alonso, 1995).

Şili'nin bor madeni yatakları Arjantin ve Bolivya sınırlarında olduğu için esas üretim ürünü üleksittir. Kuzey Şili'deki Salar de Atacama Bölgesinde değişen yüzdelerde tuzlu suya sahip sal mineral bor yatakları bulunabilir durumdadır (Salas, 1972). Borik asit ve potasyum tuzlarının üretimine geçiş için devlete ait Corfo, ilk gerekli fizibilite çalışmalarını 1980'lerin başında gerçekleştirmiştir. Üretimin 25,000 ton borik asit ve 500,000 ton potasyum klorür üreteceği tahmin edilmekteydi. Quiborax Şirketi 1992 yılında 150,000 ton uleksit üreterek, onu dünyanın bilinen en büyük ülke yakalarından biri haline getirmiştir. Borik asit, sentetik kolemanit ve sentetik uleksit burada üretilmektedir. Bu firma 1992 yılında bir milyon ton uleksit cevheri üretmiştir. Ayrıca, Otc Chemical SAİD ve Sdad Boroquimia, Şili'de sırasıyla borik asit ve uleksit üreten iki firmadır (Vila, 1990).

Rusya'nın bor madeni rezervleri Dalnegorsk Bölgesi'nde datolit minerali formundadır. Ülkede bor minerali ve borik asit üreten tek kuruluş JSC Energomash Firmasıdır. Cevher üretme kapasitesi 1,3 milyon ton, borik asit

üretim kapasitesi ise yıllık 170,000 tondur. 2000 yılında cevher üretimi 700,000 ton, borik asit üretimi ise 70,000 ton olmuştur. Ayrıca, bor hidrit ve ilgili bileşikler üreten tek şirket, özel JSC Aviabor Şirketi'dir. Bunlar ileri teknoloji ile üretilen bor ürünleridir. Firma, talep üzerine çok çeşitli organoboron bileşiklerini üretmenin yanı sıra başka ürünler de üretmektedir (Demirçivi, 2008).

Borun Türkiye'deki tek üreticisi ve distribütörü devlete ait Eti Maden şirkettir. Türkiye'de sadece Eti Maden'e ait Kırka, Emet, Bandırma, Bigadiç ve Kestelek işletmeleri konsantre ve rafine bor üretmektedir. Çizelge 2.14.'te Türkiye'nin mevcut bor üretim kapasitesi, üretim tesisleri ve bu tesislerde üretilen bor çeşitleri gösterilmektedir.

Çizelge 2.14. Türkiye'nin ham ve rafine bor üretim kapasitesi

Yer	Ürün	Kurulu Kapasite (Ton/Yıl)	
		Cevher	Rafine Ürün
Kırka Bor İşletmesi	Tinkal	800,000	-
	-BDH *	-	17,000
	-BPH	-	480,000
	-SB *	-	60,000
Bandırma Bor ve Asit Fabrikaları İşletmesi	-BDH+BPH	-	55,000
	-SPB	-	20,000
	-Borik Asit	-	85,000
Bigadiç Bor İşletmesi	Kolemanit	200,000	-
	Üleksit	200,000	-
	Öğütülmüş Kolemanit	70,000	-
Emet Bor İşletmesi	Kolemanit	500,000	-
	-Borik Asit	-	100,000
Kestelek Bor İşletmesi	Kolemanit	100,000	-
TOPLAM		1,870,000	817,000

Not *:Üretimi Yapılamıyor

2.1.8. Bor Mineralinin kullanım alanları

Bor ve bileşiklerinin endüstride oldukça geniş bir kullanım alanı mevcuttur. Elde edilen borun büyük kısmı, bor ürünleri yapmak için kullanılmaktadır ve üretilen borun yaklaşık %10'u doğrudan mineral olarak kullanılmaktadır. 1970'ten günümüze kadar, bor üretimi ve tüketimi küresel olarak iki katından fazla artmıştır. Dünya boratının %43'ü cam ve elyaf kompozit endüstrisinde, %19'u

deterjan endüstrisinde ve %11'i seramik endüstrisinde kullanılmaktadır. Türkiye, dünyadaki bor madenciliği üretiminin %1 ila %2'sini kullanmaktadır. Türkiye'de, bor kullanan sektörler tamamen diğer ülkelere bağımlı olmasına rağmen, Türkiye küresel bir bor üreticisidir. Ülkemizin bol ve kaliteli bor maden yatakları tam potansiyeliyle kullanılamamakta ve sanayileşmiş ülkelere ham bor ihraç ederken, sodyum perborat ve boraks dahil nispeten katma değeri yüksek bor ürünleri pazarında rakip ülkelerin oldukça gerisindedir (Uslu ve Son, 2005).

Dünya bor madeni tüketiminin yaklaşık olarak %72'sini Batı Avrupa ve Kuzey Amerika hakimdir. Asya/Pasifik'teki ülkeler %10, Güney Amerika %12 ve Doğu Avrupa kalan kısmın çoğunluğunu oluşturuyor.

2. Dünya Savaşı'ndan sonra bor kimyası hızla gelişmiş ve sonuç olarak şu anda 250'den fazla uygulamada hammadde, rafine ürün ve mamul olarak kullanılır durumdadır. Genellikle "sanayinin tuzu" olarak bilinen bor madeninin, kullanıldığı ürüne önemli miktarda değer sağlayabilme yeteneği mevcuttur. Bu durum, bor madeninin ekonomik açıdan ne kadar önemli olduğunu açıkça ortaya koyarken, aynı zamanda bor ürünlerine yönelik uygulama yelpazesini giderek genişletmektedir (Bulutekin, 2008).

Bor bileşikleri, yalıtım malzemeleri, borosilikat camlar, ince film-transistör yapıları sıvı kristal ekran (TFT-LCD), seramikler ve gübreler dahil olmak üzere pek çok endüstride oldukça geniş bir kullanım alanına sahiptir (Personel vd., 2015). Bor bileşiklerinin en büyük kullanımı borosilikat cam, tekstil cam elyafı ve yalıtım cam elyafı gibi cam ürünlerdir (Schubert, 2003). Boratlar, plastik, selüloz ve kauçuktan yapılan yangın geciktirici malzemelerde önemli katkı maddeleridir (Shen ve O'Connor, 1998). Geleneksel seramik üretiminde boratlar, seramik gövdenin düşük sıcaklıkta vitrifikasyonu lehine flaks ve sıran önemli bileşenleridir (Schubert, 2003). Ayrıca bor nitrür (BN), üstün ısı direnci, termal iletkenliği ve kimyasal kararlılığı nedeniyle çok dikkat çeken gelişmiş bir seramik malzemedir (Eichler vd., 2008). Son olarak, gelişen teknolojilerde bor bileşikleri esastır. Örneğin, boraks, sodyum borhidrür üretmek için gerekli hammadde. Endüstride önemli bir indirgeyici olan ve kimyasal hidrojen depolaması için istisnai bir malzeme olan amonyak boran (NH_3BH_3) Brown-Schlesinger prosesi ile üretmek için hammadde görevi görebilen bileşiktir (Demirci, 2017).

Floroborat (BF_4^-), 100 °C'nin altında sıvı halde bulunan iyonik sıvılarda kullanılan yaygın anyonlardan biridir ve düşük uçuculuk ve yapısındaki yüksek esneklik nedeniyle “yeşil çözücü” olarak kabul edilmiştir (Hayes vd., 2015).

Çoğu zaman, bor endüstrilerde hem doğrudan hem de bor bileşikleri olarak kullanılmaktadır. Bir bor ürünü zaman zaman başka bir bor ürününün yerini alabilirken, bor bileşiklerinin günümüzde hala tercih edilmesinin ve bu kadar kullanılmasının temel nedenlerinden biri, işlevlerini aynı uygun fiyat ve kalitede yerine getirebilecek bir ikame ürünün bulunmamasıdır. Metalurji ve inşaat, otomotiv ve enerji sektörleri, nanoteknolojiler, kimya ve deterjan endüstrileri, seramik ve polimerik malzemeler endüstrisi, cam endüstrisi, elektronik ve iletişim endüstrileri, tarım sektörü, akaryakıt endüstrisi dahil olmak üzere yaklaşık 500 endüstri, askeri araç, uzay ve hava aracı ve nükleer uygulama endüstrisi, aktif olarak bor ürünlerini kullanmaktadır (Eti Maden, 2019).

2.1.8.1. Cam endüstrisi

Bazı cam malzemelerinin üretim aşamasında, cam hamuruna %0,5-23 oranları arasından B_2O_3 eklenerek borosilikatların oluşumu sağlanmaktadır ve istenilen özelliklere uygun özel cam malzemeler elde edilmektedir. Borun eklenmesiyle birlikte camın ısı genleşme katsayısı düşme eğilimi gösterir ve böylelikle cam ısıya mukavemetli hale gelmektedir. Bu işlem sırasında bor, camın erimesine ve canlanmasına yardımcı olur, rengini arttırmakta, çizilmelere karşı direncini arttırmakta ve asitlere karşı güçlendirmektedir.

Endüstriyel uygulama için iki çeşit borosilikat cam oluşturulmaktadır. Birincisi, çamaşır makineleri, pişirme fırınları, bazı mutfak eşyaları ve laboratuvar cam eşyalarının yapımında kullanılan şeffaf camdır. İkinci tip cam, daha opak olan ve mutfak ekipmanı yapımında kullanılan opak borosilikat cam olarak adlandırılmaktadır.

Standart cam malzemeye tipik olarak %5 ila %7 arasında katkıda bulunan B_2O_3 , cam elyafı üretildiğinde tipik olarak dekolmanit bileşiminde bulunmaktadır. Cam elyaf, geniş yüzey alanı ve düşük ağırlığı nedeniyle yangına ve ısıya dayanıklı bir malzeme olarak kullanılmaktadır. Borun cam elyaf işleminde kullanılmasının

nedeni, diğer kimyasalların çözünmesini ve su ve hava ile taşıyıcı olmasını engellemesidir, aksi takdirde malzemenin yapısının parçalanmasına neden olmaktadır. Son yıllarda sadece enerji tasarrufu sağlayan bir yalıtkan olarak kullanılmakla kalmamakla birlikte, aynı zamanda kalın endüstriyel kağıtların, lastiklerin, endüstriyel dokumaların ve plastiklerin dayanıklılığını artırmak için de kullanılmaktadır. Ayrıca cam elyafın bozulmaya karşı daha dayanıklı olması için %8 ile %9 arasında B_2O_3 içermesi gerekmektedir (Melnik vd., 2005). Bu kimyasalla güçlendirilen plastikler, otomobil ve havacılık sektörlerindeki çelik ve diğer metallerin yerini alarak doğal kaynaklara olan talebi azaltabilecek bir konuma gelmeye başlamaktadır. Mevcut çalışmanın sonuçları, bu teknolojiye kaynaklanan ürün kullanım alanlarının da aynı şekilde büyüyeceğini göstermektedir. İngiltere'deki her otomobil 75 kg cam yünü kullanmaktadır. Fransız üretici Renault, polyester kullanarak metal şasi üzerine yerleştirilmiş paneller üretmeye geçmiştir. Bu tür elyaf, Avrupa'daki B_2O_3 talebinin %7'sini ve ABD'deki toplam talebin %13'ünü oluşturmaktadır.

Işık yansımaları, optik cam elyaf kullanılarak verimli bir şekilde gönderilebilmektedir. İngiliz Elecon Şirketi, sadece bir saniyede 27 kilometrelik bir mesafede 140 milyon bayt taşıyabilen yeni bir tür cam elyaf geliştirmiştir. Bu lifler Hollanda'daki Phillips tesisinde üretilmekte ve %6 borik asit içermektedirler (Demirçivi, 2008).

Borosilikat camlarda bor; ısıya dayanım, imalat aşamasında ergime noktasının düşük tutulması ve devitrifikasyonun önlenmesini sağlamaktadır. Ek olarak, camın parlaklığını, yansımaları ve kırılmasını yoğunlaştırmakta ve bor camı asit ve çiziklerden korumaktadır. Camın bileşimine bağlı olarak, %0,5-0,23 bor oksijeni cam eriğinin şeklini oluşturmaktadır. Genellikle cama boraks, borik asit ve kolemanit karışımı uygulanmaktadır. ABD'de bu tür cam üreten yaklaşık 100 işletme bulunmaktadır (Buluttekin, 2008).

2.1.8.2. Seramik endüstrisi

Seramik camlama işleminde boraks, bor oksit, kolemanit ve diğer tuzları içeren bor bileşikleri kullanılmaktadır. Bor oksidin birincil rolü, zemin kaplamasının termal genleşme katsayısını stabilize etmek ve malzeme ile cam arasındaki

termal durumlara uyum sağlamaktır. Eritme işleminin ilk aşamalarında cam oluşumunu garanti altına almak için sırlara bor da eklenmektedir. Bununla birlikte, refrakter indeksini doğrudan yükselterek, boratlar sırların görünümünü iyileştirebilir yapıdadır. Sırın mekanik ve çizilme direnci, bor ilavesiyle hemen arttırılmaktadır. Bunların dışında bor, suyun ve kirleticilerin zararlı etkilerine karşı direnci de güçlendirmektedir. Ayrıca, renklendiriciler çoğunlukla borlardan oluşmaktadır.

Seramik camlarda bor oksit içeriği %8-24 arasında değişmektedir. Kurşunlu sırlarla yapılan mutfak eşyaları, %25 arasında değişen B_2O_3 seviyesine sahipken kurşunsuz sırlar %8'lik B_2O_3 değerine sahiptir. Emaye sırlarında bu oran %8 ile %32 arasında değişmektedir.

Termal doyma değerini ve emayelerin akışkanlığını düşüren %20'ye kadar bor oksit kullanabilir durumdadır. Örneğin, bor oksitler -tercihen sulu boraks- emayelerde kullanılan temel bileşenlerin %17-32'sini oluşturmaktadırlar. Bir tür bor olan kolemanit, seramiklere çizilme direncini kazandırmak için sırlara %3-24 oranında eklenmektedir.

Sırlar genellikle içerdikleri ana ürüne göre sınıflara ayrılmaktadır. Metalle kaplanan emaye, ürünün korozyona uğramasını önler ve estetik bir görünüm katmaktadır. Altın, gümüş, alüminyum, bakır ve çelik gibi metaller emaye ile kaplanabilmektedir.

Seramik sırlar ve emaye fritler bor ana pazarlarında biridir ve tahmini olarak dünya bor tüketiminin %12'sine denk gelir durumdadır (DPT, 2016).

2.1.8.3. Temizlik endüstrisi ve beyazlatma sanayi

Deterjan ve sabunların jermist (mikrop öldürücü) ve su yumuşatma özelliklerinden dolayı boraks dehidrat %10, sodyum perboarat ise %20-35 oranında eklenerek toz deterjanların beyazlatıcı etkisini arttırmaktadır. Çünkü makul derecede sıcak suyla yıkayan bir çamaşır temizleyicisi olarak da bilinen perborat ($NaBO_2 \cdot H_2O \cdot 3H_2O$), çamaşır temizleyicisi olarak kullanılan deterjanlara eklendiğinde aktif bir oksijen kaynağı ve verimli bir ağartıcıdır. Tetrahidrat ve monohidrat iki çeşittir. Aktif oksijen yüzdeleri sırasıyla %10,5 ve %15,5'tir. 1985

yılında Japonya ve Avrupa'da yaklaşık 790 bin ton sodyum perborat kullanılmaktadır. 55 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda yapısının klor içeren ağartıcıdan daha verimli olduğu kanıtlanmıştır. Sabun kalıpları, ağartıcılar, yüzey temizleyiciler ve araç soğutma sistemleri dahil olmak üzere çeşitli temizleme prosedürlerinde bor kullanılmaktadır (Demirçivi, 2008).

2.1.8.4. Metalurji sanayi

Çelik endüstrisinde bor ve türevleri yüzey sertleştirici olarak ve cüruf oluşturan alaşımlar için kaynak malzeme olarak kullanılmaktadır. Bor yüzey sertleştirilmesi ile işlenen çelik grubu malzemelerin üst tabakası son derece sert, kademeye dayanıklı ve çok düşük sürtünme katsayısına sahip olduğundan, bu malzemeler endüstride geniş uygulama alanı bulmaktadır (Bozkurt, 1984).

Demir dışı metal sektöründe borat, yüksek sıcaklıklarda pürüzsüz, yapışkan, koruyucu, temiz ve çapaksız bir sıvı oluşturduğu için koruyucu cüruf oluşturan bir eritme hızlandırıcısı olarak kullanılmaktadır.

Banyo bileşimi işleminde elektrolit kaplama işlemlerinde bor bileşikleri kullanılmaktadır. Kalay, kurşun, bakır, nikel ve demir dışı metaller için banyo bileşimi işleminde floratlar ve fluoborik asitler kullanılırken, nikel kaplama işleminde borik asit kullanılmaktadır. Çeliğin sertliğini arttırma kabiliyeti nedeniyle alaşımlarda kullanılmaktadır; ferro veya bir bor ve demir kombinasyonu son zamanlarda önem kazanmıştır.

Çeliğin sertleşme kapasitesi, çeliğe -çok mütevazı miktarda- 50 ppm eklenerek çelik üretim sürecinde artırılmakta ve bu da diğer sertleştirici maddelerin etkisini arttırmaktadır. Bor içeren çelikler de enerji tasarrufu sağlamaktadır. Soğuk çekme, inşaat, tarım makineleri, vinçler, yağlayıcılar ve greyder bıçakları dahil olmak üzere çeşitli endüstrilerde, yakın zamanda geliştirilen bazı borlu çelikler kullanılmaktadır (Bozkurt, 1984) .

2.1.8.5. Tarım

Bitkilerin büyümesi için belirli miktarda bor gerekmektedir. Çok çeşitli bitki büyüklükleri için gerekli unsurlardan biri bordur. Bununla birlikte, bitkiler çok

fazla bora maruz kaldıklarında ölmektedirler. Bu nedenle bor, hem gübrelerin hem de böcek öldürücülerin bir bileşenidir. Yumru köklü bitkiler (özellikle şeker pancarı), iri yemler, yonca, meyve ağaçları, üzüm, zeytin, kahve, tütün ve pamuk gibi birçok bitki bora ihtiyaç duyanlar arasında bulunmaktadır. Bu, mahsulün kolayca çözünür sodyum pentaborat ($\text{Na}_2\text{B}_5\text{O}_{13} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) veya disodyum oktaborat ($\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13}$) ile buğulanmasıyla uygulanmaktadır. Gübreleme işlemlerinden uzun vadeli etkilere ihtiyaç duyulduğunda, katı veya yavaş çözünen borosilikatlar önerilmektedir. Bu uygulama, yavaş salınan borun zararlı hale gelmesini önlemede önemli bir rol oynamaktadır. Otlar, bor, sodyum klorat ve bromosol gibi maddelerle (örneğin havaalanlarında, askeri tesislerde, demiryollarında vb. bor içeren kimyasallarla püskürtülen tarlalarda) birlikte temizlenmektedir. Bu, bitkilerin uzun süre çiçek açmasını önler veya toprak sterilizasyonu sağlamaktadır (Demir, 2006).

2.1.8.6. Yanmayı engelleyici maddeler

Selülozik malzemeler için boratlar ve borik asit ile yangına dayanıklılık sağlanmaktadır. Daha fazla yanmayı durdurmak ve su molekülünü yanma sıcaklığına ulaşmadan hemen önce selülozdan çıkarmak için ortaya çıkan kömür benzeri yapının yüzeyini kaplamaktadırlar. Ayrıca, bor bileşikleri polimerlerde yanma önleyici bir madde olarak giderek daha fazla kullanılmaktadır. Bunun için amonyum fluoborat, çinko borat, baryum metaborat ve b veya fosfatları içeren bor bileşikleri kullanılmaktadır (Demirçivi, 2008).

2.1.8.7. Tekstil sanayi

Bor yanmayı geciktirici özelliğe sahiptir ve bu sebeple cam elyafı halinde tekstil sanayinde tercih edilmektedir. Bununla birlikte, kumaş renklerini koruduğu için terbiye işlemlerinde ve kumaş boyalarında kullanılmaktadır (Kılınç vd., 2017). Yapılan bir çalışmanın amacı, tamamen polyesterden yapılmış ve geç tutuşma özelliklerine sahip bir perde kumaşı oluşturmaktır. Polyester kumaş üzerinde çektirme yönteminin dispersiyon boyama tekniğini kullanmışlardır. İşlem sırasında renklendirici suya değişik miktarlarda borik asit ve boraks dekahidrat adı verilen kimyasallar ilave edilmiştir. Bu prosedürü takiben, çalışmanın

örnekleri 120 °C'de kurutulmuştur. Daha sonra dikey yanma, spektrofotometre kullanılarak renk değerlendirmesi, ışığa karşı renk haslığı ve yıkama testleri yapılmıştır. Deneyden sonra, 30 g/L borik asit ile muamele edilen numuneler en son yanma özelliğini göstermiştir (Gemci, 2010).

2.1.8.8. Nükleer sanayi

İzotop bor-10 (B10), nükleer bir patlamayı önlemek için nükleer reaksiyon hızını kontrol edebilen nükleer endüstride çok önemli bir rol oynamaktadır (Duderstadt ve Hamilton, 1976).

Atomik reaktörler titan çubuk alaşımları, bor karbürler ve bor içeren çelikler kullanılmaktadır. Paslanmaz çelikteki her bor atomu bir nötronu emebildiğinden, hemen hemen her bir aşamada kullanılmaktadır. Atomik reaktör soğutma havuzları, kontrol sistemleri ve sistem alarmı kapatıldığında tümünde bor kullanılmaktadır (Duderstadt ve Hamilton, 1976).

2.1.8.9. Enerjinin depolaması

Güneşin enerjisini gün boyunca depolayarak, geceleri ısıtmak için kimyasal bileşimi sodyum sülfat, su ve boraks dekahidrat (ağırlıkça yaklaşık %3) olan termal aküler kullanılabilmektedir. Ayrıca yavan yapı malzemeleri ile birlikte kullanıldığında evlere sıcaklık vermek için güneş ışıınımını emmektedir. Ancak bor, demir ve nadir toprak metallerini doğru miktarlarda birleştirerek %70 daha fazla enerji tasarrufu sağlanabilmektedir. Taşınabilir elektrikli aletler, araba akım motorları ve bilgisayar disk sürücülerinin tümü bu güçlü manyetik maddeyi kullanmaktadır. Otomobillerdeki hava yastıklarının 40 milisaniyede şişmesi garanti edilir çünkü bunlarda bor kullanılmaktadır. Çarpma anında, hava yastıklarını aktive etmek için bir bor ve potasyum nitrat tozu kombinasyonu kullanılmaktadır (Candar, 2018).

2.1.8.10. Uçak ve havacılık

Her geçen gün daha fazla uçak ve havacılık teknolojisi bor ve bor bileşikleri kullanılmaktadır. Gelişmekte olan malzeme teknolojilerini kullanarak tasarım

geliştirme üzerine araştırmalar uçak sektörü alalım, kaplama ve kompozit malzemelerden geniş ölçüde yararlanmaktadır. Tomahawk füzeleri, F-14, F-15, F-22, F-117, B-1, B-52, U-2, SR-71 Blackbird, Gizli Avcı Uçağı, Blackhawk serisi helikopterler ve Mirage, Airbus ve Boeing yolcu uçakları -hepsi radarlara görünmez olacak şekilde tasarlanmıştır- bor katkılı kompozit malzemeler kullanan birçok cihaz arasındadır. Uzay endüstrisinde bor kullanımının önemli boyutlara ulaştığı Rusya'nın uzay mekiğinin "Bor Uzay Mekiğı" olarak adlandırılması şaşırtıcı bir özelliktir (Özmen, 2008) .

2.1.8.11. Yakıt endüstrisi

Bazı benzersiz işlemlerde, sodyum tetraborat, benzin katkı maddeleri için ham bir bileşen olarak kullanılmaktadır. Uçaklarda yüksek performanslı yedek yakıt olarak B_2H_6 ve B_5H_9 gibi bor hidratların kullanımı ile ilgili çalışmalar halen yürütülmektedir. Yanma söz konusu olduğunda, bethaneller hidrojenen daha iyi performans göstermektedir. Bununla birlikte, yanma sırasında yayılan bor oksit, maliyetli ve zehirli nitelikleri nedeniyle çevresel kimlik oluşturmaktadır (Candar, 2018).

Şu anda bilinen hidrokarbonlardan en az %50 daha fazla enerji sağlayan bor hidrojen bileşiklerinin roket ve atmosfer üstü uçak yakıtı olarak kullanımı üzerine büyük araştırmalar 1952'de ABD hava kuvvetleri ve donanması tarafından başlatılmıştır (Özmen, 2008).

Millennium Cell Inc. tarafından patentli yeni bir bor katkılı yakıt hücresi geliştirilmiştir. Proseste sodyum borohidrit suda çözülür ve bir katalizörden geçirilerek sıvı boraks ve hidrojen gazı üretilmektedir. Hidrojen daha sonra elektrik ve suya dönüştürüldüğü bir yakıt hücresinde kullanılabilir. Borhidrit yakıt hücresinin avantajı, hidrojenin talep üzerine üretilmesi ve diğer yakıt hücrelerinde olduğu gibi depolanmasına gerek olmamasıdır. Bariz olan dezavantajı ise, boraksın borohidrit formuna geri dönüştürülmesi ihtiyacıdır. Şu anda Rohm and Haas, Amerika Birleşik Devletleri'ndeki tek sodyum borohidrit üreticisi durumundadır. Borik asitin trimetilborata (TMB) dönüştürülmesi, sodyumun sodyum hidrite dönüştürülmesi ve daha sonra TMB ve sodyum hidritin reaksiyona sokularak sodyum borohidrid yapılması dahil olmak üzere,

borohidrit üretiminde oldukça karmaşık bir reaksiyon sekansı kullanılmaktadır. Yine de, bazı tasarımcılar bunun önümüzdeki yıllarda geçerli bir teknoloji olabileceğine inanmaktadır (Parks vd., 2005).

2.1.8.12. Sağlık

Kanser tedavilerinde Bor Nötron Yakalama Tedavisi (BNCT) akıllı ilaçları kullanılmaktadır. Sağlıklı hücrelere en az zarar verdiği ve özellikle kanserli hücreleri tanımlamak ve bunları beyin kanseri tedavisinde sorunlu hücreyi nekrotif aşamasına veya yok edilmesine yerleştirmek için kullanıldığı için tercih edilmektedir (Candar, 2018).

2.1.9. Doğada bor elementi

Bor, canlıların yaşamsal faaliyetlerini sağladıkları doğadaki önemli bileşenlerden biridir. Bitkiler için önemli bir mikrobesein olduğu gibi, hayvanlar ve insanlar için de oldukça önemli olan bir bileşendir. Havada, suda, toprakta mevcut olan bor doğrudan insanları, hayvanları ve bitkileri etkiler niteliktedir.

Bor, yeryüzünde hidrosfer ve litosferde büyük ölçüde dağılmış durumdadır. Bor, crust'ta 51. yaygın elementtir ve bolluğu 1 ila 500 mg- B/kg arasında değişmekte olup, ortalama değeri 10 mg-B/kg'dır (Hilal vd., 2011).

2.1.9.1. Havada bor

Okyanuslar, volkanlar ve jeotermal buharlar havadaki mevcut borun doğal kaynaklarıdır. Havadaki borun başlıca antropojenik kaynaklarına ise; bor içeren ürünlerin üretimi, kömür ve jeotermal enerji santralleri, kimya tesisleri, roket yakıtları örnek verilebilmektedir (Moore, 1997). Havadaki bor konsantrasyonu 0,5-80 ng/m³ aralıklarında değişkenlik göstermektedir. Sucul kaynaklardan yaklaşık 800,000-4,000,000 mt, antropojenik kaynaklardan ise 180,000-650,000 mt atmosfere salınım mevcuttur (Anderson, 1994).

2.1.9.2. Toprakta bor

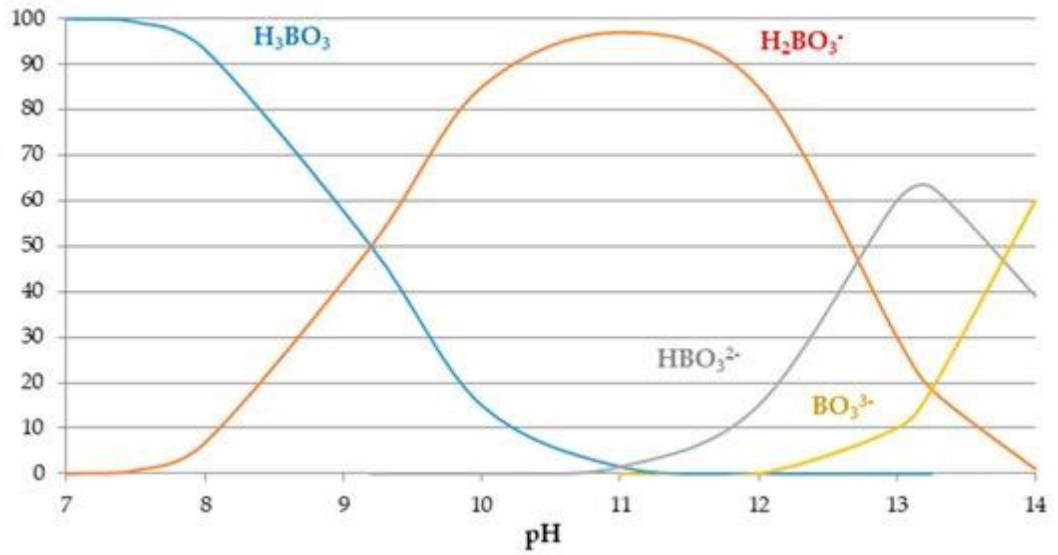
Dünyada bor en fazla litosfer tabakasında kille zengin kayalarda bulunmaktadır. Topraktaki bor konsantrasyonu, toprağın pH, doku ve nem faktörlerine bağlıdır. Toprakta bor bolluğu 10 ile 300 mg-B/kg arasında olup, ortalama 30 mg-B/kg'dır (Shibli vd., 2005). Dünyanın en büyük bor yoğunluğu 10-100 mg-B/kg ile, volkanik aktivite yaşayan bölgelerde gerçekleşmektedir. Toprak muhtevastaki borun ana kaynağı tutunmuş bordur ve toprakta bor adsorpsiyonu yıkanmayı ve kaybolmayı önemli ölçüde önlemektedir (Demirtaş, 2006). Dünyada var olduğu bilinen 200'den fazla farklı bor bileşiiğinden sadece 12'si önemlidir, çünkü bor doğada element formunda oluşmaz. En önemli bor bileşikleri kernit, boraks, kolemanit ve üleksittir (Kochkodan, 2015).

2.1.9.3. Suda bor

Hidrosferde bor, ortalama 4,5 mg-B/L konsantrasyonuyla deniz suyunda en bol bulunan 8. elementtir. Yüzey suyunun ortalama bor içeriğı 0,1 mg/L'dir; ancak, çeşitli derecelerde su-kaya etkileşimi nedeniyle 10 µg-B/L ile 200 mg/L arasında değişebilmektedir (Power vd., 1997; Türker vd., 2014). Benzer şekilde, yeraltı suyundaki bor seviyesi, bölgedeki mineralize minerallerin bolluğına bağı olarak <0,3 ila >100 mg-B/L arasında değişmektedir (WHO, 2009). Yüzeysel suların bor değişimi; doğal sebepler, bölgedeki endüstriyel ve çeşitli kentsel faaliyetler ile değişkenlik gösterebilmektedir (Kochkodan vd., 2015a).

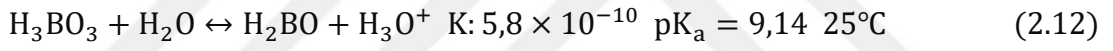
2.1.9.3.1. Borun suda bulunma formları

Çözeltinin pH'ına bağı olarak bor, sulu çözeltilerde borik asit, $B(OH)_3$, borat anyonu veya $B(OH)_4^-$ olarak bulunabilir (Taylor vd., 2012).



Şekil 2.7. Borun pH'a göre sudaki formları

Sulu çözeltilerde Lewis asidi özelliğini sergilediği için, çok zayıf ve benzersiz bir yapıya sahip monobazik bir asit olan borik asit proton üretmez, bunun yerine elektronları emerek ve OH^- iyonlarını tutmaktadır (Denklem 2.12).



Borik asit konsantrasyon sabiti (K), konsantrasyon artışı ile doğru orantılı olarak artış göstermektedir. Solüsyonda total bor derişimi 0,025 M'dan daha az olduğunda (%0,1 B_2O_3 veya 270 mgB/L) ortamda sadece H_3BO_3 ve $\text{B}(\text{OH})_4^-$ iyonunun bulunduğu bilinmektedir. Bor derişimi 0,025 ile 0,5 M arasında ve ortam pH nötral veya alkali yapıda ise çözeltide $\text{B}_2\text{O}_3(\text{OH})_4^-$, $\text{B}_2\text{O}_3(\text{OH})_6^-$, $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4^{2-}$ ve $\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4^{2-}$ gibi polianyonik türler bulunmaktadır.

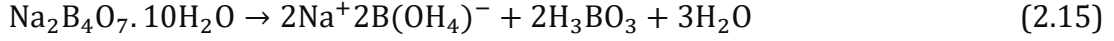
0,025 M'nin üzerindeki bor konsantrasyonlarında, karşılıklı uyumlu polimerik türlerin üretimi, çözeltinin pH değerinin de yükselmesine neden olmaktadır.



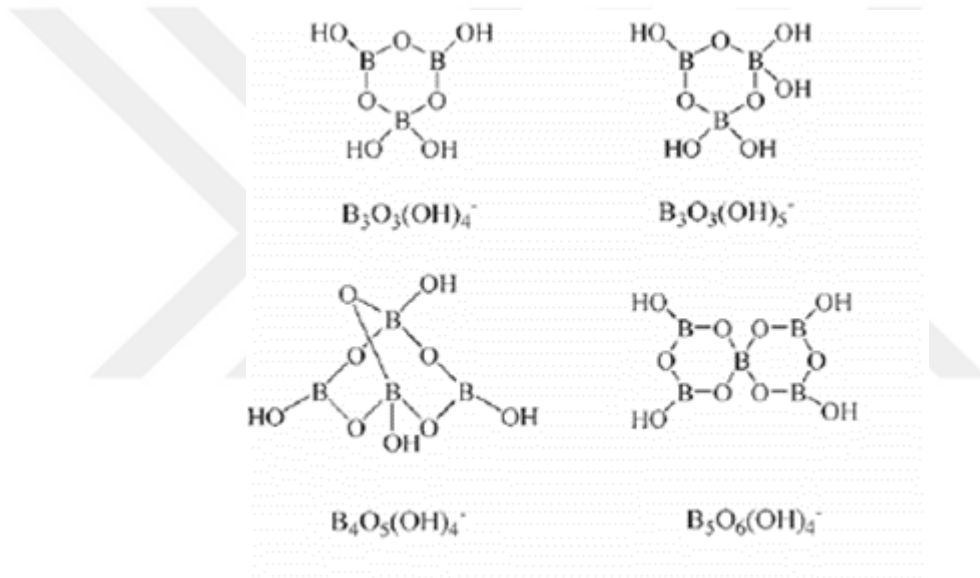
Borik asit çok zayıf bir asit olduğu için borat iyonları protonları andırmaktadır. $\text{B}(\text{OH})_4^-$ iyonları, diğer birkaç iyonik türün varlığına rağmen, genellikle borat tuzu çözeltilerinde baskın yapıdır. Çözeltiler serbest borik asit içerir ve alkali bir yapıya sahiptir.



Boratlar, suda çözündüklerinde diğer polimerik türlerde ve ortamda borik asitte bulunmaktadır.



Sıcaklık, boratların ve borik asidin sudaki çözünürlüğü ile doğrudan ilişkilendirilmektedir. 25 °C'de 55 gram borik asit 1 L'de çözülmemektedir, ancak 100 °C'de 287 gram çözülme gerçekleşmektedir. Kolemanit 25 °C'de 2,5-3,0 gram, 100 °C'de 38 gram çözünmektedir. Boraks için bu değerler 25 °C'de 30 gram ve 100 °C'de 250 grama kadardır (Taylor vd., 2012).



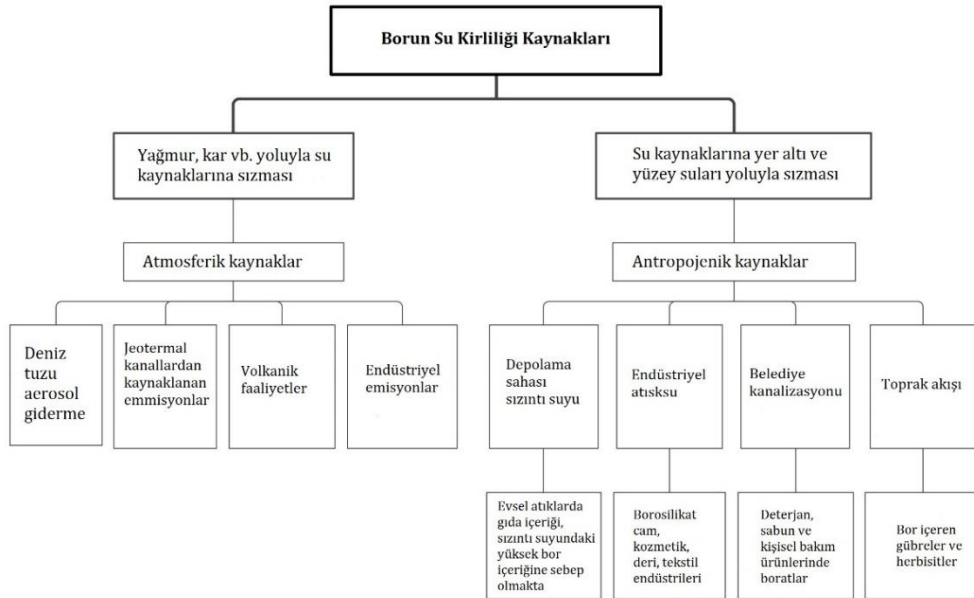
Şekil 2.8. Sulu çözeltilerdeki polimerik borat anyonlarının kimyasal yapıları (Salentine, 1983)

2.1.10. Borun canlı yaşamı ve çevre üzerine etkisi

Bor doğada yaygın olarak bulunan bir elementtir. Bitki yaşamı için önemli bir yere sahip olan bu mineral, bitkiler aracılığı ile besin zincirine dahil olarak hayvanlar ve insanlar tarafından vücutlarına alınmaktadır. Ancak halen daha biyokimyasal işlevi belirsiz olan bu element, bahsedilen döngü ile alındığında, bitkiler hariç bor mineralinin canlı organizmaya zararlı bir etkisi olmadığı düşünülmüştür. Fakat bor ile ilgili sağlık etkileri ve zorlukları için yapılan detaylı

mediko-biyolojik araştırmalar onu ikinci sınıf toksikolojik tehlike altında sınıflandırmıştır (Melnik vd., 2005).

Bor bileşikleri toprakta bulunan ağır metallerle kompleksler oluşturabileceği ve toksisitelerini artırabileceği için yüksek bor konsantrasyonu içeren sulama suyu evre üzerinde yıkıcı bir etkiye sahip olabilmektedir (Seki, 2006). Endüstriyel olarak boraks üretilimi sırasında yüksek hacimli (250,000 ton) trommel elek atığı oluşmaktadır. Bu atık, toprakta Pb, Cu, Co, Ni, Cd gibi ağır metallerle toksik etki oluşturmaktadır, bu kompleksler ağır metallerden daha toksiktir durumdadır (Yılmaz vd., 2005). Ve yeraltı sularına sızdıklarında önemli sağlık ve evre sorunlarına neden olduğu için karaya boşaltıldığında ciddi çevresel risk oluşturmaktadır (Sayiner vd., 2008). Bu tür kompleksler, özellikle borlanmış gübreler, deterjanlar, ağartma maddelerinin kullanımı böcek öldürücüler dahil olmak üzere çeşitli uygulamalardan kaynaklanan yüzey ve yeraltı sularını kirleten, suda çözünür bor bileşikleri olmak üzere insan sağlığına ciddi bir tehdit oluşturabilmektedir (Özdemir vd., 2003). Bor ile su kirlenmesinin kaynaklarını temsil eden şematik bir diyagram şekil 2.9.'te gösterilmektedir (Nasef vd., 2014).



şekil 2.9. Bor ile su kirlenmesinin kaynakları

2.1.10.1. Mikroorganizmalar üzerine etkisi

Bringmann ve Kuhn (1980) tarafından yapılan bir çalışmada çeşitli mikroorganizmalar için borun toksisite eşikleri (TT'ler) belirlenmiştir. *Pseudomonas putida* bakterisinin TT'sinin 290 mg/L bor olduğunu bulmuşlardır. Toksisite eşiği, bir kimyasalın inhibe edici etkisinin bir kontrol grubuna karşı organizma miktarında >%3'lük bir farka yol açtığı konsantrasyon olarak tanımlanmıştır. *Scenedesmus quadricauda*'nın TT'si 0,16 mg/L iken protozoan *Entosiphon sulcatum*'un TT'si 0,28 mg/L'dir (Bringmann ve Kuhn, 1980)

Bor açısından zengin ortamlarda, *Chlorella pyrenoidosa* , *Anabaena* PCC 7119, *Anacystis* ve *Chlorella vulgaris* *nidulans* dahil olmak üzere mikroalglerin büyümesini, nitrat kullanımını ve fotosentezini engellemektedir (Xueqing Chen vd., 2019).

Evsel atıksu arıtımında, 20 mg/L'lik bir bor konsantrasyonu prosesi etkilememiştir (Howe, 1998). Ancak, Banerji vd. (1968), aerobik aktif çamur biyolojik arıtımında 10 mg/L'den daha yüksek konsantrasyonlarda kimyasal oksijen ihtiyacının (KOİ) gideriminde önemli bir düşüş gözlemlemişlerdir. Buna ek olarak borun, mikroorganizmalarda asit sentezinde ve hücre yapılarında işlevinde rol oynadığı gösterilmişlerdir ayrıca 100 mg/L'lik bir bor konsantrasyonunda aktif çamurun endojen solunumunda iki kat azalma gözlemlemişlerdir.

2.1.10.2. Borun bitkiler üzerine etkisi

Bitkiler için bor, karmaşık bir pektik polisakarit olan Rhamnogalakturonan-II (RG-II) ile çapraz bağlı ağ yoluyla hücre duvarını stabilize etmede önemli bir rol oynamaktadır (O'Neill vd., 2004). Bor, bitkilerde üreme gelişimi ve uyarımı, tohum kalitesi ve biyosentezi gibi diğer birçok işlevi etkilemektedir (Landi vd., 2019).

Warrington, borun bitki büyümesi ve gelişiminde çok önemli bir rol oynadığını ilk keşfini 1923'te yapmıştır. Bitkiler toprakta çözünen tüm borları içermektedir. Topraktaki bor miktarı aynı bitkinin büyüme faktörünü etkilemektedir. Bu

nedenle mikro besin elementleri (Fr, Zn, Mn, Cu, B, Mo, Cl) arasında toksisite belirtileri ve bor eksikliği bitkilerde en sık görülen etkiler arasında bulunmaktadır (Parks vd., 2005).

Bitkilerin yüksek bora karşı ortak tepkileri, zayıf kök gelişimi, fotosentezin bozulması ve reaktif oksijen türlerinin oluşumuna bağlı olarak artan oksidatif stresi içermektedir (Landi vd., 2019). Bor eksikliği ile bor toksisitesi arasındaki aralık dardır ve türlere göre büyük farklılıklar göstermektedir (Mercado-Borrayo vd., 2019). Bor fazlalığının neden olduğu toksisite etkileri çevrede bor noksanlığına göre daha yaygındır. Bitkiler için, kenar ve uç nekrozu ve yapraklarda sararma lekeleri, kök hücre bölünmesinin azalması, ardından daha zayıf fotosentez ve daha az verim, hatta bitkilerin ölümü gibi bazı toksik semptomlar bulunmaktadır (Hilal vd., 2011; B. Wang vd., 2014; Wei vd., 2011).

Ayrıca sulama suyundaki yüksek bor konsantrasyonu, meyve verimini azaltmakta, erken olgunlaşmaya ve büyük yaprak hasarına neden olarak bitki örtüsüne zarar verebilmektedir (Geffen vd., 2006).

Çürümüş bitki yapıları, toprağın üst tabakasında bulunan bor kaynağıdır. Fotosentez miktarı, kök gelişimi ve atmosferden karbondioksit emiliminin tümü borik asit ile artmaktadır. Hücre duvarının yapısal stabilitesinin korunmasında rol oynamaktadır. Öte yandan, aşırı konsantrasyon bitkiye zararlı olabilmektedir (Butcher vd., 1992).

Topraklarda 2-200 ppm konsantrasyonlarda bor bulunmaktadır. Bunun %5'inden azı bitkiler tarafından kullanılmaktadır. Normal şartlar altında, sulama sularında maksimum 0,5 ppm'de bulunmalıdır. Bor içeriği belirlenen eşiklerin ötesindeyse bitki büyümesi ya engellenmekte ya da tamamen ölmektedir. Tersine, 4 ppm'den fazla bor konsantrasyonları, buna dirençli bitkiler için zararlı olabilmektedir (Jalali vd., 2016).

Verimliliği ve kaliteyi düşüren bitkilerin besin yapılarında hastalıklara neden olmasının yanı sıra tarım topraklarında bor fazlalığı veya eksikliğinin bitkiler aracılığıyla insan ve hayvan sağlığı üzerinde de etkisi bulunmaktadır.

Bitkiler için bor, şeker taşınması, hücre duvarı sentezi, odunlaşma, hücre duvarının oluşumunda karbonhidrat metabolizması, RNA metabolizması, solunum, fenol metabolizması, biyolojik zar yapısı ve işlevi, şeker translokasyonu, hormon etkisi, apikal meristem büyümesi ve işlevi için önemlidir. Nükleik asit sentezi ve işlevlerinde kayda değer ve önemli sonuçları bulunmaktadır. Bor noksanlığı bitkilerde kök ve yaprak büyümesinin geriliği, ağaç kabuğunun yarılması, enzim reaksiyonlarının gecikmesi ve yaprak fotosentez gibi bir dizi hasara neden olabilmekte ve hatta bitkilerin ölümüne bile yol açabilmektedir (Goldbach vd., 2007; Howe, 1998; Kabay vd., 2010).

Bor, polihidroksil yapıları oluşturmak için hücre duvarının bileşenleri ile reaksiyona girerek hücre zarının ince yapısına ve etkili sentezine katkıda bulunmaktadır. Yetersiz bor seviyesine sahip bitkiler, hücre duvarlarında önemli deformasyonlar sergilerlemektedir (B. S. Demir, 2005).

Hatay'ın Amik Ovası, Dört Yol, İskenderun, Samandağ, Kırıkhan, ve Reyhanlı ilçelerinde yapılan bir araştırmada toprak örnekleri ile bu topraklarda yetişen 32 farklı sebze ve meyve çeşidinden örnekler toplanmış ve bitkilere aktarılan bor miktarları ile bitkilerin bor içeriği arasındaki ilişki incelenmiştir. Toprak örneklerinde bulunan bor miktarları 32,40 ile 93,40 mg/kg arasında değişmiştir. Toprak örneklerinin pH değerleri 7,20 ile 8,65 arasında değişmiştir. Bor, pH değerleri 8'in üzerinde olan topraklarda $B(O)_3$ anyonu şeklinde bulunmaktadır. Bu formda, alüminyum ve demir oksitlerin yüzeylerine kolayca adsorbe edilebilmekte ve yüzeyi kil minerallerinin yan yüzeylerinde bulunan OH^- grupları ile kolayca değiştirebilmektedir. Sonuç olarak, yerde kalmayı tercih eder ve bitkiler tarafından emilmezler. Sonuç olarak Hatay Bölgesi topraklarının bor bakımından yüksek olduğu tespit edilmiştir. En yüksek bor içeren bitki konsantrasyonuna sahip bitkiler bakla, kekik, nane, nar, ayva kırmızı lahana, ve portakal olarak belirlenmiştir. Bitkilere iletilen bor miktarları ile toprak örneklerinin bor konsantrasyonunun güçlü bir şekilde ilişkili olduğu bulunmuştur (Okur, 2008).

Japonya'nın Kochi Bölgesi, tarımsal bölgelerden otuz farklı toprak örneği üzerinde yaptığı araştırma, tahıl üretim verimini artırmak için bölgeleri nemlendirmek için bor içeren gübrelerin kullanılması gerektiği sonucuna

varmıştır. Pakistan'da bor açığının 6x105 hektarlık pirinç alanını olumsuz etkilediği gösterilmiştir (Rashid, 2000).

Bor eksikliği bitkinin bağlayıcı dokularını hemen etkiler ve bu da çeşitli dokuların gelişmesini ve doğal şeklini almasını engellemektedir. Bu, nihai ürünün verimini ve kalitesini doğrudan etkilemektedir. Eşzamanlı olarak, bitkiler su düzenlemelerinde bir bozulma yaşarmaktadır, bu da karbonhidratların iletimini zorlaştırmaktadır. Köklerin normal büyümesi için kalsiyum iyonları ve borik iyonlar da gerekmektedir (Wilcox, 1958).

2.1.10.3. Borun hayvanlar üzerine etkisi

Tre bağlı olarak kilogram başına 1,2–3,45 gram bor hayvanlar için ölümcül dozajdır. Araştırmalar, hayvan içme suyundaki 2,5 g/L borik asidin gelişimi azalttığını göstermektedir (D. Uygan, 2004).

Alabalık çalışmasının bulgularına göre, 2 g/L borik aside maruz kalan balıkların herhangi bir olumsuz etkiye maruz kalmadığını göstermektedir; balık derisinin koyulaşması 5 g/L'de, akut zehirlenmenin 10 mg/L'de kaydedildiği tespit edilmiştir. 19-19,6 g/L bora maruz kalmanın deniz yaşamı için ölümcüldür (D. Uygan, 2004).

Bora maruz kalan embriyonik ve erken larva suda yaşayan hayvanların boradan etkilendiği gözlemlenmiştir (Howe, 1998). Borik aside maruz kalma, hem erkek hem de dişi Afrika pençeli kurbağası *Xenopus laevis* için üreme toksisitesine neden olmaktadır (Fort vd., 2016). Akut bor maruziyeti üzerine nil tilapia, *oreochromis niloticus*ta kan hücrelerinde ve sperm hücrelerinde hasar gözlenmiştir (Acar vd., 2018).

Farelerin içme suyuna 0,84 mg/kg oranında bor eklendiğinde hiçbir yan etki gözlemlenmemiştir. Bununla birlikte, başta üreme organları olmak üzere çeşitli sistemlerde bor artan miktarının artmasıyla ve uzun sürede hasarlar gözlemlenmiştir (D. Uygan, 2004).

Borun kansere neden olup olmadığını öğrenmek için hayvanlar üzerinde yapılan çalışmalara göre borik asit ve boraks jeostatik değildir. Yüksek

konsantrasyonlarda bile bor ve bor bileşiklerine maruz kalmanın kromozomal anormallikler, gen mutasyonları veya kanser üretmediği keşfedilmiştir (Mergan, 2006)

Zebra balığı (*Danio rerio*), alabalık (*Oncorhynchus mykiss*) ve kurbağaların (*Xenopus laevis*) üremesi bor eksikliğinden etkilenen türler arasında olduğu gösterilmiştir (Tanaka vd., 2008).

Borun civcivlerde uzun kemiklerdeki büyüme plakasının olgunlaşmasını arttırdığı bulunmuştur (Hunt, 1994).

2.1.10.4. Borun insan yaşamı üzerine etkisi

Doğal olarak bor, insan vücuduna epidermis, nefes alma ve besin zinciri yoluyla girmektedir. İlk 24 saat içinde vücuda giren bor bileşiklerinin %90-95'i idrarda herhangi bir değişikliğe neden olmadan elimine edilmektedir; kalan kısım karaciğerde, dalakta, dişlerde, kıl köklerinde, tırnaklarda ve kemiklerde birilmektedir. Yüksek miktarda bor baş ağrısı, baş dönmesi, titreme, kusma ve ishal gibi semptomlara neden olabilmektedir. Karaciğer, böbrekler, deri ve merkezi sinir sistemi ile ilgili anomaliler de görülebilmektedir (Demirçivi, 2008).

Gıda -özellikle meyve, kuruyemiş ve şarap- insanlar için ana bor kaynağı olmasına rağmen, bor madenciliği ve bitki işlemede çalışanlar çevrelerinden de bor maruziyeti artabilmektedir (Parks vd., 2005; Robbins vd., 2010). Çizelge 2.15.'te ayrıca farklı besinlerdeki bor miktarı görülmektedir. Hamilelikte aşırı bor tüketiminin, insanların erkek üreme sistemi üzerindeki etkisinin hayvanlar üzerindeki etkisi kadar önemli olmasa bile insan fetüsü üzerinde etkili olduğu tespit edilmiştir (Igra vd., 2016). Kronik bor maruziyeti ayrıca kilo kaybı, ishal, iştahsızlık ve böbrek yetmezliğine neden olabilmektedir (Ulusik vd., 2018; WHO, 2009).

Çizelge 2.15. Besinlerin bor içerikleri

Gıda	Bor İçeriği (µg/100g)	Gıda	Bor İçeriği (µg/100g)
Kuru Üzüm	2200	Muz	135
Yer Fıstığı	1700	Bezelye	130
Fıstık Ezmesi	1450	Taze Fasulye	120
Şarap	610	Domates Sosu	120
Şeftali	530	Lahana	120
Börülce	490	Patates	110
Tahıllar	450	Marul	105
Fasulye	400	Pizza	76
Lima	370	Portakal Suyu	72
Elma	360	Spagetti	65
Patates Cipsi	325	Domates Suyu	63
Üzüm Suyu	300	Balık	54
Elma Püresi	280	Hamburger	51
Armut	280	Ekmek	46
Portakal	260	Mısır	46
Brokoli	250	Pirinç	32
Meyve Kokteyli	240	Kahve	29
Havuç	230	Tavuk	27
Soğan	190	Dondurma	22
Elma Suyu	180	Süt	18
Kavun	180	Meyve Suyu	16
Ispanak	180	Kola	13
Sığır Eti	170	Bira	12
Çorba	140	Çay	9

Bor, olumlu faydalarının yanı sıra kalsiyum, D vitamini ve diğer mineralleri de düzenlemektedir. Kemik yapısını koruyan kalsiyum ve magnezyumun azalmasını önlemektedir. Günde 3,25 mg'a kadar borun motor becerileri, tepki sürelerinin, kısa ve uzun süreli hafızanın ve hatırlama kapasitelerinin gelişimini desteklediği belirtilmektedir. İnsanların, daha düşük oranlarda bor alındığında zihinsel ve psikomotor olarak daha az başarılı oldukları kaydedilmiştir. Bu bulgulara dayanarak, bor zihinsel işlev ve beyin sağlığı için temel bir unsur olarak kabul edilebilmektedir (Penland, 1994).

Ek olarak, borun insan vücudundaki glikoz, amino asitler, kalsiyum, magnezyum ve bazı hormonlar gibi çeşitli maddelerin metabolizmasında rol oynadığı bilinmektedir. Sonuç olarak, mikromineral durumda değişikliklere, düşük hormon seviyelerine, anormal kemik oluşumuna, idrarda yüksek kalsiyum

konsantrasyonuna ve yetersiz bor tüketimine neden olmaktadır (Ulusik vd., 2018).

Yapılan bir araştırmaya göre bor oranı yüksek gıdaların kemik erimesini engellemeye yardımcı olmasının muhtemel olduğu belirtilmiştir. Kemik erimesi riski yüksek olan ve 48-82 yaş arası kadınları içeren bir araştırmada, borun Ca ve Mg metabolizmasını artırarak östrojenik olarak katkıda bulunduğu gösterilmiştir (Nielsen vd., 1987).

Sağlık açısından en uygun bor miktarları çocuklar için 1,5 mg, 11-18 yaş arası erkekler için 2 mg, yetişkin erkekler için 2 mg, menopoz öncesi kadınlar için 3 mg, hamile kadınlar için 2,5 mg ve emziren anneler için 2,5 mg'dır.

2.1.11. Bor standardı

Borun neden olduğu bir dizi çevre ve sağlık sorunu bulunduğundan, 1984 yılında Dünya Sağlık Örgütü (WHO) bir önlem alınmasına karar vermiştir ve 1993 yılında sağlık temelli bir kılavuz yayınlayarak içme sularına 0,3 mg/L'lik bir sınır değeri getirmiştir. Bu değer, o yıllardaki yüksek bor seviyelerine sahip alanlarda arıtım teknolojisi yetersizliğinden dolayı 1998 yılında 0,5 mg/L'ye çıkartılmıştır. 2000 yılında yapılan detaylı araştırmalar neticesinde ve gelişen arıtma tekniklerinin de yardımıyla WHO bu limit değeri 0,3 mg/L olarak revize etmiştir (WHO, 2008). WHO uzun yıllardır bor bileşiklerinin için limit değerlerini 0,3-0,5 mg/L gibi düşük bir aralıklarda tutmuştur. Ancak son zamanlarda, Deniz Suyundan Arındırma Rehberi Uzman Grubu, deniz suyunda bor seviyelerini oldukça yüksek olması ve bor gideriminin zorluğu nedeniyle, toksisite hakkındaki yeni düşüncelerin ışığında, bor klavuzunun yeniden gözden geçirilmesini tavsiye etmiştir (Missaoui vd., 2013; WHO, 2009). Bu nedenle, İçme Suyu Kalite Komitesi 2009 yılının 9-13 Kasım haftası yaptıkları toplantıda, borun limit değerini 2,4 mg/L olarak revize edilmesini önermiştir. 2009 yılında alınan karardan sonra WHO, içme suyundaki bor limit değerini 2,4 mg/L olarak revize etmiştir; 2011 yılında uygulanmıştır (Ezechi vd., 2014; WHO, 2009).

Gözden geçirilmiş klavuz değeri, aynı yıl yayınlanan İçme Suyu Kalitesi Kılavuzu, 4. Baskıya dahil edilmiştir. 2011 yılında WHO, borun klavuz değerini 2,4 mg/L

olarak revize etmiştir (Vasudevan vd., 2013). Ancak, sadece birkaç ülke WHO tavsiyesine uymaktadır. 2,4 mg/L değeri, özellikle sulama suyunun büyük miktarda tuzdan arındırma tesisleri tarafından sağlandığı Güney ve Güney-Batı Asya ve Afrika gibi düşük yıllık yağış bölgelerinde birçok mahsulün tolere konsantrasyonunu aştığı için risk oluşturmaktadır (Guan vd., 2016; Hilal vd., 2011).

İngiltere, Güney Kore ve Japonya'da ve Avrupa Birliği Bor yönetmeliğinde sınır değeri 1,0 mg/L'dir. ABD'de bor ile ilgili federal düzenlemeler bulunmamakla birlikte, bor düzenlemeleri eyaletten eyalete 0,6 ila 1,0 mg/L aralığında farklılık göstermektedir (B. Wang vd., 2014). Kanada, Brezilya ve Avustralya, önerilen bor içeriğini sırasıyla 5 mg/L, 4 mg/L, 4 mg/L olarak belirlemiştir; bu değerler, WHO yönergesinden çok daha yüksek seviyelerdedir (Delazare vd., 2014; Hilal vd., 2011).

Çizelge 2.16. Çeşitli bölgelerde içme suyunda ve endüstriyel atıksularda izin verilen düzenlenmiş bor seviyesi

Bölge	İçme Suyu Sınır Değeri mg-B/L	Deşarj Sınır Değeri mg-B/L	Kaynak
WHO	2,4	-	(WHO, 2009)
ABD,Kaliforniya	1	-	(USEPA, 2006)
ABD, Wisconsin	0,9	-	(USEPA, 2006)
ABD, New Hampshire	0,62	-	(USEPA, 2006)
ABD, Florida	0,63	-	(USEPA, 2006)
ABD, Maine	0,63	-	(USEPA, 2006)
ABD, Minnesota	0,6	-	(USEPA, 2006)
Kanada	5	-	(CDW, 2008)
Brezilya	-	5	(Zero Discharge of Hazardous Chemicals)

			Programme, 2015) (Water ve Management, 2017)
Avustralya	4	-	
Güney Kore	1,4	-	(Management, 2015)
Japonya	1	10	(Okinawa vd., 2002)
Singapur	2,4	5	(Zero Discharge of Hazardous Chemicals Programme, 2015)
Çin	0,5	2	(J. Y. Lin vd., 2021)
Malezya	0,5	4	(Ministry of Health Malaysia, 2018)
Hindistan	0,5	2	(Zero Discharge of Hazardous Chemicals Programme, 2015)
İsrail	0,3	1,5	(Zero Discharge of Hazardous Chemicals Programme, 2015)
Suudi Arabistan	0,5	-	(Kochkodan vd., 2015b)
Türkiye	1,0	-	(Deliboran, 2020)

2.1.12. Bor giderim yöntemleri

Borun su ve atıksulardan giderimi için kolay bir yöntem bulunmamaktadır. Ortamdaki bor muhtevasına göre bir veya birden çok yöntem uygulanabilmektedir. Bor arıtımı için çalışılan ana prosesler şunlardır: kimyasal çöktürme, solvent ekstraksiyonu, ters osmoz ve nanofiltrasyon, elektrokimyasal prosesler ve adsorpsiyon prosesi.

2.1.12.1.Kimyasal çöktürme

Atıksudaki askıda kalan parçacıkların, yağların, metallerin ve diğer inorganik malzemelerin giderilmesinde denenmiş ve doğrulanmış bir yöntem olarak kimyasal çöktürme sıklıkla kullanılmaktadır. Bu teknik genellikle çözeltide asılı kalan veya parçalanmış yabancı maddelerin çözeltiden çıkarılmasını ve filtrelenebilecek veya santrifüjlenebilecek katı bir çökelti oluşturmalarını garanti etmek için kullanılmaktadır. Atıksuyun üretim ve çökeltme aşamaları sırasında iyonlar ve parçacıklar büyük bir çökelti tarafından tutulabilmektedir. Pıhtılaştırıcılar, çökeltme işleminde, çözeltideki askıda kalan küçük parçacıkları toplayıp daha büyük agregatlara dönüştürmek için kullanılmaktadır. Proses birçok sistemde uzun süreli deneyimlerle test edilmesi, düşük bakım maliyetleri, çeşitli arıtma kimyasallarının (özellikle kireç) satın alınabilirliği ve kendi kendine çalışma potansiyeli, faydalarından bazılarıdır (EPA,2006)

Atıksuyun bor konsantrasyonu %0,3 B₂O₃ veya daha fazla olduğunda bu proses uygulanmaktadır. Çökeltme maddeleri arasında kireç, bakır, manganez, kobalt, magnezyum oksit, iki değerlikli metal hidroksit, iki değerlikli metal sülfat ve iki değerlikli metal sülfatın birleşimi yer almaktadır (Kalafatoğlu, 2000).

Bor giderimi için inorganik ve organik kimyasallar dahil olmak üzere kullanılabilir çeşitli koagülantlar vardır. Kireç ile gerçekleşen koagülasyon işleminde bor miktarını 1000 mg/L'den, yaklaşık 400 mg/L'ye düşmesi gözlemlenmiştir. Daha sonra, koagülasyon/çökeltme için metal tuzlarının veya organik polielektrolitlerin kullanılması, bor konsantrasyonlarını 400 mg/L'nin altına düşürebilmektedir. Ancak suyun yüksek veya düşük pH'ı arıtma verimliliğini de düşürebilmektedir. Dolayısıyla bu yöntem pH'ı ayarlamak ve yüksek giderim verimi için büyük miktarda alkaliye ihtiyaç duymaktadır. Özellikle düşük bor başlangıç konsantrasyonu (50 mg/L'den az), yüksek kimyasal dozları ve diğer yardımcı maddeler için yüksek bor giderim verimliliği elde etmek amacıyla koagülantlar gereklidir. Bu nedenle, bu teknik, bertaraf için büyük miktarda çamur üretmekte ve bazen fahiş derecede yüksek işletme maliyetine yol açabilmektedir.

İnorganik koagülant olan kireç-soda işlemi, içme suyu arıtımında ve endüstriyel su temininde sertliğin giderilmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bor giderimi ile ilgili ilk çalışmalar, bor giderimi için kireç kullanmanın fizibilitesini araştırmak amacıyla yürütülmüştür. Bu ilk çalışmalar, borun sulu çözeltiden kireçleme yoluyla uzaklaştırılmasının pH'a, reaksiyon süresine ve bağlı konsantrasyona güçlü bir şekilde bağlı olduğunu ortaya koymaktadır (Farmer, 1978). Kireç miktarının B:Ca mol oranı olarak yaklaşık 2,65:1 ile sınırlandırılmasıyla, borik asit çözeltisindeki bor seviyeleri 25 °C'de 6,200 mg/L'den 450 mg/L'ye kadar düşürülebilmektedir. Katı faz genellikle boratlar ve reaksiyona girmemiş kireç karışımlarından oluşmaktadır. Aşırı kireçlemenin kullanılması, her ne kadar 400 mg/L'den daha düşük çözünür bor seviyeleri elde edilse de nihai çözeltinin pH değerinin 12'den büyük olmasıyla sonuçlanmıştır ve önemli miktarlarda reaksiyona girmemiş kireç içeren katı fazlar meydana gelmiştir (Kydd, 1983).

Son zamanlarda, borik ve sülfürik asitlerin toz kireçle nötrleştirilmesinden oluşan iyi adapte edilmiş bir çökeltme işlemi tespit edilmiştir. Optimum koşullar altında (50 g/L toz kireç, 90 °C sıcaklık ve 2 saatlik karıştırma süresi), çözeltideki artık bor konsantrasyonu 700'den 50 mg/L'nin altına düşürülmüştür (Remy vd., 2005).

Bor giderimi için kalsiyum, magnezyum, alüminyum, çinko, manganez, demir (II) ve demir (III) tuzları gibi tek metal tuzlarının kullanımı araştırılmıştır. Kalsiyum tuzlarının kullanımı (alkali ile birlikte) çok az bor giderimiyle sonuçlanmıştır. Alüminyum, demir (III) ve manganez tuzları en uygun reaktiflerdir. Anyonlara dayalı tuzların seçiminde yüksek maliyetler nedeniyle nitratlar ve asetatlar göz ardı edilmiştir ve endüstriyel bir durumda sülfatların klorürlere tercih edileceği düşünülmüştür.

Demir tuzları borun iyi bir şekilde giderilmesini sağlar ve reaksiyon, reaktiflerin eklenmesinden hemen sonra tamamlanmaktadır. Demir (III) tuzları en iyi reaktiflerdir, çünkü demir (II) çökeltilerinin filtrelenmesi daha zordur ve filtratlarda ikincil çökeltme meydana gelmektedir. Bor, pH 8-9'da demir tuzları ile çözeltiden etkili bir şekilde uzaklaştırılabilmektedir. 10 mg/L'nin altındaki bor seviyeleri, reaktifin ard arda eklenmesiyle elde edilebilmektedir (Farmer, 1979).

Magnezyum oksitle muamele, bor içeriğinin iyi bir şekilde azaltılmasına olanak tanımaktadır; eliminasyon seviyeleri, optimum koşulda %95'in üzerine ulaşabilmektedir. Ancak elde edilen sonuçlar, prosesin eklenen reaktifin kalitesinden ve reaktif ile çözelti arasındaki temas süresinden güçlü bir şekilde etkilendiğini göstermektedir. Dengeleme süresi suyun sıcaklığına bağlı olduğu belirtilmiştir (Del Mar De La Fuente Garcia-Soto vd., 2006).

Bor giderimi için magnezyum oksidin kullanımındaki diğer bir problem, malzemelerin yeniden kullanım için kolaylıkla yeniden oluşturulamamasıdır. B_2O_3 'ün kaynama noktası 1500 °C, erime noktası ise 450 °C'dir. Daha sonra, magnezyum oksidin rejenerasyonu en az 500 °C'de ısıtmayı gerektirmektedir, bu da enerji açısından maliyetlidir ve borun metal oksitten yalnızca termal ısıtma ile uzaklaştırılması zor olduğundan geri kazanım verimliliği düşüktür. Ancak B_2O_3 hızla borik asite hidratlaşabilir durumdadır; bu nedenle ısıl işleminden sonra B_2O_3 'ün metal oksitten ayırmak için su kullanmanın mümkün olduğu varsayılabilir, ancak bunun doğrulanması için daha fazla iş gücüne ihtiyaç duyulmaktadır (Hu vd., 2013).

Bor çözeltilerinden borun çökeltilmesi için zirkonil klorür, krom (III) nitrat ve nikel (II) tuzları kullanılabilir. 400 mg/L bor çözeltilerinin fazla reaktifle işlenmesiyle 20 mg/L kadar düşük bor seviyelerine ulaşılabilir. Borat hidratlı zirkonya (yaklaşık olarak $Zr(OH)_4$) üzerine adsorbe edilebilir. Zirkonyum(IV), nikel(II) ve krom(II) tuzları etkili borat çöktürücüleri olmasına rağmen, maliyet söz konusu olduğunda büyük olasılıkla bunların endüstriyel bir durumda kullanılmasını engellemektedir (J. Xu vd., 2007).

Çinko bileşikleri, oda sıcaklığında pH 8-9'da bor düzeylerini 100 mg/L'ye kadar düşürebilmektedir, ancak filtreleme aşaması oldukça zordur ve böyle bir yöntemin maliyeti muhtemelen caydırıcı derecede yüksek olduğu için tercih edilmemektedir (Farmer, 1979).

Borun sulu çözeltiden tek başına polivinil alkol (PVA) ile veya hem PVA hem de diğer inorganik katkı maddeleri ile oda sıcaklığında uzaklaştırılmasını incelemek için bir çalışma yürütülmüştür. Bor konsantrasyonu 150 mg/L'ye kadar olan bir

numuneye PVA'nın aşırı dozda verilmesiyle bor giderimi en fazla %60'a ulaşmıştır (Sanderson, 1977).

Hidroksikarboksilik asitler ve borik asit arasında kompleksler oluşturulabilmektedir. Kompleksin stokiyometrisi, bora bağlanmak için mevcut olan grupların sayısına (sulu veya karboksilik), çözeltinin pH değerine, ligand ve boratın bağıl konsantrasyonlarına ve hazırlama moduna bağlı olduğu belirtilmektedir (Y. Xu vd., 2008).

Bir dioksime koordinasyonla bağlanan hem bor hem de demir içeren nötr bir kompleks bileşiğin çöktürülmesiyle borik asit ve boratın sulu çözeltiden uzaklaştırılmasını incelemek için çalışmalar yürütülmüştür. Sonuçlar, oksimin demir sülfatla reaksiyonundan bir demir (II)-dioksim kompleksinin oluştuğunu ve bunun, sulu çözeltiden borik asit veya boratın önemli ölçüde uzaklaştırılmasına izin verdiğini göstermektedir. %90'dan fazlası borik asit, 1,2-sikloheksandion dioksim (nioksim) kullanıldığında başlangıç konsantrasyonu 1000 mg/L olan bir çözeltiden B olarak ayrıştırılması mümkündür (Sanderson, 1977).

2.1.12.2. Solvent ekstraksiyonu

Bor, sudan sıvı-sıvı ekstraksiyonu ile uzaklaştırılabilir. Bu işlem, suda çözünmeyen bir polihidroksi bileşiğinin, suyla karışmayan ve bor ile spesifik karmaşıklığa sahip uygun bir solvent içerisinde çözülmesini içermektedir. Bu teknik, özellikle %1,7 civarında bor konsantrasyonuna sahip olan zayıf tuzlu sulardan ve tesis sonu borun geri kazanılması için geliştirilmektedir. Yüksek konsantrasyonlu akışlarda etkilidir ve borun sudan uzaklaştırılmasından ziyade borik asit üretimine yöneliktir. 10 mg/L civarındaki düşük konsantrasyonlu atıksular için hiçbir veri sunulmamıştır (Grinstead, 1972; Okay vd., 1985).

Sulu çözeltiden borun ekstrakte edilmesi için kullanılan solventler uygun şekilde üç gruba ayrılabilir: (i) borik asit ile reaksiyona girerek nötr bir ester oluşturanlar, (ii) borik asidi şu şekilde ekstrakte edebilenler: fiziksel çözünürlüğün bir sonucu ve (iii) karmaşık bir borat tuzu oluşturmak üzere tetrahidroksi borat ile reaksiyona girenler.

2-etil heksanol içindeki N, N-Bis (2,3-dihidroksipropil) oktadesilaminin (BPO), borik asidin sulu çözeltilerden sıvı-sıvı ekstraksiyonunda çok etkili olduğu gösterilmektedir. %1,2'lik (a/a) borik asit konsantrasyonlarında, tamponsuz koşullarda BPO'nun yaklaşık %98'i bor şelasyonunu içermektedir. Kompleks bor, 2 M H₂SO₄ çözeltileri ile işlenerek organik fazdan geri kazanılabilmektedir (Bıçak vd., 2003).

2.1.12.3.Ters osmoz ve nanofiltrasyon

Ters osmoz (RO), borun içme suyundan uzaklaştırılmasında etkili bir yöntemdir. Düşük tuzlu sulardan içme suyu üretimi için, düşük basınçlı RO membranları ile %80'den fazla süzüntü geri kazanımı sağlanabilmektedir. Bu nedenle, deniz suyunun tuzdan arındırılmasında bor giderimi için, gerekli bor giderme verimliliğini elde etmek amacıyla ve düşük enerji tüketimiyle çok kademeli bir RO sistemi tercih edilmektedir. Borun giderimi esas olarak besleme suyunun pH'ına bağlıdır. İyonik yüklerin bulunmamasından dolayı molekülün hidrasyonu bu yükleri artıramamakta ve daha az güçlü yapıya sahip olmaktadır. Bu, daha küçük bir boyuta ve molekülün bir zar tarafından daha az giderilmesine neden olmaktadır. Öte yandan ayrılmış form (örneğin, B(OH)₄⁻) tamamen hidratlanacaktır bu da daha büyük yarı çapa ve iyonun negatif yükünün artmasına neden olacaktır (Dilek vd., 2002; Van Der Bruggen vd., 2003).

Dydo vd. (2005) araştırmasında, 25,4 ± 0,7 mg/L element içeren kimyasal ağartma çamurundan bor giderimini incelemek için ters osmoz ve nanofiltrasyon kullanmışlardır. Maksimum çalışma basıncında çalışmak üzere Filmtech membranları BW-30, TW-30, NF-90 ve NF-45 kullanılmıştır. Deneysel sonuçlara göre, ağartma toprağının pH seviyesi ve membran tipi, geri kazanımdan bağımsız olarak bor tutulumu üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğu belirtilmiştir. Verilere daha yakından bakıldığında, besleme suyunun pH'ı, ters osmoz membranlarının uzun vadede en iyi şekilde çalışabilmesi için maksimum değer olan 11'e yaklaşıldığında borun başarılı bir şekilde elimine edildiği ortaya çıkmaktadır. Yalnızca BW-30 membran kullanılması %50'nin üzerinde bir geri kazanım oranı, maksimum bor giderimi (yaklaşık %99) ve yeterince düşük bir bor kaybı (<1 ppm) ile sonuçlandığı gösterilmektedir. Bu nedenle iki veya üç

aşamalı ters ozmoz/nanofiltrasyon sisteminin alkali ortamda çalıştırılmasının borun başarıyla uzaklaştırılacağına inanılmaktadır.

Glueckstern ve Priel'e (2007), göre deniz suyundaki tuzlu suyun arıtılmasına yönelik ters ozmoz sistemleri genellikle yüksek pH seviyelerinde ($\text{pH} \geq 10$) çalışmakta ve iki geçiş gerektirmektedir. Biraz tuzlu sularda bor içeriğini azaltmak için bu yaklaşım özellikle uygun maliyetli değildir. Bunun için bor seçici iyon değiştirici reçineler gibi teknikler daha uygun durumdadır. Bununla birlikte, özellikle deniz suyunun arıtılması sırasında önemli miktarda bor içeriği söz konusu olduğunda membranların inşa edilmesi tavsiye edilmektedir. Yalnızca ters ozmoz membranlarının kullanılmasına bir alternatif, yüksek bor içeriğine sahiptir ancak düşük tuzlu su kalitesine sahip kaynakların ihtiyaç duyduğu bor konsantrasyonunu ($< 0,5 \text{ mg/L}$) azaltmak için daha entegre bir sistem kullanılmaktadır. Bu, düşük tuzlu su kaynağındaki bor oranını $0,62 \text{ mg/L}$ 'den $0,3 \text{ mg/L}$ 'ye indirgenmiştir.

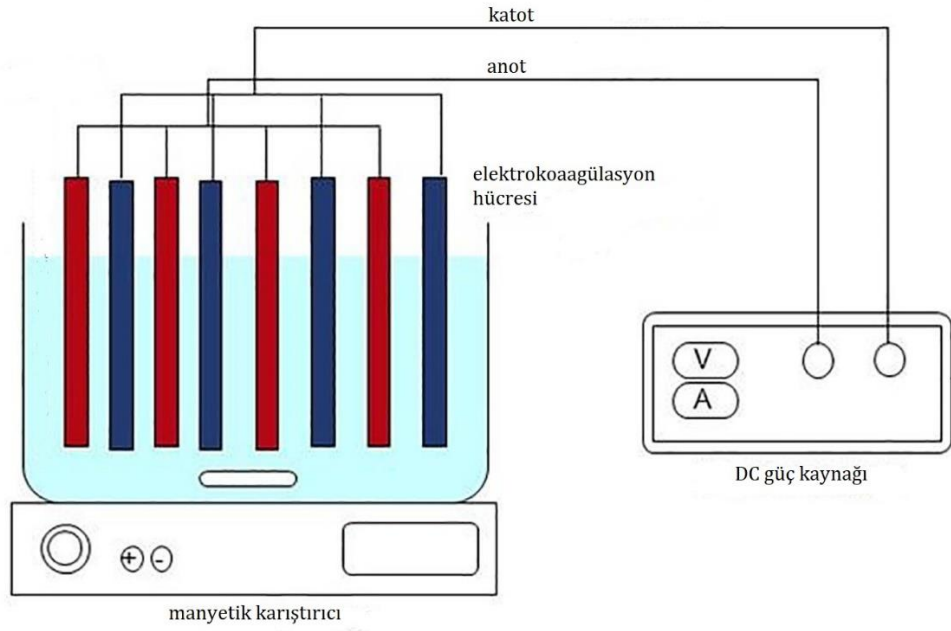
2.1.12.4.Elektrokoagülasyon

EK prosesi, su/atıksu çözeltisi içerisine yerleştirilmiş metal elektrotlar ve bu elektrotların bağlı olduğu bir DC güç kaynağı ile mevcut ortama elektrik verilerek ve verilen akımın yoğunluğuna, çözeltinin pH değerine bağlı olarak çözünme oranı değişen elektrot malzemesi ve kirleticilerin reaksiyona girmesi sonucunda giderilmesini sağlayan bir prosestir (Mollah vd., 2001)

EK yönteminde dikkat edilmesi gereken parametreler şunlardır:

- pH
- Akım yoğunluğu
- Elektroliz süresi
- Elektrot türü
- Karıştırma hızı
- Elektrotlar arası mesafe

EK prosesinin şematik gösterimi Şekil 2.10.'da yer almaktadır.



Şekil 2.10. EK prosesinin şematik gösterimi

EK işleminde, bir DC güç kaynağı ile elektrotlara akım verildiğinde, anot elektrot elektronlar sağlanarak oksitlenir ve katot elektrotu elektronları alarak indirgenmektedir. Katotta metal katyonlarının indirgenmesinin doğrudan bir sonucu olarak hidroksit iyonları üretilmektedir (Solak, 2013; Koby vd., 2010).

Genel olarak, EK işleminin birbirini takip eden üç aşamayı içerdiği kabul edilmektedir:

- 1.Aşama: Kullanılan elektrotun elektrolitik oksidasyonu ile pıhtılaştırıcıların oluşumu;
- 2.Aşama: Kirletici maddelerin dengesizliği, partikül süspansiyonu ve emülsiyonların kırılması;
- 3.Aşama: Floklar oluşturmak için istikrarsızlaştırılmış aşamaların bir araya getirilmesi(Mollah vd., 2001).

Atıksuların koagülasyonla arıtılmasında, koagülant madde (Fe^{+3} ya da Al^{+3} tuzları vb.) ilave edilmesiyle, kirleticiler reaksiyona girer. (Lee vd., 2014;Kasaplar, 2019). Flokülasyon veya pıhtılaşma prosedürleri ile sudan fiziksel olarak ayrılmadan önce çeşitli pıhtılaşma mekanizmalarını kullanarak pıhtılaşabilmelerinden yararlanılmaktadır (Balla vd., 2010;Verma vd., 2012).

Suya pıhtılaştırıcılar eklendiğinde elektriksel çift katmanın uzunluğu genellikle

kısalır. Bu, karşı iyon pıhtılaştırıcıların suda daha yaygın hale gelmesi ve kirleticilerin elektrostatik itme kuvvetlerini azaltmasıyla gerçekleşmektedir. Bu, hızlı yumak oluşumu için gereken yüzey gerilimini ve yük bariyerini düşürmektedir (Missana vd., 2000).

Aşağıdaki işlemler, kirleticilerin, asılı parçacıkların ve emülsiyonların parçalanma mekanizmalarının kararsız hale getirilmesini açıklamak için kullanılabilir.

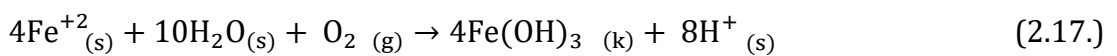
- Çözeltiden aktarılan akımın yarattığı iyonların etkileşimi ve kullanılan elektrotun çözünmesi, dağılmış çift tabakanın yüklü türler etrafında sıkıştırılmasını sağlamaktadır
- Elektrotların elektrokimyasal parçalanmasının yarattığı karşı iyonların neden olduğu atıksuyun iyonik türlerinin yük nötralizasyonu (Elektrostatik parçacıkların doğal itme kuvvetinin azalması nedeniyle, bu karşı iyonlar pıhtılaşma sürecini başlatan Van der Waals kuvvetlerine hakimdir.)
- Koagülasyon kaynaklı flok yapısı ve flok oluşumu ile basit kolloidal partikülleri içine alan ve birbirine bağlayan çamur tabakası oluşumu (Mollah vd., 2001; Solak, 2013).

2.1.12.4.1. Demir elektrotlu EK reaktörlerinde gerçekleşen tepkimeler

Elektrolitik sistem, demirin oksidasyonunun bir sonucu olarak demir hidroksit, Fe(OH)_n (burada $n=2$ ya da 3) üretilmektedir (Mollah vd., 2001; Solak, 2013). Fe(OH)_n sentezi için iki farklı yöntem önerilmektedir.

1.Yöntem

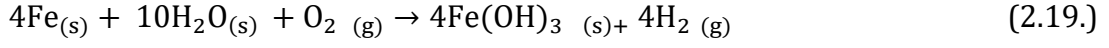
Anotta



Katotta



Çözeltide



2.Mekanizma

Anotta



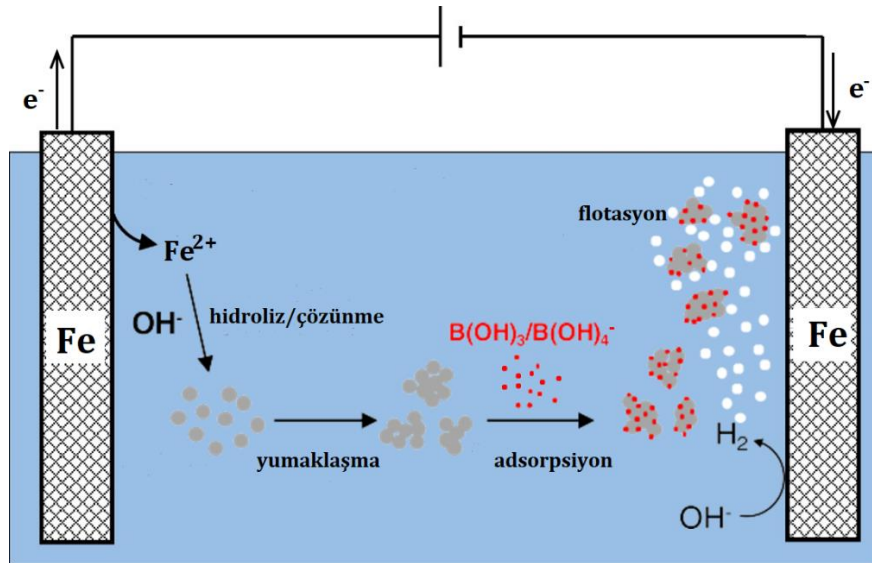
Katotta



Çözeltide



Şekil 2.11.'de demir elektrotların kullanıldığı EK prosesinde bor giderim mekanizması görülmektedir.



Şekil 2.11. Demir elektrotların kullanıldığı EK prosesinde bor giderimi

Fe elektrotları, kirleticilerin giderilmesindeki etkinlikleri, düşük maliyetleri ve erişilebilirlikleri nedeniyle EK prosesinde en sık kullanılan elektrot türleridir (Solak, 2013 ;Xueming Chen vd., 2000).

Cl'nin doğrudan oksidasyonu ile anot potansiyeli yüksek olduğunda anotta aşağıdaki ikincil reaksiyonlar gerçekleşmektedir (Monser, 2004).



pH seviyesi 3-4 seviyesinden büyükse, üretilen klor bir dismutasyon (kimyasal reaksiyon sonucunda bir malzemeden çıkan iki farklı ürün) sürecinden geçmektedir.



2.1.12.4.2.Elektrokoagülasyon prosesinin avantajları ve dezavantajları

Geleneksel fiziko-kimyasal koagülasyon yöntemiyle karşılaştırıldığında, elektrokoagülasyon tekniğinin önemli avantajları vardır. Çeşitli araştırmacılar tarafından belirlenen temel avantajlar aşağıda belirtilmiştir (Kasaplar, 2019;Brillas vd., 2015).

- Koagülasyona göre daha etkin olması
- Etkin organik madde giderimi,
- pH kontrolüne gerek olmaması (özellikle EK prosesinde),
- Anottan elektroliz yöntemiyle koagülantlar oluşturulabilmesi,
- Daha az miktarda kimyasal ve daha az enerji tüketimi ihtiyacı vardır,
- Proses sonunda oluşan çamur miktarının az olması,
- Düşük işletme maliyeti sunması,

Bu yöntemin dezavantajlarına baktığımızda karşımıza çıkan birkaç problem şu şekilde sıralanabilmektedir (Kasaplar, 2019);

- Devamlı olarak çalışma gerçekleştiğinden elektrotların yüzeyinde çamur

birikmesi,

- Koagülasyon ile karşılaştırıldığında, daha az çamur üretilmekte, ancak buna rağmen çamur, çevreye doğrudan deşarjını engelleyen önemli seviyelerde demir ve alüminyum iyonları içermektedir,
- Anodun tükenmesi
- Kalsiyum, magnezyum ve diğer mineraller gerçek atıksularda bulunabilmektedir. H_2 salınımı ve akım akışı, katotta hidroksitlerin birikmesiyle durdurulmaktadır. Bunu çözmek için alternatif akım ve aynı anot ve katot malzemesi kullanılabilmektedir,
- Prosesin kullanıldığı bölgelerde elektrik kullanımı maliyetli olabilmektedir.

2.1.12.4.3.Elektrokoagülasyon prosesinde dikkat edilmesi gereken parametreler

a)pH:

Elektrokimyasal ortamın pH'ı, elektrokoagülasyon işlemi sırasında değişebilmektedir. Ortamın başlangıç pH'ı ve prosedür için seçilen elektrotların türü bu parametreyi etkilemektedir. Geniş bir pH aralığında çeşitli literatür araştırmalarında çok yüksek verimler görülmektedir. Elektrokoagülasyon prosesinde üretilen metal hidroksitlerin çözünürlüğü, bir öncü olarak belirlenmesi gereken ilk pH değişkenine bağlıdır. Yüksek verim elde etmek için pH'ın belirli bir seviyede ayarlanması gerekmektedir.

Elektrot olarak alüminyum kullanıldığında, çözeltinin başlangıç pH'ı asidik ($pH < 8$) ise, sistemin çıkış suyunun pH'ı orijinal pH'dan daha büyük olacaktır ve eğer başlangıç pH'ı bazik ise ($pH > 8$), daha düşük olacaktır. Ek olarak, her koşulda, eğer demir elektrot kullanılıyorsa, atıksuyun pH'ı başlangıç pH değerinden daha büyüktür. Bu bulgular, elektrokoagülasyon yönteminin alkali ortamlarda bir miktar tamponlama kabiliyetine sahip olduğunu göstermektedir. İnert tuzlar (Na_2SO_4), potasyum bromür ve halojenli tuzlar ($NaCl$, $NaNO_3$) elektrokoagülasyon etkinliğini artırabilir ve atıksuyun iletkenliğini gerekli seviyeye yükseltebilmektedir. Atmosfer klorür içeriyorsa, SO_4^{2-} ve HCO_3^- gibi negatif iyonların etkileri azalabilmektedir. Optimum çalışma için proses

ortamındaki anyonların %20'sinin klorür iyonları olması tavsiye edilmektedir. Magnezyum veya kalsiyum iyonları, elektrot yüzeyinde izole bir tabaka oluşturan sülfat ve karbonat iyonlarının bir sonucu olarak çökmektedir. Elektrotlar arasındaki voltaj, ortaya çıkan yalıtkan tabaka tarafından yükseltilmektedir (G. Chen, 2004).

b) Akım yoğunluğu:

"Birim elektrot (e^-) alanı başına akım" terimi, akım yoğunluğunu ifade etmektedir. Elektrokoagülasyon işleminin ne kadar hızlı çalıştığını etkileyen bir faktördür. Potansiyel sıcaklık artışı ve fazla oksijeni hesaba katmak için düzenlenmesi gerekmektedir. Elektrotlardan yayılan Fe^{2+} veya Al^{3+} iyonlarının miktarı, elektrokoagülasyon prosedüründe kullanılan akımın miktarına bağlıdır (Ozacar, 2009).

Bu parametre, ortamdaki çözünmüş elektrot miktarına, üretilen yumakların boyutuna, renk gidermenin etkinliğini etkileyecek gaz kabarcıklarının miktarına ve gaz kabarcıklarının boyutuna bağlıdır. Bu değişkeni yükselttikçe gaz kabarcıklarının boyutu küçülür ve yoğunlukları artmaktadır. Faraday Kanunları herhangi bir elektrokimyasal süreci tanımlamak için kullanılabilir. Elektrokoagülasyon sürecinde, Faraday Kanunu, anodun çözünmesini ve çözeltiye iyonların girişini tanımlar. 1. Faraday Kanunu göre kullanılan elektrotlardan alınan metal miktarı uygulanan akımla doğru orantılıdır. Oluşan gaz kabarcıklarının boyutu, metal iyonlarından pıhtı oluşumu hızı ve reaksiyon hızının tümü akımdan etkilenmektedir. Enerji kullanımı ve arıtma maliyetleri akımla birlikte artmaktadır. Sürecin yönü, sürecin verimliliği üzerinde doğrudan bir etkisi olduğu için akım yoğunluğu tarafından belirlenmektedir. Anotların birleşik alanına göre tahmin edilen ideal akım ve akım yoğunluğu belirlenmelidir (Yılmaz vd., 2005; Yücel, 2021).

c) Elektroliz süresi:

Tüm arıtım işlemlerinde en önemli değişkenler arasındadır. Elektroliz süresi yanlış seçilirse gerekli maliyet verimini elde etmek imkansızdır. Elektroliz süresinin optimize edildiğinden emin olmak önemlidir. Elektrokoagülasyon işlemi sırasında bekleme süresi gereğinden daha kısa süre verildiğinde istenilen koagülant üretimi gerçekleşmez ve istenilen verim elde edilememektedir. Bu

iyonların iyon konsantrasyonu ve hidroksit yumakları, uzun süreli arıtma tekniklerinde yükselmektedir. Maliyet, çamur ve köpük oluşumu ve koku oluşumu onu uygunsuz kılmaktadır (Özyonar vd., 2012).

d)Elektrot türü:

Elektrokoagülasyonun arıtım verimini etkileyen en önemli değişkenlerden bir tanesidir. Atıksudaki kirleticilerin, elektrokimyasal arıtmanın türünü tanımlayan giderim verimliliği üzerinde doğrudan bir etkiye sahip olduğu belirlenmiştir. Bu değişken çok önemlidir çünkü farklı konfigürasyonlar çeşitli tekniklerle kullanılabilir. Örneğin elektrot tipleri mevcut akım ile birlikte çözünme gerçekleştirmektedir. Ancak elektrokoagülasyon sırasında üretilen radikallerin ($OH\cdot$) etkisiyle çözünme gerçekleşmez. Elektrot olarak genellikle demir ve alüminyum kullanılmaktadır, ancak elektrooksidasyon işlemi için rutenyum, titanyum, platin vb. elektrotlar seçilmektedir (Kasap, 2017).

e)Elektrotlar arası mesafe:

Elektrokoagülasyon işleminin etkinliği diğer faktörlerle karşılaştırıldığında bu ölçü önemsizdir. Elektrotlar arasındaki boşluk ayarlanmalıdır. Başka bir deyişle, çok uzak veya çok yakın olmamalıdır. Sonuç olarak, mesafeyi kısaltmak enerji kullanımını en aza indirebilmektedir. Elektrokimyasal olarak oluşturulan gaz kabarcıkları nedeniyle mesafe yaklaştıkça daha fazla hava boşluklu hidrodinamik görülebilmektedir. Sonuç olarak, pıhtılaştırıcılar ve kirleticiler arasında aşırı bir kütle transferi ve reaktivite oranı vardır. Buna ek olarak, kesikli reaktörler için gerekli elektrokoagülasyon verimine ulaşmak için işlem süresini ve sürekli sistemler için anot ile katot arasındaki kalma süresini tanımlamaktadır. Reaktör hacmi hesaplandıktan sonra, karmaşık sistem elektrotlarındaki mesafe, elektrokoagülasyon cihazında kullanılacak elektrot miktarını belirlemektedir. Elektrotlar arasındaki boşluk genişledikçe potansiyel fark orantılı olarak büyümektedir. Artan güç kullanımının bir sonucu olarak prosedür daha az maliyetli hale gelmektedir. Elektrotlar birbirine yaklaştıkça adsorpsiyon özelliği ve yumak üretim hızı azalmaktadır. Elektrokoagülasyon prosedürü için ideal mesafeyi bulduktan sonra elektrot tahmin edildiği gibi çalışabilmektedir (Yücel, 2021; Aygün, 2012).

Oren vd. (2006) yaptığı çalışmada, elektroliz işlemi kullanılarak tuzdan arındırılmış deniz suyundan boruları çıkarmak amacıyla geliştirilmiş iyon boşlukları ve değiştirilmiş anyon değişim membranları kullanılmıştır. Elektroliz hücresi katyon ve anyon değişim boşluklarını doldurmaktadır. Çözelti ayrıca 3 ppm bor ve 20,3 mM NaCl içermektedir. Başlangıçta katyonik ve anyonik boşluklar, ayırma işlemi vasıtasıyla sırasıyla katyon ve anyon değişim membranları ile yakın temasa getirilmiştir. Deneyin ilk etabında %60 bor giderim verimi elde edilirken, ikinci etapta %80 bor giderim verimi elde edilmiştir. Bunun nedeni, borik asidin borata dönüşümü için gereken yüksek pH seviyelerinin yalnızca senaryo 2'de elde edilebilmesidir.

Yazıcıgil vd. (2006), ticari bir anyon değişim membranıyla bölünmüş iki bölmeli bir hücrede borun sulu çözeltiden uzaklaştırılmasını akım yoğunluğunun, pH'ın, membran tipinin, konsantrasyonun ve çeşitli tuz çözeltilerinin bir fonksiyonu olarak araştırmışlardır. İki bölme sırasıyla anolit ve katolit çözeltileri ile aynı seviyelere kadar doldurmaktadır. Anot bölgesine farklı sodyum iyon tuzları, katot bölgesine ise 250 mL borik asit eklenmiştir. Sabit bir akımı korurken voltaj değiştirilmiştir. Anottan her 30 dakikada bir numune alınmış ve çalışmalar $25 \pm 1^\circ\text{C}$ 'de gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmanın bulguları, akım yoğunluğu arttıkça bor transferinin arttığını, pH'ın 3 ile 9 arasına çıktığını ve ideal pH değerinin pH 9 olduğunu, pH 12'nin ise pH 9'un biraz altında olduğunu göstermektedir. Su içeriği en ince ve en makro gözenekli membran olan membran tipi çalışmalarda bor transferinde daha iyi performans gösterdiği belirtilmiştir. Katolit bölümünde bor konsantrasyonunun artmasıyla iletimin arttığı, anolit bölümünde ise sodyum klorür konsantrasyonunun azalmasıyla iletimin arttığı gösterilmiştir. Bor iletim sırasının 45 mA akım yoğunluğunda ve pH 9'da $\text{NaCl} > \text{NaNO}_3 > \text{NaSO}_4$ olduğu, AHA membranının katolit kısmında 0,1 M borik asit ve membranın katolit kısmında 0,1 M NaCl, NaNO_3 ve NaSO_4 tuzlarının bulunduğu belirtilmiştir. Bunun nedeni hidrat üretenlerin iyon genişliklerinin $\text{Cl}^- < \text{NO}_3^- < \text{SO}_4^{2-}$ olmasıdır.

2.1.12.5. Adsorpsiyon prosesleri

Kirleticiler, adsorpsiyon olarak bilinen kütle transfer işleminin bir sonucu olarak gaz-katı, sıvı-katı, sıvı-sıvı veya gaz-sıvı teması gibi maddelerin iki fazı arasındaki arayüzlerde toplanmaktadır. Kütle transferi, dekontaminasyonda yer alan süreçtir. Adsorban, emici malzemeyi tanımlamak için kullanılan terimdir ve adsorbe edilen malzeme adsorbat olarak bilinmektedir. Adsorbanlar ve adsorbatlar, bileşen parçalarına dayanan çok seçici özelliklere sahiptir. Fizisorpsiyon, dekontamine moleküller ile katı yüzey arasındaki etkileşimde fiziksel bir yapı olduğunda meydana gelen işlem için kullanılan terimdir. Van der Waals kuvvetleri bu senaryodaki yerçekimi etkileşimlerini temsil eder ve zayıflıkları nedeniyle sonuçları değiştirilebilir. Ayrıca adsorbe edilen maddelerin kritik sıcaklığına yakın veya altında da gerçekleşmektedir. Öte yandan, adsorbe edilen moleküller ile katı yüzey arasındaki çekim kuvvetleri kimyasal bağlanma ile ortaya çıkarsa adsorpsiyon işlemi kemisorpsiyon olarak bilinmektedir. Fizisorpsiyonun aksine, kemisorpsiyon sadece tek bir katmanda gerçekleşmektedir. Dahası, işlemdeki daha büyük kuvvetler nedeniyle, katı bir yüzey üzerinde kimyasal olarak emilen bileşiklerin çıkarılması daha zordur. Her iki süreç de doğru koşullar göz önüne alındığında eşzamanlı veya dönüşümlü olarak gerçekleşebilmektedir. Fiziksel adsorpsiyon ekzotermik bir süreçtir, çünkü bunu adsorpsiyon sisteminin serbest enerjisinde ve entropisinde bir düşüş gerçekleşmektedir (De Gisi vd., 2016).

Katı-sıvı sisteminde adsorpsiyon, çözünen maddelerin çözeltiden uzaklaştırılması ve bunların katı yüzeyde birikmesiyle sonuçlanmaktadır. Çözeltide kalan çözünen katı fazda adsorbe edilen madde ile dinamik bir stabilizasyona ulaşmaktadır. Hem sıcaklığın hem de adsorbatkonsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak bir adsorban tarafından alınabilen adsorbat miktarı ve sabit sıcaklıktaki süreç, genel Denklem 2.28.'e göre bir adsorpsiyon izotermi ile tanımlanabilmektedir:

$$q_t = (C_0 - C_t) \times V/M \quad (2.28.)$$

burada q (mg/g), t zamanında adsorbanın kütle birimi başına adsorbat miktarıdır, C_0 ve C_t (mg/l) sırasıyla adsorbatın başlangıç ve t zamanındaki konsantrasyonudur, V hacmidir çözelti (L), ve m adsorbanın kütlesidir (g) (De Gisi vd., 2016).

Adsorpsiyon işlemi, bir adsorbanın yüzeyinde boru hareketsiz hale getirmektedir. Bu nedenle, etkili uzaklaştırma için adsorbanın seçimi oldukça önemlidir. Yüksek adsorpsiyon kapasitesi, hızlı alım oranı, yüksek yenilenebilirlik ve düşük maliyeti hedefleyen çok sayıda adsorban geliştirilmiştir (J. Y. Lin vd., 2021).

En umut verici adsorbanlar, Amberlite XE 243, Amberlite IRA 743, polipol ve N-metilglukamin aşılınmış mezogözenekli SBA-15 ve MNC- 41 (Kaftan vd., 2005; Öztürk ve Kavak, 2005; L. Wang, Qi ve Zhang, 2006) gibi hidroksil içeren bor yapılarıdır. Bu adsorbanlar tarafından borun seçici adsorpsiyonu kompleksleşmeden gerçekleşmektedir. Bor, kompleksleştirme yoluyla adsorbe edildiğinde, birlikte var olduğu tuz yapılarının adsorpsiyonunda önemli ölçüde müdahale edilemediği raporlanmıştır.

Şimşek vd. (2014), vinil benzil klorür (VBC)-NMDG reçinesi ve iminodipropilen glikol fonksiyonelleştirilmiş GMA-polivinil klorür (PVC) reçinesinin sabit yataklı kolon modunda bor alım performansını araştırmışlardır. VBC-NMDG reçinesinin veriminin GMA-PVA reçinesine kıyasla daha olumlu olduğunu ve Thomas modeli ile tanımlanabileceğini belirtmişlerdir. Her iki reçine de çökeltme-adsorpsiyon sürecinden sonra endüstri atıksuyundaki bor konsantrasyonunu 0,5 mg/L'den daha düşük olduğu düşük olduğu belirtilmiştir.

Ersan vd. (2020), hidroksipropil metakrilat (HPMA) bazlı oldukça verimli bir bor yükleme kapasitesine sahip NMDG ile fonksiyonelleştirilmiş bir reçine reçine sentezlemişlerdir. Reçine optimum koşullarda 145,9 mg/g bor adsorpsiyon miktarına sahiptir ve bu şimdiye kadar literatürde raporlanan reçine sorbentlerinin en yüksek bor adsorpsiyon kapasitesi olarak rapor edilmiştir. Desorpsiyon deneyi için, reçinenin HCl ile kolaylıkla ayrıştırılabileceğini ve sorbent taneciklerinin bir alkali muamelesinden sonra yeniden kullanılabildiğini

belirtmişlerdir. Ayrıca adsorpsiyon izotermi Langmuir ve Freundlich denklemleri ile iyi bir şekilde tanımlanabilmiştir.

Samatya vd. (2015) NMDG ile modifiye edilmiş VBC-ko-divinilbenzen (DVB) terpolimer boncuklarına dayalı yeni bir reçine sentezlemişlerdir. Reçine, 4 g/L reçine boncuk ile jeotermal sudaki (11 mg-B/L) bor için %93 giderim sağlarken, ilgili değer, aynı miktarda sorbent ile 4 ile 11 arasında geniş bir pH aralığında kullanılabileceğini belirtmişlerdir.

Wang vd. (2014) pirokatekolfonksiyonel grubu ile yeni bir fonksiyonel polistiren (PS) reçinesi tasarlamışlardır. Langmuir izoterm modeline göre maksimum bor emilimi 4,54 mg/g olarak belirtilmiştir. Ve deney sonuçları sözde ikinci dereceden kinetiğe uyduğu gösterilmiştir. Adsorpsiyon, modifiye reçine kullanılarak 3,4 ve 10,9 arasındaki geniş pH aralığında gerçekleştirilebilir olduğu raporlanmıştır. Çalışma, desorpsiyon işleminin oda sıcaklığında %10 AcOH çözeltisi ile sağlanabileceğini ve üç kez geri dönüşüm testlerinden sonra bor giderme kapasitesinde belirgin bir değişiklik olmadığını belirtmiştir.

Yu vd. (2013) ters süspansiyon polimerizasyonu ile salisilik-HCHO tipi reçine (DFP) geliştirmişlerdir. Sonuç olarak, salisilik asidin bor için seçici bir fonksiyonel grup olduğunu ve DFP reçinesinin optimal koşulda 14,7 mg/g adsorpsiyon kapasitesi ile yüksek bir bor afinitesi sergilediğini göstermiştir. Ayrıca deney verileri Freundlich modeline iyi bir uyum sağlamıştır.

Köse vd. (2011), fiziksel aktivasyon ile zeytin küspesinden hazırlanan aktif karbon ile optimum bor tutma parametrelerini ve giderme kapasitesini araştırmışlardır. Maksimum bor giderme kapasitesi, başlangıç pH'ı ile (5,5) elde edilen 3,5 mg/g ile sağlanmış ve deney, adsorpsiyon kinetiğinin hem yalancı birinci dereceden kinetik modeline hemde parçacık içi difüzyon modeline iyi uyduğunu göstermiştir.

Can vd. (2019), boru sulu ortamdan uzaklaştırmak için salisilik asit emdirilmiş aktif karbon geliştirmişlerdir. Adsorpsiyon deneyi 10 dakika içinde dengeye ulaşmış ve deneysel verileri yalancı ikinci dereceden kinetik modeli ile çok iyi bir uyum sağlamıştır. Ayrıca deneysel sonuç Langmuir izotermi için de uygun olduğu belirtilmiştir.

Halim vd. (2013), kurkumin emdirilmiş aktif karbon üzerinde bor adsorpsiyon özellikleri üzerine çalışmışlardır. Langmuir izotermine göre maksimum bor yük kapasitesi, işleme tabi tutulmamış aktif karbondan çok daha yüksek olduğu (5,0 mg/g) belirtilmiştir. Ve kurkumin emdirilmiş aktif karbon, biraz daha düşük adsorpsiyon kapasitesi ile yeniden kullanılabilir durumda olduğu raporlanmıştır.

Yüksel vd. (2010), çözeltilerden boru uzaklaştırmak için sırasıyla uçucu kül, zeolit ve demineralize linyit kullanmıştır. Uçucu kül üzerine boradsorpsiyonu ise yalancı ikinci dereceden kinetik model için uygun olduğu belirtilmiştir. Polat vd. (2004) deniz suyundan boru uzaklaştırmak için kömür ve uçucu kül ile hem kolon hem de kesikli deneyler yapmışlardır. Elde edilen sonuçlar, kömür ve uçucu kül kullanılarak borunun giderilme oranının %95'e ulaştığını göstermişlerdir.

Palm yağı değirmeni kazanı (POMB) külü de bir çeşit endüstriyel süreç sonrası oluşan atık malzemedir. Chieng vd. (2013) bunu kullanarak bor giderme çalışması yapmışlardır. Deney sonucunda, bor giderme veriminin %65,69'a ulaşabileceğini göstermişlerdir. Chong vd. (2009), seramik endüstrisi atıksuyundan POMB külü ile bor adsorpsiyonunu araştırmışlardır. Bor konsantrasyonu 15 mg/L'den 3mg/L'ye kadar düşürüldüğü raporlanmıştır.

Jelali vd. (2016), çözeltilerden borun uzaklaştırılması için bentonit, kaolinit, zeolit, atık kalsit, buğday kalıntıları, pirinç ve ceviz yeşil kabuğu da dahil olmak üzere sorbentler için doğal ve kimyasal olarak değiştirilmiş formlarla çeşitli doğal malzemeler hazırlanmışlardır. Çalışma, $FeCl_3$ kullanılarak yapılan kimyasal modifikasyonun bor adsorpsiyon sürecini iyileştirmeye yardımcı olduğu raporlanmıştır. Sorbentlerin sıfır nokta yükünün (pHZPC) pH değerleri, $FeCl_3$ 'ün etkisi nedeniyle 9,0'ın altına düşmüştür, bu da net negatif yüklü yüzeylerin oluşmasına ve ardından baskın H_3BO_3 'ün tercihli sorpsiyonuna neden olmaktadır. Ayrıca, kimyasal modifikasyon, bor adsorpsiyon işlemi için önemli olan suluferrik (oksi) hidroksitlerin oluşmasına yardımcı olabildiği belirtilmiştir. Yazarlar, sorbentlerin farklı yüzey yapılarına sahip olduğunu bulmuşlardır. Örneğin pirinç, bor adsorpsiyonu için yararlı olan gözenekli ve çekirdeksiz pozisyonlara sahip olduğu raporlanmıştır. Ve deney sonuçları, bor adsorpsiyonunun derecesine göre organiklerin minerallerden daha iyi olduğunu göstermiştir.

Çeşitli araştırmacılar, son zamanlarda bitki materyallerinin iyi bir bor giderme verimliliğine sahip olduğunu öne sürmüşlerdir. Haddabi vd. (2016), bor giderme sorbentleri olarak kullanılan hurma çekirdeği külünün uygulanabilirliğini araştırmışlardır. Tutma oranı, nötr pH'da yaklaşık %47'ye ulaşabilir olduğu belirtilmiştir. Oladipo vd. (2014), sabit yataklı kolon modunda bor giderme sorbenti olarak PVA ile işlevselleştirilmiş nar çekirdeği tozu geliştirmişlerdir ve giderim eğrisi, değiştirilmiş doz-tepki modeli ile tanımlanabilir durumda olduğu gösterilmiştir. Ayrıca Man vd. (2012) adsorpsiyon kapasitesi 4,23 mg/g olan pirinç kabuğunu sorbent olarak kullanmışlardır.

Bazı doğal polimerler, bor giderme için umut verici adsorbanlardır. Kitosan bol miktarda doğal bir biyopolimerdir ve moleküler yapısında amino ve hidroksil gruplarının bulunması nedeniyle bor sorbenti olarak kullanılabilir. Demey vd. (2014), sırasıyla nikel (II) hidroksit [chiNi (II)] ve demir (III) hidroksit [chiFer (III)] ile kitosan kullanarak iki yeni bor adsorbanı sentezlemişlerdir. ChiNi (II)'ye gelince, maksimum adsorpsiyon kapasitesinin 61,4 mg/g'a kadar olduğu belirtilirken ve NaOH çözeltisi ile pH 12'ye ayarlı olarak beş ardışık döngü testinden sonra iyi rejenerasyon kabiliyetine sahip olduğu gösterilmiştir. ChiFer (III) için ise, adsorpsiyon kapasitesi 1,08 mg/g olarak rapor edilmiştir ve ardışık beş döngüde kullanılabilir olduğu gösterilmiştir.

Çizelge 2.17. Farklı adsorbanlar ile yapılmış bor giderim çalışmaları

Adsorban	Boyut (µm)	Sıcaklık (°C)	pH	q _{maks} (mg/g)	C _{e,maks} (mg/L)	Rejenerasyon	Döngü Sayısı	Referans
NMDG-selüloz küreler	100	25	-	12,4	20	-	-	(S. Liu vd., 2017)
NMDG-kitosan	2500	25	7	19,9	2000	0,5 M HCl 0,5 M NaOH	%94(5)	(Q. Wu, Liu ve Wang, 2019)
NMDG-PAF2	-	25	16,9	0,09	140	1 M HCl 1M NaOH	%100 (10)	(Kamcev vd., 2019)
NMDG-aerojel	10 ⁴	25	9,5	31,8	1000	%3 HCl %3 NH ₄ OH	%85 (5)	(L. Sun vd., 2018)
NMDG-POP	-	25	8	24	400	0,1 M HCl 0,1 M NaOH	%85 (10)	(Nan vd., 2018)

NMDG-SiO₂-manyetit	-	30	8	6,9	100	pH 3,5	%40 (5)	(Tural, Ece ve Tural, 2018)
NMDG-sert halkaSiO₂-manyetit	-	30	8	13,4	100	pH3,2	%40(5)	(Tural vd., 2018)
Pirotekatekol-PS-DBV	800	25	9,1	8,5	750	%5HCl	%95 (4)	(Lyu vd., 2017)
Nitropirotekatekol-PS-DBV	800	25	9,1	8,6	750	%5HCl	%92 (4)	(Lyu vd., 2017)
Diols-Silika	50	23	-	13,3	800	0,125 M H ₂ SO ₄	%95 (3)	(Tang vd., 2017)
Glukonolakton - siklodekstrinT CL	-	25	9,2	17,18	700	0,01 M HCl	%30 (6)	(Liao ve Zhang, 2019)
Glukonolakton - siklodekstrinT FN	-	25	9,2	28,14	700	0,01 M HCl	%10 (6)	(Liao ve Zhang, 2019)
Glisidol-kitosan-manyetit	-	-	7	128,5	-200	0,1 M HCl NaOH (pH9)	%44,5 (6)	(Oladiipo ve Gazi, 2016a)

2.1.12.5.1. Manyetik adsorpsiyon prosesi

Yukarıda sözü edilen bor seçici adsorbanlar, borun giderimi için etkili olmalarına karşın, genellikle hazırlanmaları zordur ve pahalıdır. Bu da pratik bor giderme işlemlerinde uygulamalarını sınırlandırır. Manyetik destekli ayırma, su ve atıksu arıtımında umut verici bir teknolojidir. Manyetik adsorbanlar, kirleticileri adsorbe etmek için kullanılabilir. Adsorpsiyondan sonra adsorbanlar ortamdan basit bir manyetik işlemle ayrılabilir (Machado vd., 2006; Oliveira vd., 2002; Oliveira, Petkowicz vd., 2004).

Manyetik nano partiküller, genellikle demir ve nikel gibi manyetik elementlerden oluşan yapılara sahiplerdir. Kamboh ve Yılmaz (2013), kaliks arenasına dayanan NMDG grubu ile modifiye edilmiş bir manyetik sporopolenin oluşturmuşlardır. pH, borun manyetik sporopolene adsorpsiyonu üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğu belirtilirken; pH 7,5'te en yüksek adsorpsiyon yüzdesinin %84'e ulaştığı

raporlanmıştır. Langmuir izoterm modeli, adsorpsiyon izoterm testinin sonuçlarına göre deneysel verilere en iyi şekilde uyum sağlayan izoterm olarak belirlenmiştir.

Zelmanov vd. (2014a) Fe^{+3} oksit/hidroksit nanoparçacıklarının (NanoFe) ve NanoFe emdirilmiş granüler aktif karbonun (Fe emdirilmiş GAC) bor giderme performansını araştırmışlardır. Adsorpsiyon dengesi, sözde ikinci dereceden ve Langmuir izoterm modu ile tanımlanmıştır. NanoFe ve Fe emdirilmiş GAC için adsorpsiyon kapasitesi sırasıyla 65 mg/g ve 50 mg/g olarak belirtilmiş ve bu, diğer bor seçici nanopartiküller adsorban materyalinden oldukça yüksek bir değere sahip olduğu gösterilmiştir.

Tartarik asit (TA-MWCNT'ler) ile işlevselleştirilmiş manyetik karbon nanotüp Zohdi vd. (2014) tarafından geliştirilmiştir ve maksimum adsorpsiyon miktarı pH 6,0'da 1,97 mg/g olarak belirlenmiştir. Moorthy vd. (2018), manyetik mezo gözenekli silika hibrit nanopartiküllerin yüzeyine glisidolfonksiyonel grup ekleyerek, bora karşı yüksek bir adsorpsiyon afinitesi ve mükemmel seçicilik sorbenti oluşturmuşlardır. Nanopartiküller, rekabetçi metal iyonları, sülfatlar ve klorürler ile çözeltide bile iyi performanslar sergilemişlerdir ve bor sorpsiyon seviyesi 25,62 mg/g kadar yükseldiği rapor edilmiştir.

2.1.12.6.Yüksek gradyanlı manyetik ayırma prosesi

Bir yüksek gradyanlı manyetik ayırma reaktörü (YGMA) reaktörü, bir mıknatısın içine yerleştirilmiş manyetik olarak duyarlı tellerden oluşmaktadır. Kolon boyunca bir manyetik alan uygulandığında, teller kolondaki manyetik alanı homojenize eder ve tellerin etrafında manyetik parçacıkları yüzeylerine çeken ve onları orada yumaklaştıran büyük alan gradyanları oluşturmaktadır. Parçacıkların tutulması, büyük ölçüde bu büyük manyetik alan gradyanlarının oluşturulmasının yanı sıra, parçacık boyutu ve manyetik özelliklere bağlıdır. Manyetik partiküllerin YGMA tarafından başarılı bir şekilde tutulması için, partikülleri tellere doğru çeken manyetik kuvvet, partikül süspansiyonu ayırıcıdan akarken akışkan sürüklenmesine, yerçekimine, eylemsizliğe ve

difüzyon kuvvetlerine hakim olmalıdır (Ambashta ve Sillanpää, 2010). Bu teknoloji, yüksek gradyanlı manyetik filtre olarak da adlandırılmaktadır (Franzreb ve Höll, 2000). "Yüksek Gradyan" kelimesi, manyetik ayırmanın meydana geldiği bir alanda manyetik akı yoğunluğunun büyüklüğünün çok keskin bir şekilde değiştiği anlamına gelmektedir (Baik vd., 2012). YGMA'nın çalışma prensibi, büyük statik manyetik alanların ($\sim 1T$) demirli matrisler içeren kolonlara uygulanmasıdır (C. T. Yavuz vd., 2009). Bu proses, atıksu arıtımı, gıda işleme veya çelik üretimi gibi bazı endüstriyel sektörlerde uzunca bir süredir kullanılmakla birlikte, kirleticilerin mineral yağlardan uzaklaştırılması, endüstriyel atıkların dekontaminasyonu, bertarafı, su ve atıksu arıtımı, biyoteknoloji, maden işleme endüstrisi ve cevher hazırlama gibi çok farklı alanlarda uygulamaları mevcuttur (Altın vd., 2016; S. Q. Li vd., 2012; Menzel vd., 2012; Svoboda ve Fujita, 2003; W. I. Wu vd., 2011). Çoğu durumda, manyetik ayırıcılar esas olarak sürekli akışlı olarak tasarlanmakta ve kullanılmaktadır (Borlido vd., 2013).

Enine, boyuna ve eksenel olarak adlandırılan YGMA filtrelerinin üç geometrik konfigürasyonu mevcuttur (Schewe vd., 1980). Eksenel filtre konfigürasyonunda (bazen paralel akış filtresi olarakta anılır), tel eksen ve sıvı akışı karşılıklı olarak paraleldir ve manyetik alan bunlara diktir. Bu konfigürasyonun birçok avantajı vardır: (a) yakalama manyetik kuvveti hidrodinamik sürüklenme kuvveti ile neredeyse hiç rekabet etmez; (b) mekanik yakalama azalır; (c) filtre yıkama verimli bir şekilde yapılabilir ve hem potansiyel hem de laminar akış analitik modellere dayanarak, akışkan dinamikleri en kolay şekilde arıtım gerçekleştirmektedir (Rezlescu vd., 1995; Schewe vd., 1980).

Bununla birlikte, YGMA kullanımlarında bazı zorluklar vardır: (a) küçük parçacıkların tutulması için büyük manyetik alan gradyanlarına ihtiyaç vardır; (b) tüm manyetik malzemeyi korumak için akış koşullarının optimize edilmesi gerekmektedir; (c) arıtma işlemi için kullanılan manyetik numuneler ilk önce uygun kimyasallarla işlevselleştirilmelidir, bu genellikle yoğun geliştirme süreçleri ve yüksek maliyetler gerektirmektedir (Fraga García vd., 2015).

2.1.12.6.1.YGMA prosesini etkileyen parametreler

Manyetik ayırma işlemi, bir dış alan varlığında akış sırasında bir parçacığa etki eden çeşitli ve rekabet eden kuvvetlerin bir sonucu olarak meydana gelmektedir. Bunlar, akış hızından kaynaklanan hidrodinamik bir sürüklenme kuvvetini içermektedir. Uygulanan manyetik alanın gradyanı nedeniyle bir manyetik kuvvet; büyük ve yoğun parçacıklar için yerçekimi kuvvetleri ve parçacıkların içsel Brownian hareketinden kaynaklanan bir sürüklenme kuvveti söz konusudur. İlk üçü, bir parçacığın yörüngesini kontrol eden kuvvetler iken; ikincisi ayrıca, bir parçacık topluluğunun belirli bir zaman aralığında net hareket deneyimleyeceği süreçte, aşılması gereken rastgele bir kuvvettir. Başka bir açıdan; bir parçacığı hareket ettirmek için mevcut enerji, Brownian hareketinden dolayı termal enerjisini aşmıyorsa, o zaman bir konsantrasyon gradyanı ayarlamak mümkün değildir (Fletcher, 1991).

Manyetik ayırma modellerine dahil edilecek belki de en önemli faktör Helmholtz çift katman etkileşimi, dipol-dipol etkileşimi ve Van Der Waals çekimi gibi parçacıklar arası kuvvetlerin rolüdür. Proseste, manyetik, dipol-dipol etkileşimi ve Van Der Waals kuvvetleri ayırma sürecine yardımcı olurken; difüzyon, çift katman etkileşimi ve sürüklenme kuvveti ayırma karşı etki etmektedir. Ayrıca, parçacıkların yüksek alan gradyanları varlığında tersine çevrilebilir bir şekilde kümелendiği ve net manyetik momenti rakip kuvvetlerden çok daha güçlü bir büyüklüğe yükselteceği saptanmıştır (H. Yavuz vd., 2006).

Safsızlık, kirletici maddeyi tek başına bir manyetik sistem olarak veya manyetik sistemle ilişkili manyetik olmayan kirletici olarak ifade etmektedir. Kirlilik katı veya çözelti türü olduğunda, kirletici maddeyi yakalamak için filtre matrisi tasarımlarının eşleştirilmesi gerekir. Safsızlık miktarı düşük olduğunda, gereken manyetik alan şiddeti yoğunluğu yüksektir. Örneğin katılar, nispeten düşük yoğunluklu manyetik alanlar üreten kalıcı mıknatıs bazlı ayırıcılar kullanılarak işlenebilirken, iyonlar bazen süper iletken mıknatıs türlerinden üretilen yüksek yoğunluklu manyetik alan gerektirmektedir. Milimetre boyutundaki safsızlık ile nano boyuttaki safsızlık karşılaştırılırken, manyetik kuvvetlerin rakip kuvvetlere karşı direnci, bir ayırıcı tipi için bir seçim yapılırken hesaba katılmalıdır. Gerçekte

yukarıda tartışılan her bir özellik ile ilgili olan en önemli parametre manyetik duyarlılıktır. Manyetik duyarlılık, hem manyetik alan kuvveti hem de manyetik filtre hacmi gereksiniminin belirlenmesinde öncü rol oynamaktadır (Depeursinge vd., 2010).

Jinli Zhang vd. (2013) YGMA'daki manyetik alan ve manyetik kuvvet dağılımlarının matris düzenleme modelleri dışında, tel aralığı ve matrisler arasındaki eksenel mesafe, matrisler arasındaki düzenleme açısı ve harici manyetik alan kuvveti ile kurulan modeller kullanılarak bu sistemdeki en etkili parametreleri belirlemişlerdir. Tel aralığının, eksenel mesafenin, matrisler arasındaki düzenleme açısının ve harici manyetik alan kuvvetinin etkilerini derinlemesine anlamak için farklı düzenleme modellerinde ayırma verimliliğini değerlendirmek için YGMA deneylerini gerçekleştirmişlerdir. Tel yüzeylerde biriken manyetik parçacıklar sırasıyla manyetik kuvvet, yerçekimi ve sürüklenme kuvveti ile bastırılmaktadır. YGMA filtrasyonunun başlangıcında manyetik parçacık üzerine etki eden net kuvvet, radyal yönde kollektöre doğru bakar, böylece bazı partiküller teller tarafından çekilir ve atıksudaki demir içeriği hızla azalmaktadır. Deney süresi arttıkça manyetik parçacık yükleme miktarı artarken, tel ile parçacıklar arasındaki geniş boşlukta manyetik kuvvetlerin zayıflaması nedeniyle telin manyetik parçacıklara karşı yakalama kabiliyeti azalmaktadır. Bu nedenle, belirli bir çalışma süresinden sonra YGMA'da doymuş bir birikim görülür, yani, manyetik parçacıkların yükleme miktarı arttıkça manyetik parçacıklara etki eden net kuvvet sıfıra düşürülür ve sonuç olarak sonraki beslenen katı parçacıklar tellerin etrafına çekilen bazı manyetik parçacıkları uzaklaştırmaktadır. Bazı manyetik parçacıklar koptuktan sonra, kısmen yenilenen teller yeni bir çekme-doyurma-tazeleme döngüsü başlatabilir ve bu da atıksudaki demir içeriğinin periyodik dalgalanmasına neden olmaktadır. Simülasyon sonuçlarına göre tel aralığı ne kadar büyükse kanallar o kadar geniş olmaktadır. Bu da manyetik kuvvet dağılımındaki daha geniş süzülme kanallarının YGMA'daki ayırma verimliliğinin sık dalgalanmasıyla ilişkili olduğu öne sürülmektedir.

Komşu katmanlar arasındaki daha uzun aralıklı boşluk, daha uzun doymuş manyetik parçacık birikimine neden olur ve tellerin çekilmesi-doygunlaşması-

rejenerasyonu sırasında demir içeriğinin büyük ölçüde değişmesine yol açar. Tel aralıklarının etkisi ile karşılaştırıldığında, daha büyük eksenel mesafe, daha büyük eksenel mesafede ise bitişik matrisler arasındaki çekici bölgelerin zayıflatılmış yakalama kabiliyetine bağlı olarak ayırma verimliliğinde daha belirgin bir düşüşe neden olmaktadır. Bu sebeple, hem tel aralığı hem de eksenel mesafe, YGMA'nın ayırma verimliliğini optimize etmek için önemli faktörlerdir.

Manyetik özelliği olmayan parçacıkların YGMA sistemlerinde manyetik olarak indüklenen heterojen yumaklaşma göstererek tel matris tarafından da yakalanabileceği belirtilmektedir (Menzel vd., 2012). Farklı bir çalışmada, Bockenfeld vd. (2010), daha yüksek manyetit içeriğine sahip parçacıkların Al, Ca, Cr, Mn, Fe, Co ve Mg'nin metalik bileşenlerinin yanı sıra Si, P ve S'nin metalik olmayan türlerini içeren bazı elementleri de adsorbe ettiğini göstermiştir. Na, K, Cu içeren bazı metal elementler, kalıntıda başlangıçtaki miktar ile hemen hemen aynı içeriği gösterirken, organik ve metalin bir kısmı da dahil olmak üzere tespit edilemeyen elementlerin miktarında azalma gözlemlenmiştir. YGMA'da manyetize edilebilir bileşenlerin örnekten ayrılmaya duyarlı olduğu ve sonuç olarak demirle ilgili bileşenlerin içeriklerinin YGMA'dan sonra arttığı, ancak bazı manyetize olmayan bileşenlerin de yakalanan kalıntılarda birbirlerine girişim olduğu gösterilmiştir.

Manyetik alan artırıldıkça, partikül uzaklaştırma verimliliği de buna bağlı olarak artmaktadır. Manyetik alan kuvveti yaklaşık 0,2 T olana kadar giderim veriminin hızla arttığı bilinmektedir. Bu alan kuvvetinin üzerinde, telin doygunluk manyetizasyonuna ulaşıldığı için giderim veriminin artışı yavaşlayabilmektedir (Chin vd., 1998).

Hidrodinamik direnç ve hidrodinamik direnç olmadan modellenen yörüngeler arasındaki fark önemli değildir. 4 µm çapındaki parçacıklar için, Reynolds sayısı arttıkça hidrodinamik direncin etkisi önemli hale gelmektedir. Ayrıca, sınırlayıcı yörüngelerden hidrodinamik fonksiyonların düzeltilmesi olmadan, kritik tutulma yarıçapının ve dolayısıyla uzaklaştırma verimliliğinin fazla hesaplanacağı açıktır. Bu sonuç, hidrodinamik direncin ihmal edilebileceğine ilişkin mevcut yörünge modellerinde yapılan varsayımın sadece çok ince

parçacıklar ve çok düşük Reynolds sayısı için geçerli olduğunu göstermektedir (Chin vd., 1998).

Partikül boyutunun giderim etkinliği üzerindeki etkisinin önemli olduğu bilinmektedir. 0,1 μm boyutunda kullanılan parçacığın giderme verimliliği %50 iken, 0,56 μm boyutunda parçacık kullanıldığında yaklaşık %80–90'a yükseldiği ve 0,807 μm 'den büyük partikül boyutu için yaklaşık %100'e ulaştığını, Chin vd. (1998) yaptığı çalışmalarda göstermektedir. Giderim verimi %100'e yaklaşırken, 0,5 μm parçacık boyutuna kadar hızlı bir şekilde arttırdığı belirtilmiştir. Bu davranışın nedeni, manyetik kuvvetin parçacık hacmi ile orantılı olmasıdır. Böylece, parçacık boyutu arttıkça manyetik kuvvetin artışı, sürüklenme kuvvetininkinden daha büyüktür ve daha yüksek giderim verimi elde edilmektedir.

Akış hızı arttıkça giderim veriminin azaldığı belirtilmektedir. Artan akış hızı, artan sürüklenme kuvvetiyle sonuçlanmaktadır; bu nedenle partiküller, yüksek akış hızları altında oluşan yumakların yüzeyinde kolayca tutulmaz veya birikmez (Chin vd., 1998).

Çoğu uygulama için, yüksek manyetik doygunluğa sahip süperparamanyetik parçacıklar gereklidir. Süperparamanyetizma, paramanyetik ve ferrimanyetik davranışın birleşimi olarak ifade edilebilmektedir. Paramanyetikler gibi, süperparamanyetik malzemeler de sıfır kalıcılık sergilerler, yani uygulanan harici manyetik alanın yokluğunda, ortalama mıknatıslanmaları sıfırdır. Sonuç olarak, bu parçacıklar, tutulumlar oluşturmak için birbirleriyle manyetik olarak etkileşime girme eğiliminde olmadıklarından çözelti içinde daha iyi bir dağılılabilirlik gösterirler. Bununla birlikte, manyetik duyarlılıkları paramanyetiklerden çok daha yüksektir ve ferrimanyetikler gibi manyetik doygunluğa ulaşmaktadırlar. Oldukça mıknatıslanabilir parçacıklar, uygulanan harici manyetik alana maruz kaldıklarında daha büyük manyetik akı yoğunlukları ürettikleri için daha hızlı tepki verimektedirler. Bu nedenle, daha az yoğun alanlar verimli bir konsantrasyon/ayırma işlemi için kullanılabilen ve daha iyi işlem dinamikleri elde edilebilmektedir (Borlido vd., 2013).

Çoğu uygulama için, yüksek manyetik doygunluğa sahip süperparamanyetik parçacıklar gereklidir. Süperparamanyetizma, paramanyetik ve ferrimanyetik davranışın birleşimi olarak ifade edilebilmektedir. Paramanyetikler gibi, süperparamanyetik malzemeler de sıfır kalıcılık sergilerler, yani uygulanan harici manyetik alanın yokluğunda, ortalama mıknatıslanmaları sıfırdır. Sonuç olarak, bu parçacıklar, tutulumlar oluşturmak için birbirleriyle manyetik olarak etkileşime girme eğiliminde olmadıklarından çözelti içinde daha iyi bir dağılılabilirlik göstermektedirler. Bununla birlikte, manyetik duyarlılıkları paramanyetiklerden çok daha yüksektir ve ferrimanyetikler gibi manyetik doygunluğa ulaşabilmektedirler. Oldukça mıknatıslanabilir parçacıklar, uygulanan harici manyetik alana maruz kaldıklarında daha büyük manyetik akı yoğunlukları ürettikleri için daha hızlı tepki verebilmektedirler. Bu nedenle, daha az yoğun alanlar verimli bir konsantrasyon / ayırma işlemi için kullanılabilmekte ve daha iyi işlem dinamikleri elde edilebilmektedir (Borlido vd., 2013).

Kullanılan manyetik parçacıkların büyük çoğunluğu demir oksitlerdir (Fe_2O_3). Bir diğer alternatif olan maghemit ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), kation eksikliği olan bir bölgeye sahip manyetit için izo strüktürelidir (yakın kimyasal ilişki olmasa da, atomların konum ve işlev olarak karşılık gelmesi bakımından benzer bir kristal yapıya ilişkin veya sahip olması durumu) ve genellikle ikincisinin ferrik nitrat ile oksitlenmesi (Bee vd., 1995) veya havaya maruz bırakılması (Y. K. Sun, Ma, Zhang ve Gu, 2004) ile üretilmektedir. Dökme halde olmasına rağmen, her iki malzeme de yüksek bir doygunluk manyetizasyonuna sahiptir (manyetit $92\text{--}100 \text{ Am}^2 \text{ kg}^{-1}$, maghemit $60\text{--}80 \text{ Am}^2 \text{ kg}^{-1}$). Yığın halindeki ferrimanyetik malzemeler için, süperparamanyetizma yalnızca 1 ila 30 nm arasında değişen küçük kristalitlerde gözlemlenir ve süperparamanyetik demir oksit nanopartiküller durumunda tipik olarak doygunluk manyetizasyonunda %20-50 azalma göstermektedir (Horák vd., 2007).

2.1.12.6.2.YGMA prosesinde kullanılan mıknatıs türleri

Bir ayırıcının manyetizasyon yoğunluğu, kullanılan mıknatıs türündeki varyasyonla artırılabilir. Mıknatıs türüne göre üç ayırıcı kategorisi vardır: kalıcı mıknatıs, elektromıknatıs ve süper iletken mıknatıs (Y. Li vd., 2010). Kalıcı

mıknatıslar, demir bazlı, nikel bazlı, kobalt bazlı veya nadir toprak element bazlı bileşiklerin ferro mıknatıslarından hazırlanmıştır. Geleneksel olarak kalıcı mıknatıslar, 1 T'den daha düşük alanlar üreten zayıf yoğunluklu manyetik kuvvetler olarak kabul edilir, ancak malzeme geliştirme ve şekil tasarım parametreleri bilgilerindeki ilerlemeyle birlikte; yüksek yoğunluklu manyetik alan güçleri üretilebilmektedirler. Bu bağlamda, çok kutuplu mıknatıslar, 2 T'den büyük alanlar oluşturabildiğinden önemli avantajlara sahiptir. Bu alandaki gelişmeler, manyetik alan üretimi için elektrik kullanılmayacağından, diğer mıknatıs türleriyle ilgili işletme maliyetlerinde azalma sağlamaya yardımcı olmaktadır (Žežulka vd., 2004).

Elektromıknatıslarda elektrik akımının geçişinde boşlukları içinde manyetik alan oluşturan elektrik iletken tellerden oluşan bir solenoid vardır. Uygulamaya bağlı olarak doğrusal, dairesel ve farklı şekil tasarımları için solenoid alanı geliştirilmiştir. Elektromıknatıslar maksimum 2,4 T alan üretmektedir (X. L. Li vd., 2007).

Üçüncü manyetik ayırıcı kategorisi, en yüksek yoğunluklu manyetik alanı üreten süper iletken mıknatıslara dayanmaktadır. Süper iletken mıknatıslar, 2 ila 10 T arasında manyetik alan oluşturabilmektedir (Yan vd., 1996).

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Tez Çalışmasında Kullanılan Su, Atıksu Numuneleri ve Kimyasal Maddeler

Deneylerinde sentetik olarak hazırlanan su numunesi kullanılmıştır. 1000 mg/L stok bor çözeltisi hazırlanarak, kullanılmıştır (H_3BO_3 , Merck). Proseslerde pH ayarlamaları yapmak için asidik solüsyon olarak hidroklorik asit (HCl, Merck), bazik solüsyon olarak sodyum hidroksit (NaOH, Merck) kullanılmıştır. Adsorpsiyon prosesinde kullanılmak üzere, %99,5 saflıkta ve 18 nm boyutunda demir oksit (Fe_2O_3 , Nanografi) temin edilmiştir. Bor analizi için potansiyometrik titrasyon için potasyum hidroksit (KOH, Merck) ve mannitol (Merck) temin edilmiştir. Hidrotermal mineralizasyon işlemi için de kalsiyum hidroksit ($Ca(OH)_2$, Merck) ve nitrik asit (HNO_3) kullanılmıştır.

3.2. Elektrokoagülasyon Deneyleri

3.2.1. Deneysel tasarım modelinin oluşturulması

3.2.1.1. Cevap yüzey yöntemi

Optimizasyon, sürecin belirlenen hedefler doğrultusunda uygulanması, bağımsız değişkenlerin hedef üzerindeki etkisinin yanı sıra birbirleriyle etkileşimlerinin muhasebeleştirilmesidir. Kriterleri en üst düzeye çıkarmak veya azaltmak için bağımsız değişkenleri ve önceden belirlenmiş koşulları değiştirme eylemi —tipik olarak amaç için hedef işlev olarak tanımlanır— optimizasyonun temelidir. Çalışma koşullarının iyileştirilmesinin verimlilik ve maliyet etkinliği üzerinde olumlu etkileri olabilir. Bu tekniklerin uygun kullanımı ile proses kontrolünün sağlanması basittir. Son yıllarda, cevap yüzey yaklaşımı, deney kümelerinden türetilen temel ampirik modellerin kullanılmasıyla kontrol edilebilirlik kolaylığı nedeniyle popülerlik kazanmıştır (Koç vd., 2009).

Deney tasarımı, sistem performansı üzerindeki her parametre etkisini incelediğinden kalan parametreler sabit kalmaktadır. Tüm faktörlerin çeşitli düzeylerde incelenmesi ve bunların sistem performansı üzerindeki etkilerinin

aynı anda incelenmesi mümkün değildir. Deneysel tasarım, deneme sayısını azaltmak, araştırma ve geliştirme faaliyetlerini artırmak, verimli kaynaklar kullanmak, para ve zamandan tasarruf etmek gibi hedeflere ulaşmak için kullanılabilir.

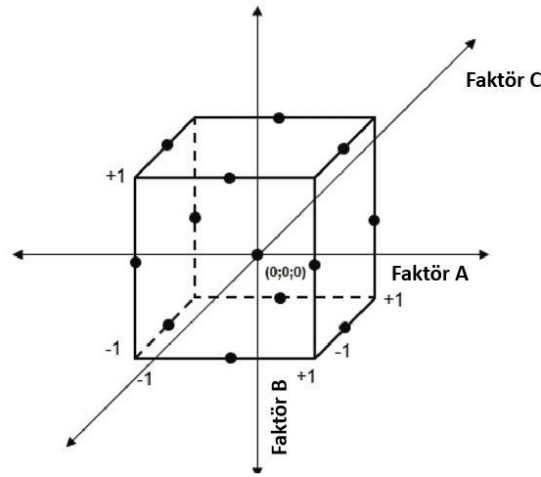
Cevap yüzey modeli y ile $X_1, X_2, \dots, X_k$, olarak temsil edilen bir dizi değişken arasında uygun bir işlevsel bağlantı cevap yüzeyi modeli olarak bilinen istatistiksel ve matematiksel yaklaşımların bir kombinasyonu kullanılarak geliştirilmiştir. Süreci etkileyen unsurların sınırlamaları incelenmekte ve deneysel planlama aşamasının bir parçası olarak keşif araştırmaları yürütülmektedir. Sınırlamalar elde edildikten sonra model deneysel araştırma yapılmasını önermekte ve program kullanılarak elde edilen sonuçlar analiz edilerek ideal süreç koşulları netleştirilmektedir (Aygün, 2012).

Cevap yüzeyi yaklaşımı, istatistiksel ve matematiksel araçları kapsamlı bir şekilde kullanmaktadır. Her adımın verileri sonraki aşamada kullanılmaktadır. Her şeyden önce, birkaç kavram nedeniyle, sistemin performans gereksinimlerinin yanı sıra bunları etkileyebilecek unsurları ve değişkenleri tespit etmek çok önemlidir. Bu nedenle, en önemli ve yararlı yönleri istatistiksel olarak belirlemek için hazırlık araştırması yapılabilir. Bu ilk denemeleri eleme olarak adlandırmaktayız. Araştırma aşamalarında bu, zaman ve masraf açısından faydalar sağlamaktadır. Cevap yüzey yönteminin ikinci aşamasının amacı, bağımsız değişkenlerin sistemin hedefinde ürettiği değerlerin optimal noktaya yakın sonuçlar sağlayıp sağlamadığını belirlemektir. Değişkenler X ve Y eksenlerinde görüntülenir ve yanıt yüzeyi tarafından elde edilen değerler, yanıt yüzeyi tekniklerinin sonuçlarını en iyi şekilde gösteren kontur grafiğinin eksenleri içindeki alanlarda görüntülenir. Eksenler arasındaki bölge, doğrusal bir regresyon modelinde doğrusal çizgiler ve ikinci dereceden bir regresyon modelinde daireler olarak tasvir edilmektedir (Kul, 2004). Bunun nedeni, optimum konuma yaklaştıkça yüzey eğriliğinin giderek daha belirgin hale gelmesidir. Birinci dereceden modeller kullanarak yanıt verin, yüzey yönteminin ikinci adımı eğriliğin test edilmesini içerir. Birinci dereceden modeller sistemin tepkisini tespit etmek için yeterli olduğunda, seçilen deneme alanının ideal sistem performansından uzak olduğu belirlenmektedir. Bu nedenle farklı bir

deneme bölgesi seçilerek faktör değişiklikleri yapılmalıdır. Önemli eğrilik bölgeleri bulunana kadar bu işlem tekrarlanmaktadır. Üçüncü adım, araştırmacının ideal nokta etrafındaki yanıt işlevinin son derece doğru bir tahminini sağlamasını gerektirmektedir. İdeal nokta, gerçek yanıt işlevindeki önemli değişikliklerle çevrilidir. Bu eğriliğin tahmininde kuadratik modeller kullanılmaktadır. Ek olarak, deney noktalarını dahil etmek gerekir. Uygun model elde edildikten sonra bu model kullanılarak optimal nokta araştırması yapılır. Deneylerin tasarımı, model yapımı, varyans analizi ve optimizasyon, belirtilen deneysel yaklaşımın temel aşamaları olarak sıralanabilir (Eren, 2004). Elektrokoagülasyon prosedürlerindeki kimyasal reaksiyonlar karmaşık olduğundan, güçlü oksitleyiciler ve katalizörler uygulandığında meydana gelen reaksiyonları düzenlemek zor olabilmektedir. İstatistiksel tekniklerin kullanılması, en iyi deneysel çalışma koşullarını belirlemek ve çıktıyı artırmak için çok önemlidir (Uzunoğulları, 2010). Cevap yüzey metodolojisi şu anda sıklıkla kullanılmaktadır ve atıksu ve su arıtma işlemlerinde kullanılmak üzere deney setleri tasarlayanın, elde edilen verileri modellemenin, süreci etkileyen parametreleri değerlendirmenin ve ideal koşulları belirlemenin etkili bir yoludur (Sangal vd., 2013).

3.2.1.2. Box-Behnken tasarımı

Box-Behnken deney tasarımı diğer yanıt yüzeyi yaklaşımlarıyla karşılaştırarak, daha az deneme seti gerçekleştirmekte ve bu nedenle deney sürecini optimize etmektedir (Ahmadi, 2017; Mohadesi vd., 2019). Yanıt değişkeni optimizasyonunda çok az değişken olduğunda, bu tercih edilmektedir. Süreç optimizasyonu ve matematiksel yanıt değişkeni tahmini için özellikle yararlıdır. Bu ikinci dereceden deney tasarımı modelinde kübik modelin kenarları ve kenar orta noktaları dikkate alınmıştır (Köksoy, 2001). Her değişkenin üst ve alt sınırları kübik alandan oluşturmaktadır. Bu tasarımı oluşturmak için merkez veya 0 noktası, bağımsız değişkenlerden seçilen belirli bir nokta ile temsil edilir. +1 ve -1 sayıları, bu değerden eşit aralıklı noktaları temsil eder (Şekil 3.1.). Döndürülebilir sistemin merkezi noktasında genellikle üç veya beş test yapılır (Deveswaran vd., 2012).



Şekil 3.1. Box-Behnken tasarımı geometrik görünümü

Üç parametre için optimum aralık içindeki noktalar arasından merkez noktasını seçmek bu tasarımın ilk adımıdır ve aralıklar deneycinin tercihlerine göre seçilmektedir (Zidan vd., 2007). Deneme sayısı, parametre sayısı ile birlikte artmaktadır. Aşırı değerler, tasarımdaki her faktör için alt ve üst sınırlar aynı anda dahil edilmediğinden istenmeyen sonuçlar sağlayamamaktadır (Ferreira vd., 2007). Biyoloji, biyoteknoloji, kimya, kimya mühendisliği, çevre mühendisliği, gıda teknolojileri, imalat ve eczacılık alanlarının tümü Box-Behnken tasarımlarından yararlanmaktadır. Sonuç olarak, Box-Behnken tasarımları, ikinci dereceden model tahmini, sıralı tasarım kurulumu ve model güven analizi için bir yanıt yüzeyi tekniği görevi görmektedir (Prvan vd., 2002).

EK prosesini optimize etmek için cevap yüzey regresyon analizi uygulanmış ve kuadratik eşitlik modeli kullanılmıştır. Kuadratik eşitlik modeli (3.1) eşitliğinde gösterilmektedir.

$$M = \omega_0 + \sum_{i=1}^k \omega_i X_i + \sum_{i=1}^k \omega_{ii} X_i^2 + \sum_{i < j} \omega_{ij} X_i X_j + \delta_r \quad (3.1)$$

Eşitlikte M cevabı, X_i girdi faktörlerini, ω_0 model sabitini, ω_{ii} ($i=1,2,...,k$), ω_{ij} ($i=1,2,...,k$; $j=1,2,...,k$) interaktif katsayıları, k faktör veya parametrelerin sayısını ve δ_r ise istatistiksel hatayı temsil etmektedir. Bu çalışmada tahmin edilen cevap

M, % Bor giderim verimleridir. Süreç optimizasyonunu sağlamak için üç analitik prosedür kullanılmıştır: ön araştırmaları yardımıyla faktörleri ve değişkenleri belirlemek, varyans analizi yapmak ve cevap yanıt yüzeyi grafikleri oluşturmak ve optimizasyonu uygun model çerçevesinde uygulamak. Çalışmada bor giderim verimini etkileyen değişkenlerin etkilerini belirlemek için cevap yüzey metodolojisinin (RSM) alt tasarım modellerinden olan Box-Behnken tasarımı (BBD) kullanılmıştır (Khodadoust vd., 2014).

BBD'de doğrusal etkileşimleri ve ikinci dereceden etkileri tanımlamak için ikinci dereceden polinom modeli kullanılır ve deney sayısı en aza indirilir. Uygulanması gereken deney seti sayısı (3.2) denlemi kullanılarak belirlenmiştir (Karimifard vd., 2018).

$$\text{Deney seti sayısı} = 2k(k - 1) + C_0 \quad (3.2)$$

Burada k faktör sayısını, C_0 ise merkez noktalarının sayısını ifade etmektedir. BBD deney tasarım matrisinde 3 bağımsız değişkenli ve 3 farklı seviyeli merkez noktası kullanılmıştır. Böylece deney seti sayısı 17 olarak hesaplanmıştır. Deney tasarımı, istatistiksel analiz, tepki yüzey çizimi ve optimizasyonu gerçekleştirmek için Design Expert 11.0.1.0 yazılım programı kullanılmıştır. Çizelge 3.1'de görüldüğü gibi A: pH , B: akım yoğunluğu (A) ve C: elektroliz süresi (dakika) bağımsız değişkenler olarak seçilmiş ve üç seviyeli (- 1, 0, 1) tasarım için kodlanmış seviyeler belirlenmiştir. Bağımsız değişkenlerin seviyeleri (pH, akım yoğunluğu, elektroliz süresi) daha önceki çalışmalarımıza göre seçilmiştir (Varank vd., 2015).

Çizelge 3.1. Deneysel tasarım matrisi değişkenlerinin kodlanmış ve gerçek değerleri

Orijinal Faktör	Faktörler	Birim	Seviyeler		
			-1	0	+1
A	pH	-	10	11	12
B	A.Y	Volt	0,5	1	1,5
C	E.S	Dakika	20	40	60

Üç bağımsız değişkenin (pH (x_1), akım yoğunluğu (x_2) ve elektroliz süresi (x_3)) giderim verimliliği üzerindeki birleşik etkilerini belirlemek için Box-Behnken

tasarımı uygulanmıştır. x_1 , x_2 ve x_3 'ün orijinal faktörleri deneysel sonuçlardan elde edilmiş ve (3.3) eşitliğinde verildiği gibi kodlanmıştır.

$$X_i = \frac{X_i - X_{cp}}{\Delta X_i} \quad (3.3)$$

Burada X_i kodlanmış değerleri, X_i orijinal değeri, X_{cp} merkez noktasının orijinal değerini ve ΔX_i değişken değişim adımı değerini ifade eder. Bağımsız değişkenler ile sistem tepkileri arasındaki ilişkiyi belirlemek için, deneysel verilere dayalı olarak ve Box-Behnken tasarımı kullanılarak ikinci dereceden polinom model denklemi geliştirilmiştir (3.4).

$$y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_3 X_3 + \beta_{11} X_1^2 + \beta_{22} X_2^2 + \beta_{33} X_3^2 + \beta_{12} X_1 X_2 + \beta_{13} X_1 X_3 + \beta_{23} X_2 X_3 \quad (3.4)$$

Burada y , kirletici uzaklaştırma verimliliğini temsil eder; β_0 , β_1 , β_2 , β_3 doğrusal β_{11} , β_{22} , β_{33} ikinci dereceden β_{12} , β_{13} , β_{23} etkileşimli terimleri temsil etmektedir. X_1 , X_2 , X_3 ise bağımsız değişkenleri temsil eder.

Uygulanacak ikinci dereceden polinom model ile maksimum bor giderimi için elde edilen optimum şartlar altında doğrulama deneyleri yapılmıştır. Doğrulama deneyleri sonucunda model tarafından verilen optimum şartlarda deneysel olarak elde edilen maksimum bor giderimleri karşılaştırılarak değerlendirilmiştir.

3.2.2. Optimizasyon parametrelerinin belirlenmesi

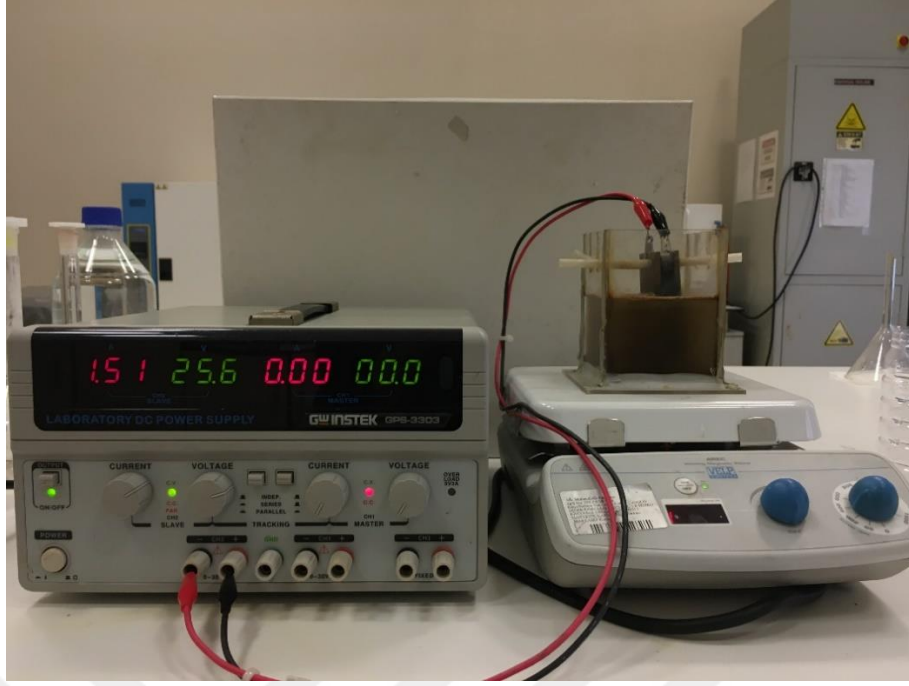
Proseste, EK model reaktör ile sentetik olarak 1000 mg/L konsantrasyona sahip bor atıksuyunun gideriminde pH, akım yoğunluğu ve elektroliz süresi parametrelerinin etkisi belirlenmiştir. İstatistiksel modele, optimizasyon verileri girilmeden önce, ilk aşama deneyleri ile optimizasyon parametrelerinin aralıkları belirlenmiştir. Bağımsız değişkenlerin, EK prosesi üzerindeki optimum değerlerini saptamak için, paralel bağlı elektrotlar kullanılarak, pH 10-12, akım yoğunluğu 0,5-1,5 A/m² ve 20-60 dakika elektroliz süresi aralıklarında istatistiksel verilere göre hazırlanmış deney seti uygulanmıştır. EK prosesi pH'ı nötralize ettiğinden dolayı, ilk pH ayarlandıktan sonra hiçbir ek kimyasal kullanılmamış, deney setlerinin hiçbirinde pH'a müdahale yapılmamıştır. EK

prosesi, mümkün olan en iyi deneysel koşullar kullanılarak tasarlanmış ve en iyi parametreler kullanılarak pH, akım yoğunluğu ve elektroliz süresine göre giderim verimliliğindeki değişiklikler incelenmiştir.

3.2.3. Elektrokoagülasyon model reaktörü

EK prosesi ile bor gideriminin yapıldığı deneysel çalışmalarda 400 ml hacimli pleksiglas malzemeden tasarlanmış rektör kullanılmış ve akım ve voltaj kontrolü GPS-3303-Multi Output DC Power Supply (0-30V, 0-3A) model güç kaynağı ile yapılmıştır. Karıştırma işlemi VELP SCIENTIFICA AREC Heating Magnetic Stirrer model karıştırıcı ile gerçekleştirilmiştir.

Deney fazları her aşamada 350 mL numune ile gerçekleştirilmiş ve elektrotlar 350 mL hacimli pleksiglastan yapılmış model reaktöre yerleştirilmiştir. Elektrotlar paralel bağlantı sistemi ile bağlanmışlar ve elektrotlar arasında düzgün bir şekilde oluşturulmuş 5 mm'lik bir boşluk bırakılmıştır. Fe elektrot sistemi için elektrot malzemesi boyutları şunlardır: 35*70*0.3. Bununla birlikte, her iki elektrot türü için de suda kalan ve elektrolizin meydana geldiği elektrot boyutları 35*45 mm'dir. Deneysel çalışmalarda kullanılan EK prosesi Şekil 3.2.'de görülmektedir.



Şekil 3.2.EK prosesi deney düzeneği

3.2.4. Elektrokoagülasyon deneyleri

EK prosesinde tüm deneyler optimum oda sıcaklığında ($\sim 25^{\circ}\text{C}$) gerçekleştirilmiştir. Her bir deneyde elektrolitik hücreye 350 ml sentetik bor çözeltisi ilave edilmiştir. SS200 Şimşek Labortechnik model cihaz ile sentetik numune için gereken saf su elde edilmiştir. Elektroliz işlemi, elektrotlar belirlenen elektrot bağlantı sistemine yerleştirildikten sonra başlatılmıştır. Elektroliz işlemi ile eşzamanlı olarak iki dakikalık, 50 rpm'de flokülasyon (yavaş karıştırma) ve 200 rpm'de koagülasyon (hızlı karıştırma) gerçekleştirilmiştir. 10 dakikalık bir çökeltme prosedürünün ardından, karışımın $0,45\ \mu\text{m}$ gözenek boyutunda bir filtreden süzülmesiyle süzüntüde bor içeriği tespit edilmiştir.

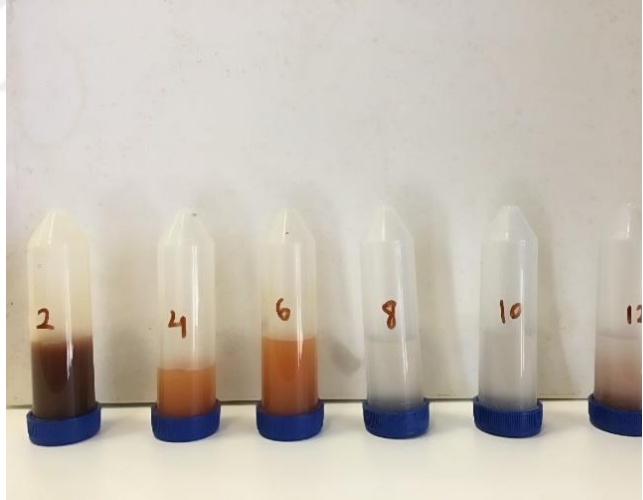
Elektrot yüzeyleri testlerden önce önce aseton ile temizlenmiş ve Fe elektrot yüzeyinde birikebilecek herhangi bir kalıntı, her deneyden sonra iki dakika boyunca elektrotların %15'lik bir HCl çözeltisine daldırılmasıyla elimine edilmiştir. Saf su ile temizlendikten sonra elektrotlar kurutulmuş ve hassas ölçekte yeniden konumlandırılmıştır. RADWAG AS 220.R2 model hassas terazi ile, daha sonra tartılmış ve bir sonraki deneyde tekrar kullanılmıştır.

Elektrokoagülasyon prosesinde kullanılan reaktör, 400 mL hacmindedir. Fe elektrodu 35*70*0.3 boyutundadır. EK reaktörü manyetik karıştırıcı üzerine konularak, numunenin elektroliz sırasında çözünen Fe iyonları ile daha iyi karışması sağlanmıştır.

3.3. Manyetik Adsorpsiyon Deneyleri

3.3.1. pH'nın bor giderimine etkisi

pH'nın bor giderimi üzerine etkisinin belirlendiği deneysel çalışmalarda, çözeltinin bor konsantrasyonu 1000 mg/L olarak sabit tutulmuştur. 40 mL'lik bor çözeltisine 0,2 gr (603 mg/g) DONP (Fe_2O_3) eklenmiş ve pH 2-12 aralığında, DLAB SK-0330-Pro orbital çalkalayıcı ile 120 dakika 250 rpm'de deneysel çalışmalar yürütülmüştür. Yaklaşık 10 dakikalık bir çökeltme periyodunun ardından, numuneler 0,45 μm gözenek çaplı bir filtreden süzülerek berrak çözeltideki bor miktarının analizi yapıldı.



a) Orbital çalkalayıcı deneyleri

b) Deney sonrası çökelen numuneler

Şekil 3.3. Adsorpsiyon deneyleri

3.3.2. Reaksiyon süresinin bor giderimine etkisi

Reaksiyon süresinin bor giderimi üzerine etkisinin belirlendiği deneysel çalışmada, 40 mL'lik numune alınmış pH değeri 1 N NaOH ile 11'e ayarlanmış ve 0,2 gr (603 mg/g) DONP (Fe_2O_3) eklenerek, 20-180 dakika aralıklarında orbital çalkalayıcıda reaksiyona sokulmuştur. Yaklaşık 10 dakikalık bir çökeltme

periyodunun ardından, numuneler 0,45 µm gözenek çaplı bir filtreden süzülerek berrak çözeltideki bor miktarının analizi yapıldı.

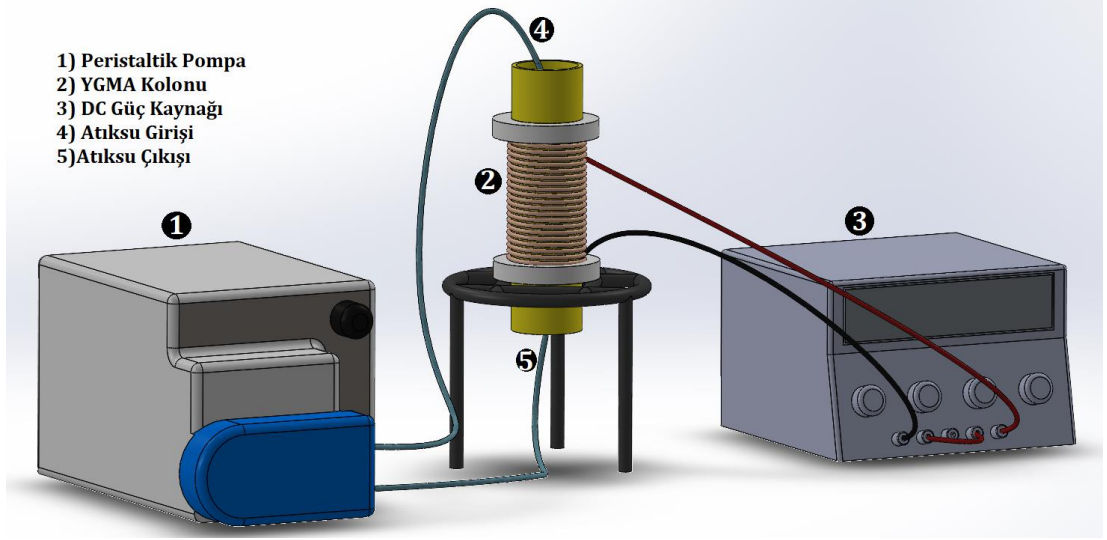
3.3.3. DONP (Fe₂O₃) miktarının bor giderimine etkisi

DONP (Fe₂O₃) miktarının bor giderimine olan etkisini belirlemek için yapılan deneysel çalışmada, 40 mL'lik numune pH11'de 0,05-0,6 gr aralığında değişen miktarlarda 120 dakika adsorpsiyona tabi tutulmuştur. Yaklaşık 10 dakikalık bir çökeltme periyodunun ardından, numuneler 0,45 µm gözenek çaplı bir filtreden süzülerek berrak çözeltideki bor miktarının analizi yapıldı.

3.4. Manyetik Ayırma Deneyleri

3.4.1. Yüksek gradyanlı manyetik alan reaktörü

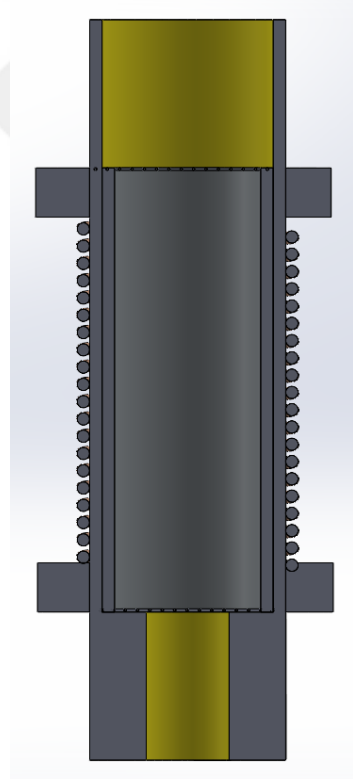
Bor gideriminin yapıldığı deneysel çalışmalarda devam niteliği taşıyan bir diğer adımı olan, manyetik alan entegrasyonu için yüksek gradyanlı manyetik reaktör tasarlanmıştır (Şekil.3.4.). 120 mL hacme sahip olan bu reaktörün, manyetik alanı, GPS-3303-Multi Output DC Power Supply (0-30V, 0-3A) model güç kaynağı ile ayarlanabilir olarak tasarlanmıştır. Ana gövdesi sıcaklığa ve çözünmeye dayanıklı keamidden tasarlanan reaktörün, alt ve üst kısımlarına PTFE (teflon) halkalar yerleştirilerek bir kolon sistemi oluşturulmuştur. Manyetik alan oluşması için reaktöre, 7,000 sarım sayılı, 2 mm kalınlıkta bakır tel sarılmıştır. Reaktördeki manyetik alanın artması için metal bir kolon yerleştirilen sistemde oluşan manyetik alan, maksimum 7,600 Gauss ve minimum 350 Gauss olarak PGE Instruments marka, PEÇETE-MFM 4000 model gaussmetre cihazı ile ölçülmüştür.



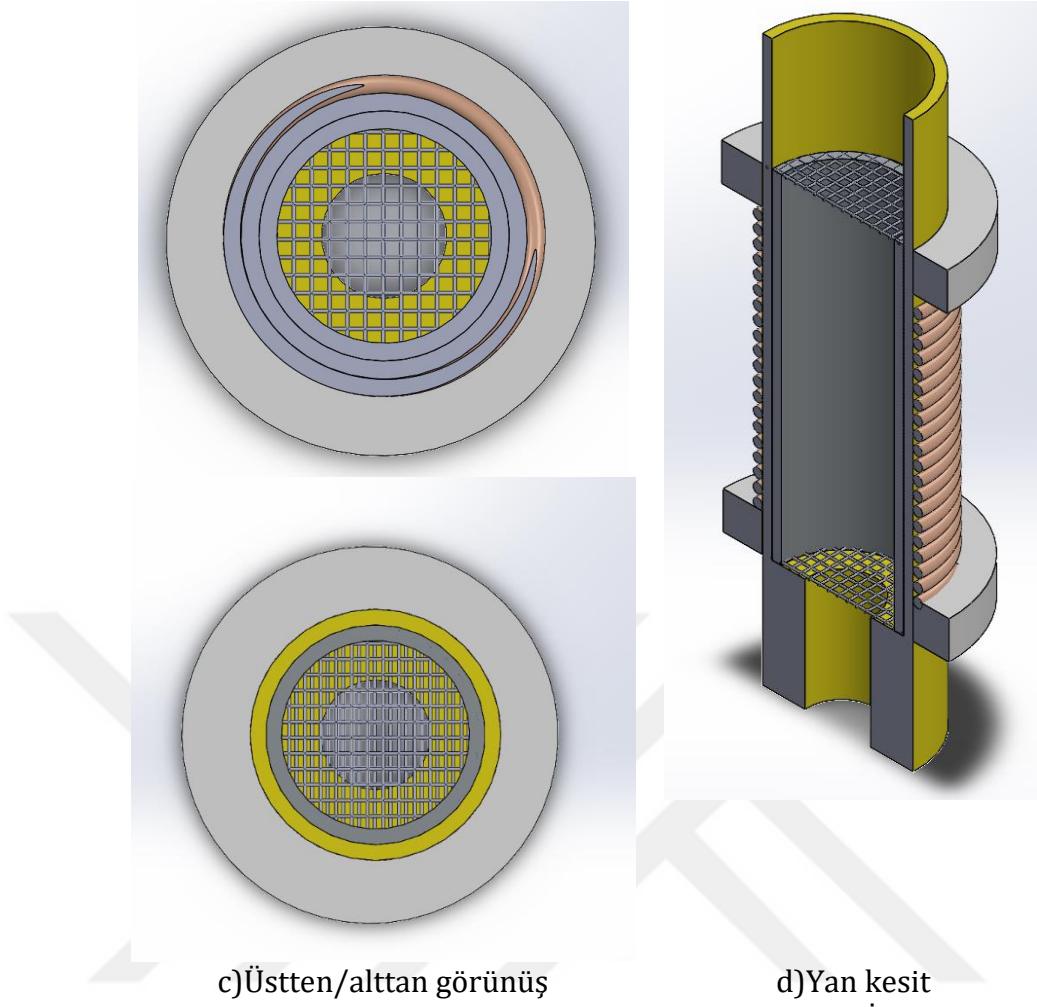
Şekil 3.4. YGMA prosesi SOLİD tasarımı



a)Önden görünüş



b)Yan kesit



Şekil 3.5.Tasarlanan manyetik ayırma kolonunun SOLİD görselleri

3.4.2. EK+ yüksek gradyanlı manyetik alan reaktör deneyleri

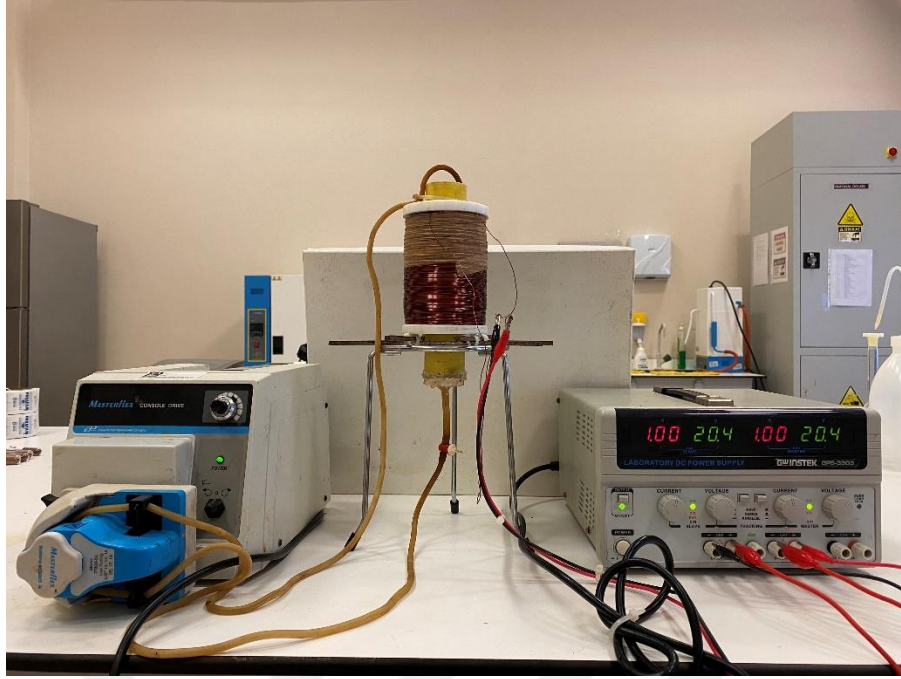
En yüksek verimin elde edildiği EK deneysel çalışması sonrasında atıksu numunesi, yüksek gradyanlı manyetik ayırıcıya konularak, Masterflex CONSOLE DRIVE model peristaltik pompanın yardımıyla deneysel işlem boyunca devir daim işlemi gerçekleştirilmiştir. Reaktörün giriş ve çıkış kısımlarına yerleştirilen, 0,005 mm gözenek çapına sahip çelik fileler yaardımı ile de filtrasyon işlemine katkı sağlanmıştır. Manyetik alanın, GPS-3303-Multi Output DC Power Supply (0-30V, 0-3A) model güç kaynağı kullanılarak ayarlandığı proste, işlem sonrasında Şekil 3.6.'da da görüldüğü gibi reaktör çıkışından alına numune örneği, 0,45 μm gözenek çapına sahip filtreden süzülerek ve çözeltideki bor miktarı analiz edilmiştir.



Şekil 3.6. EK+YGMA hibrit prosesi deney düzeneği

3.4.3. DONP (Fe_2O_3)+yüksek gradyanlı manyetik alan reaktör deneyleri

Belirlenen optimum şartlar altında gerçekleşmiş DONP adsorpsiyon prosesi sonrasında, GPS-3303-Multi Output DC Power Supply (0-30V, 0-3A) model güç kaynağının kullanıldığı sisteme akım verilerek, yüksek gradyanlı manyetik alan reaktörü içerisinde ayarlanabilir bir manyetik alan oluşturulmuştur. Deney süresi boyunca, optimum akış hızında, Masterflex CONSOLE DRIVE Model peristaltik pompa kullanılarak bor atıksuyunun sürekli olarak devir daim işlemi sağlanmıştır. Şekilde 3.7.'de de görüldüğü gibi reaktörün giriş ve çıkış kısımlarına 0,005 mm gözenek çapına sahip çelik fileler yerleştirilmiş ve manyetik alan duyarlılığı ile bu kısımlarda da tutulma işlemi gerçekleştirilmiştir. Deneysel işlem sonrasında, reaktör çıkışından numune örneği alınarak 0,45 μm gözenek çapına sahip filtreden süzölmüş ve elde edilen çözeltideki bor miktarı analiz edilmiştir.



Şekil 3.7. DONP adsorpsiyon+YGMA hibrit prosesi deney düzeneği

3.5. Geri Kazanım Deneyleri

Borun geri kazanımına yönelik çalışmalar hidrotermal mineralizasyon (HM) prensipleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Manyetik alan entegreli elektrokoagülasyon ve manyetik alan entegreli adsorpsiyon işlemlerinden geçtikten sonra en yüksek giderim verimine sahip olan numunelerden elde edilen çamurlar, oda sıcaklığında (25 °C) standart bir fırında 24 saat kurutuldu. Toplanan çamurlar Şekil 3.8. 'deki gibi görülmektedir. Kuru çökeltilerin toz haline getirilmesinin ardından, çökeltilerden 2 g tartılmış, 40 ml 3 M HNO₃ çözeltisi ilave edilmiştir ve karışım, çözünmesine izin verilmeden önce 100 rpm'ye ayarlanmış bir orbital karıştırıcıda 60 dakika karıştırılmıştır. Karışıma 2 gram Ca(OH)₂ ilave edildikten sonra pH değeri belirlenmiştir ve 1 N NaOH kullanılarak pH 12,5'e getirilmiştir (Candar, 2018). Nihai çözelti, desikatörde 130°C'de beş saat süreyle kurutulmuştur. Kuruyan çökelti düzgünleştirildikten sonra SEM ve EDS analizleri yapılmıştır.



a)EK+YGMA prosesi çökeltisi



b)DONP adsorpsiyon+YGMA prosesi
çökeltisi

Şekil 3. 8. Hibrit prosesler sonrası oluşan çökeltiler

3.6. Analitik Ölçümler ve Hesaplamalarda Kullanılan Eşitlikler

3.6.1. Bor analizi

Borun analitik tayini, borik asit ile kompleks bir bileşik oluşturan mannitol vasıtasıyla potansiyometrik olarak yapılmıştır. Karşılaştırılan her iki işlem için de bor analizleri şu şekilde gerçekleştirilmiştir: Numune filtrelendikten sonra çözelti pH'ı 7,60'a ayarlanmıştır. Daha sonra çözeltiye 5 g mannitol ilave edilmiştir. Asidik hale gelen çözeltinin pH'ı 7,60 olana kadar, 0,5N KOH ile titre edilmiştir. Bor miktarı KOH tüketiminden hesaplanmıştır. 1 ml 0,5N KOH, 17,41 mg B₂O₃'e eşittir (Nemodurk, 1965).

3.6.2. pH/İletkenlik/TDS analizi

3.6.2.1.pH ölçümü

Elektrometrik metoda (Standard Metod 4500-H+) göre Adwa AD8000 pH/mV/EC/TDS & Temperature metre kullanılmıştır.

3.6.2.2.İletkenlik ölçümü

Adwa AD8000 pH/mV/EC/TDS & Temperature metre kullanılarak mS/cm olarak hesaplanmıştır.

3.6.2.3.TDS ölçümü

Adwa AD8000 pH/mV/EC/TDS & Temperature metre kullanılarak g/L olarak hesaplanmıştır.

3.6.2.4.Manyetik alan ölçümü

PGE INSTRUMENTS PCE-MFM 4000 cihazı kullanılarak Gauss cinsinden manyetik alan hesaplanmıştır.

3.6.3. Deneysel Hesaplamalar

3.6.3.1. Akım yoğunluğu hesaplamak için kullanılacak eşitlik

$$J = \frac{I}{A} \quad (3.4)$$

Denklemden; J: Mevcut Akım yoğunluğu, A/m², I: Mevcut Akım şiddeti, Amper, A: Aktif yüzey alanı, cm² belirtmektedir.

3.6.3.2.Akım verimi

Elektrokimyasal oksidasyon prosesinin teknik fizibilitesi genellikle KOİ giderimi açısından değerlendirilmektedir. Giderilen kirlilik, akım verimliliği kullanılarak kirletici konsantrasyonunda bir azalmaya neden olan elektrik akımı miktarına dönüştürülebilir. Akım verimliliği, ilgili elektrot reaksiyonu tarafından tüketilen elektriğin devreden geçen elektriğe oranını ifade eder. kirletici giderimine dayalı akım verimliliği (A.V.) Eşitlik 3.5'deki gibi hesaplanmıştır (Tavangar,2019).

$$\text{Akım Verimliliği (A. V.)} = n_0 \cdot F \cdot v \cdot \frac{K_0 - K_t}{M_{O_2.i.t}} \quad (3.5)$$

Burada, A.V.:Akım verimliliği, n_0 : suyun oksidasyonu için gerekli elektron sayısıdır ($n = 4$), F: F Faraday sabitidir (96485 C.mol^{-1}), v ise atıksu (m^3), K_0 ve K_t ise sırasıyla, atıksudaki başlangıçta ve oksidasyondan sonra kalan kirletici konsantrasyonlarıdır. (g/L), M_{O_2} : oksijenin moleküler ağırlığı (32 g.mol^{-1}), I uygulanan akımdır (A), t ise elektroliz süresidir (saniye)

3.6.3.3.Toplam çözünen demir miktarı

Elektrokimyasal proseslerde enerji tüketimi kirletici giderim verimini ve işletme maliyetini etkileyen en önemli parametrelerden biri olması nedeniyle deneysel çalışmalarda değerlendirilmesi gerekir. Enerji tüketimi Eşitlik (3.6) ile hesaplanmaktadır.

$$E. T. = \frac{V.i.t}{v} \quad (3.6)$$

Burada, E.T.: Enerji Tüketimi (kWsa/m^3), V: Volt (V), i: Akım (A), t: Zaman (saat), v : Toplam atıksu hacmi (m^3) temsil eder.

3.6.3.4.Bor giderim verimi

Bor giderim verimi aşağıdaki eşitlik ile belirlenmiştir.

$$R = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (3.7)$$

Burada, R kirletici uzaklaştırma verimi C_0 :baçlangıç kirletici konsantrasyonu (mg/L); C_t : arıtılmış atıksuyun çıkış konsantrasyonu temseil eder.

3.7. DONP'lerinin rejenerasyonu

DONP'ler deneysel işlem sonrası tekrar tekrar kullanılabilir niteliktedirler. İşlem sonrası toplanan DONP'ler, 50 mL'lik balon jojelere aktarılmıştır. Süspansiyon santrifüjlenmiş (4000 rpm, 5 dakika) ve süpernatant ayrımı yapılmıştır. Çözelti, 24 saat boyunca 60°C 'de bir konveksiyon fırınında kurutulduktan sonra, kuru

parçacıklar daha sonra 1 N NaOH ile yıkanmıştır (A.Merino Martos vd., 2011;de Vicente, Merino-Martos, Cruz-Pizarro ve de Vicente, 2010).

3.8. SEM, EDS analizleri

EDS analizi herhangi bir numunenin elementel yapısını ortaya çıkarmak için kullanılan bir tekniktir. Taramalı elektron mikroskobunda belirlenen bir yöntemdir. Malzeme taramalı elektron ışını kullanılarak analize tabi tutulur. Bu alışmada FEI Modeli:Quanta FEG 450 elektron mikroskobu kullanılmıştır.

Cihazın alışma prensibinde elektronlar, numunenin yüzeyine çarpan yüksek enerjili elektronlar tarafından numuneden çıkarılır. Atomik kararlılığı korumak için, i yörüngedeki elektronlar koparsa, dış yörüngedeki elektronlar bu boşluklara sıırar. Radyasyon, dış yörüngedeki daha yüksek enerjiye sahip elektronun onu kaybetmesine neden olur. X ışınları bu boşa harcanan enerjinin sonucudur. Yayılan X-ışınının ayırt edici özelliğinden, element atomunu tutan yapı ve üretildiği enerji kabuğu hakkında bilgi edinilebilir. Elektronik alıcılar ortaya çıkan X ışınlarını algılar. Element analizi yapılır ve toplanan verilerle bilgisayar monitöründe tepe noktaları oluşturulur. Bileşenlerin oluşturduğu piklerin altındaki bölgeler bu piklerle orantılıdır.

4. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME

4.1. Elektrokoagülasyon Prosesi Deneyler Sonuçları

4.1.1. Elektrokoagülasyon prosesinin istatistiksel analizi

Fe elektrotların kullanıldığı EK prosesi ile bor giderimi optimizasyon çalışmaları için sonuçlar Çizelge 4.1.'de bulunmaktadır. Deneysel çalışmalar neticesinde, atıksudaki son pH değerlerinin, başlangıçtaki pH değerlerinden yüksek olduğu ve pH 9,65-13,15 aralığında değiştiği belirlenmiştir.

Hesaplanan akım yoğunluklarına göre, EK prosesi için sisteme verilen volt değerleri 0,63-21,85 V, çözünen toplam elektrot miktarı, 0,170-3,0881 kg/m³, enerji tüketimi 0,3-93,643 kWsa /m³ arasında değişim göstermiştir (Çizelge 4.1.).

Çizelge 4.1. EK prosesi deney sonuçları

No	pH	Akım	Süre	Bor Giderim Verimi	Volt	Son pH	Enerji Tüketimi (Wsa)	Enerji Tüketimi (kWsa/m ³)	Elektrot Tüketimi (kg/m ³)	Elektrot Tüketimi (kg/m ³)
1	10	1,50	60	0,37	21,85	11,43	32,7750	93,643	1,6628	4,7509
2	11	1,00	6,3641	0,50	11,80	11,82	1,2516	3,5760	0,1200	0,3429
3	10	1,50	20	0,20	21,75	10,55	10,8750	31,071	0,5195	1,4843
4	11	1,00	40	0,65	11,60	13,10	7,7333	22,095	0,6767	1,9334
5	10	0,50	60	0,26	8,00	10,60	4,0000	11,429	0,5426	1,5503
6	9,32	1,00	40	0,32	10,20	9,65	6,8000	19,429	0,7403	2,1151
7	11	1,00	40	0,65	11,60	13,10	7,7333	22,095	0,6767	1,9334
8	12	1,50	20	0,22	20,00	12,91	10,0000	28,571	0,3802	1,0863
9	12,7	1,00	40	0,11	20,15	12,82	13,4330	38,381	0,3750	1,0714
10	12	0,50	20	0,14	9,85	12,66	1,6417	4,690	1,1784	3,3669
11	12	0,50	60	0,18	9,95	12,75	4,9750	14,214	1,0021	2,8631
12	11	1,00	73,636	0,75	12,65	13,15	15,525	44,357	1,2904	3,6869
13	12	1,50	60	0,31	11,60	13,10	17,4000	49,714	0,6767	1,9334
14	10	0,50	20	0,33	0,63	10,13	0,1050	0,300	0,1751	0,5003
15	11	1,84	40	0,21	21,90	12,57	26,8770	76,792	1,3180	3,7657
16	11	0,16	40	0,11	2,40	11,30	0,2546	0,7273	0,1750	0,5000
17	11	1,00	40	0,65	11,60	13,10	7,7333	22,095	0,6767	1,9334

İstatistiksel olarak Fe elektrotlarının kullanıldığı EK prosesi ile bor giderimini açıklayan modelin, kuadratik olduğu belirlenmiştir. Box Behnken dizaynı tarafından belirlenen modeller Çizelge 4.2.'da verilmiştir.

Çizelge 4.2. EK prosesi ile bor gideriminin istatistiksel model sonuçları

Model Özet İstatistikleri						
Source	Std. Dev.	R-Squared	Adjusted R-Squared	Predicted R-Squared	PRESS	
Linear	0,22	0,1021	-0,1052	-0,4010	1,00	
2FI	0,25	0,1263	-0,3979	-1,1396	1,52	
<u>Quadratic</u>	<u>0,061</u>	<u>0,9635</u>	<u>0,9165</u>	<u>0,7134</u>	<u>0,20</u>	<u>Suggested</u>
Cubic	0,065	0,9823	0,9055	-2,9139	2,78	Aliased

Box-Behnken dizaynı; her bir $Y = f(x)$ cevabının A, B ve C bağımsız değişkenlerinin fonksiyonu olarak tahmin edildiği ve eşitliklerde verilen bir sabit, üç birinci dereceden etki (A, B, C), üç kuadratik etki (A^2 , B^2 , C^2) ve üç interaktif (AB, AC, BC) etkinin toplanarak hesaplandığı matematiksel eşitliklerin geliştirilmesine olanak sağlamaktadır. Aşağıda belirtilen eşitliklerinde, A, B ve C bağımsız değişkenleri sırasıyla pH, akım yoğunluğu (A.Y.) ve elektroliz süresini (E.S.) temsil etmektedir. Bor giderme verimleri kodlanmış değerlerle elde edilen ampirik model verilmiştir (4.1).

$$\begin{aligned}
 \text{Bor Giderimi} = & -19,23774 + 3,57703 * A + 0,77255 * B + 1,2533E - 003 * C \\
 & + 0,057500 * A * B + 1,87500E - 004 * A * C + 3,62500E - 003 \\
 & * B * C - 0,16775 * A^2 - 0,74880 * B^2 - 5,69931E - 005 \\
 & * C^2
 \end{aligned}
 \quad (4.1)$$

EK prosesi ile bor gideriminin araştırıldığı bu aşamada model tarafından belirlenen farklı işletme şartlarında deneysel setler gerçekleştirilmiştir. Toplam 15 deney setinden oluşan experimental dizayn matrisi ve EK prosesi ile deneysel çalışma sonucu elde edilen ve model kullanılarak tahmin edilen giderim verimleri Çizelge 4.1.'de verilmiştir. Çizelgeden de açık olarak görülmektedir ki model tahminleri ile deneysel sonuçlar birbirine yakındır.

Çizelge 4.2'de Varyans analizi formunda kuadratik cevap yüzey model sonuçları verilmiştir. ANOVA ile modelin anlamlılık derecesi ve deneysel verilere uyumluluğu test edilmektedir (Zarei vd., 2010) ANOVA sonuçları toplam varyasyonu iki alt bileşene ayırmaktadır: model ile ilgili varyasyon ve deneysel hata ile ilgili varyasyon. Model ile ilgili varyasyon kalıntı hata ile ilgili

varyasyonlar ile karşılaştırıldığı senaryoda modelin anlamlı olup olmadığını ortaya koymaktadır (Aleboyeh vd., 2008; Santos vd., 2008). Bu karşılaştırma için F değeri kullanılmaktadır. F değeri modelin ortalama kareler değerinin kalıntı hata oranı olarak tanımlar durumdadır. Eğer modelin deneysel sonuçları tahmin etme kabiliyeti yüksekse F değerinin modelde belli bir anlamlılık seviyesinde, F dağılımının tablo değerinden yüksek olması gereklidir.

EK prosesi ile bor giderim verimi için uygulanan model F değerleri sırasıyla 8,68, 2,53 ve 8,35 olarak belirlenmiştir. Tüm model F değeri F tablo değerinden yüksek bulunması modelin tahmin yeteneğinin yüksek olmasının ve model uygunluğunun (adequacy) göstergesidir, yorumunu yapmak mümkündür (Khataee vd., 2010). p değerleri değişkenler arasındaki karşılıklı etkileşimlerin yapısını anlamak için gerekli olan her bir katsayının anlamlılık düzeyini kontrol etmek için kullanılan bir araçtır. F değeri ne kadar büyük ise, p değeri ne kadar küçükse ilgili katsayı o kadar anlamlıdır sonucuna varılabilir (H. L. Liu vd., 2005). 0.05'in altındaki p değerlerine sahip değişkenler anlamlı, 0,0001'in altında değerlere sahip değişkenler ise proses için çok anlamlı olarak ifade edilmektedir. p değeri 0,0001 değerinin altında olduğu durumlarda toplam varyasyonun sadece %0,01'i model ile açıklanabilir değildir. Uyum eksikliği değeri model etrafındaki veri varyasyonu olarak tanımlanır. Uyum eksikliği değeri anlamlı değil ise model tahmin kabiliyeti yüksektir olarak yorumlanır.

Buna göre, bor gideriminde kullanılan istatistiksel modelin uygun olduğu, pH ve elektroliz süresinin oldukça önemli parametreler olduğu ilk bakışta görülmektedir. Buna karşın akım yoğunluğu, bu iki parametreye göre daha az etkindir (Çizelge 4.3.).

Çizelge 4.3. EK prosesi ile bor gideriminin ANOVA sonuçları

Cevap Yüzey Metodu Kuadratik Model İçin ANOVA Sonuçları					
	Kareler		Kareler	F	p-değeri
Kaynak	Toplamı	df	Ortalaması	Değeri	Prob > F
Model	0,69	9	0,076	20,52	0,0003
A-pH	0,032	1	0,032	8,68	0,0215
B-A.Y.	9,394E-003	1	9,394E-003	2,53	0,1556
C-E.S.	0,031	1	0,031	8,35	0,0233
AB	6,613E-003	1	6,613E-003	1,78	0,2237
AC	1,125E-004	1	1,125E-004	0,030	0,8667

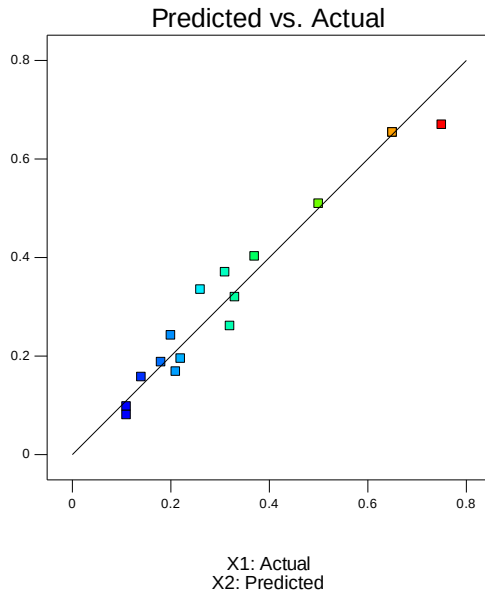
BC	0,011	1	0,011	2,83	0,1362
A ²	0,32	1	0,32	85,50	< 0,0001
B ²	0,40	1	0,40	106,47	< 0,0001
C ²	5,859E-003	1	5,859E-003	1,58	0,2492
Artık Değer	0,026	7	3,710E-003		
Uyuşmazlık	0,026	5	5,195E-003		
Saf Hata	0,000	2	0,000		
Toplam	0,71	16			

Model tahmininin doğruluk derecesi, genel olarak determinasyon katsayısı (R^2) arcılığı ile değerlendirilmektedir. Determinasyon katsayısı, regresyon kareler toplamının, toplam kareler toplamına oranı olarak tanımlanmak mümkündür. Ayrıca iyi tahmin yeteneğine sahip bir modelin, R^2 değerinin 1'e yakın olması beklenmektedir. Ancak model tahmin yeteneği, tek başına R^2 değeri ile değerlendirilemez. Çünkü R^2 değeri, modeldeki terim sayısı arttığında istatistiksel anlamlılığa bakmaksızın artış göstermektedir. R^2 değeri, deneydeki faktör sayısını yansıtan ayarlanmış (ya da düzeltilmiş) R^2 değeri ile karşılaştırılmalıdır (Karimifard vd., 2018). Ayarlanmış R^2 değeri anlamlı olmayan değişken sayısının arttığı durumda düşmektedir. R^2 ve ayarlanmış R^2 değerleri arasında büyük bir fark olması durumunda bu modelin, anlamlı olmayan terimleri içerdiği sonucuna ulaşılmaktadır. Tahmini ve gerçek değerler arasındaki fark, terimsel anlamda "artık" olarak ifade edilmektedir ve model uyumluluğunun değerlendirilmesi aşamasında, "artık değerleri" önemli rol oynamaktadır. Bağımlı değişken üzerinde anlamlı etkisi olan bağımsız değişken sayısı arttıkça, ayarlanmış R^2 değeri artmakta ve modele anlamlı olmayan değişkenler eklendikçe ayarlanmış R^2 değeri düşüş göstermektedir. Yine anlamlı olup olmamasından bağımsız olarak, değişken sayısı arttığı durumlarda R^2 değeri de artmaktadır. Dolayısıyla anlamlı olmayan değişken sayısı arttıkça, R^2 değeri ile ayarlanmış R^2 değeri arasındaki farkta doğru orantılı olarak artmaktadır. Model uygunluğu için R^2 ve ayarlanmış R^2 değerleri arasında farkın yüksek olması beklenen bir durum değildir (Nam vd., 2018). Çizelge 4.4'de görüldüğü gibi tüm cevaplar için elde edilen R^2 ve ayarlanmış R^2 değerleri arasındaki fark düşüktür.

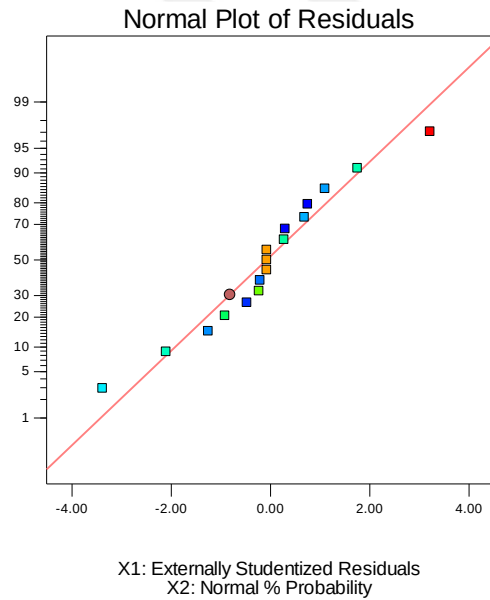
Çizelge 4.4. EK prosesine ait anlamlı değerler

Std. Dev.	0,061	R-Squared	0,9635
Mean	0,35	Adj R-Squared	0,9165
C.V. %	17,37	Pred R-Squared	0,7134
PRESS	0,20	Adeq Precision	12,612
-2 Log Likelihood	-61,98	BIC	-33,65
		AICc	-5,32

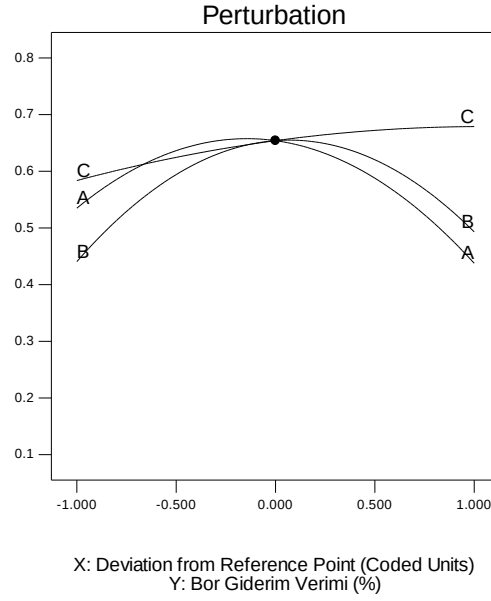
Modellerin uygunluğu, korelasyon katsayısına ilave olarak artık değerler ile de değerlendirilmektedir. Residual, tahmin edilen değerler ile observed değerler arasındaki fark olarak tanımlanmaktadır. Residualler, model ile açıklanamayan varyasyon elemanları olarak ifade edilir ve normal dağılıma uymaları beklenmektedir. Normal probability plotları, residuallerin normalitesini değerlendirmek için kullanılabilen grafiksel bir yöntem olarak tanımlanır. Gözlemlenen artık değerlere karşılık, tahmini artık değerler işaretlenerek grafik oluşturulur. Şekil 4.1.'de görüldüğü üzere artık değerleri, normal dağılım doğrusunun alt ve üst kısmında rastgele olarak dağılmış durumdadır ve doğruya çok yakın noktalar olarak görülmektedir.



a)
Gerçek/Tahminlenen veriler



b)
Kalıntıların normal grafiği



Şekil 4.1. EK prosesindeki tahmini ve gerçek değerlerin analizi

4.1.2. Elektrokoagülasyon prosesini etkileyen parametrelerin incelenmesi

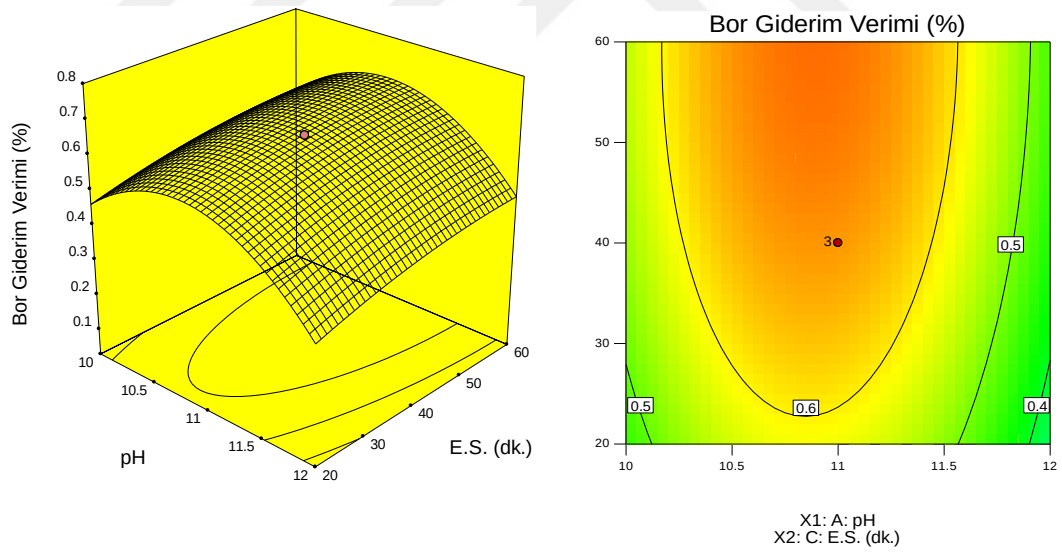
İki faktörün fonksiyonu olarak çizilen üç boyutlu (3-D) cevap yüzey grafikleri, diğer tüm faktörlerin belli değerlerde sabit tutularak, görülmek istenen iki faktörün cevaplar üzerindeki bireysel ve interaktif etkilerini anlamaya yardımcı olmaktadır. 3-D cevap yüzey grafiklerinin oluşturulmasında model eşitlikleri baz alınmaktadır. Regresyon modeli, üç bağımsız değişkene sahip olması sebebiyle, bir değişken merkezde sabit tutulurken, diğer iki değişkenin belirlenen değer aralığında izlenerek cevapta meydana gelen değişim belirlenmektedir. Lineer olmayan 3-D cevap yüzeyleri oluşumu ve ilgili kontür grafikleri her bir bağımsız değişken ile giderim verimi arasında önemli bir etkileşim olduğunun göstergesidir (Yetilmezsoy vd., 2009). Elde edilen sonuçları daha iyi kavramak ve yorumlamak için regresyon modelleri üç boyutlu cevap yüzey grafikleri olarak görselleştirilmiş ve bor giderim verimlerini ifade eden 3-D/kontür grafikler Şekil 4.2.-Şekil 4.4.'te verilmiştir. RSM plotları interaktif ve kuadratik terimlerin anlamlılık derecesine bağlı kalarak az ve fazla eğrilik göstermektedir. Maksimum bor giderim verimi yüzdesi, proses değişkenlerinin deneysel aralıkları ile belirlenen dizayn alanı sınır değerlerinde aranmalıdır.

4.1.2.1. pH/elektroliz süresi parametrelerinin bor giderim verimine etkisi

Fe elektrotların kullanıldığı EK prosesinde, pH ve elektroliz süresi değerlerinin bor giderim verimi üzerine etkisi incelenmiştir. 3-D ve kontur cevap yüzey çizimleri (Şekil 4.2. a-b) Desing Expert yazılımı tarafından oluşturulmuş ve bağımsız değişkenlerin yanıt üzerindeki etkileşimli etkisini değerlendirmek için kullanılmıştır. 3-D ve kontur cevap yüzey grafiği, 1000 mg/L başlangıç bor konsantrasyonunda 1,0 akım yoğunluğunda, pH'ın ve elektroliz süresinin bir fonksiyonu olarak geliştirilmiştir. Grafikte, giderme verimliliği pH 10'da başlayım 11'de yükseldi ve pH 12'ye doğru azalmıştır. pH elektrokoagülasyonda önemli bir parametredir. Numune pH'ı, katotta H^2 oluşumunu, çözeltide hidroksit iyonlarının toplanmasını ve kirleticilerin uzaklaştırma mekanizmasını etkileyebilir (Ezechi vd., 2015; Malakootian vd., 2010). Elektrokoagülasyon sırasında, numune pH'ı elektrot malzemesine ve karşılık gelen başlangıç pH'ına bağlı olarak değişebilir (Ezechi vd., 2014; S. H. Lin vd., 1997). Bu çalışmada pH'ın etkisini incelemek için 9,65-13,15 aralığında deneysel çalışmalar yürütülmüştür. Ancak pH 11'in üzerinde bor giderimi azalmıştır. En düşük kalıntı bor konsantrasyonu pH 10,94'de, en yüksek kalıntı bor konsantrasyonu ise pH 12,7'de elde edilmiştir. Bor, bir Lewis asidi gibi davranır ve borik asidin ayrışması çeşitli pKa'larda meydana gelir (Fernanda Chillón Arias, Bru vd., 2011; Vasudevan vd., 2013). Asidik pH'da, $B(OH)_3$ çözeltideki baskın form iken, alkali pH'ta $B(OH)_4^-$ baskın borat iyonudur (Vasudevan vd., 2013).

Yaklaşık pH 11'den itibaren, $B_3O_3(OH)_4^-$, $B_4O_5(OH)_4^-$ ve $B_5O_6(OH)_4^-$ gibi suda çözünürlüğü yüksek poliborat iyonları baskındır (Bryjak vd., 2008; Missaoui vd., 2013).Elektrokimyasal reaksiyon sırasında, sırasıyla anot ve katotta Fe^{3+} ve OH^- üretilir ve bunlar, pH 4 ile pH 9 arasında çok sayıda monomerik ve polimerik tür oluşturmak üzere reaksiyona girer ve daha sonra çözünmeyen amorf $Fe(OH)_4^-$ 'a dönüşürler. pH 9'un üzerinde, monomerik $Fe(OH)_4^-$ çözünür formları üretilir (Ozyonar vd., 2011). Vasudevan vd. (2013) yapmış olduğu çalışmada, en düşük kalıntı bor konsantrasyonu pH 7'de elde edilmiştir, çünkü bor $B(OH)_4^-$ formunda mevcuttur ve bu pH'da metal hidroksit oluşumu yüksektir Son pH değerindeki artıştan ferrat iyonları ($FeVI$) üretimi sorumlu olabilir. Dolati vd. (2017) yapmış oldukları bor giderim çalışmasında alkali değerlerde deneysel sonuçlardan elde

ettikleri yüksek verimi, farklı pH'larda bor ve çözünen metal bileşiklerinin elektrik yükünün değişmesiyle ilişkili olabileceğini öner sürmüştür. Bununla birlikte Yılmaz vd. (2005), deneysel çalışmalarını geniş bir pH aralığında yürütmüşlerdir. Alkali değerlerde elde ettikleri yüksek bor giderim verimi artmış ve daha sonra azalma eğilimi göstermiştir. Artan pH değeri ile enerji tüketimi de arttığını belirten araştırmacılar, bunun nedenini çözeltinin yüksek iletkenliğine bağlamışlardır. Ming Chen vd. (2020), asidik koşullar altında başladıkları bor giderim çalışmasında, pH'nın artmasıyla birlikte, 30 dakikada yaklaşık %40 ve 60 dakikada %60'lık bir giderim elde etmişlerdir. Widhiashtuti (2018), deneysel çalışmalarında alkali değerlerde %95'lik bir giderim elde ederken, Ezechi (2015), asidik pH değerlerinde yaptığı çalışmaları alkali değerlere yükseltildiğinde %98'e ulaşan bor giderim verimi yakalamışlar ve Candar (2018), EK prosesi ile bor giderim çalışmasında 20 dakika gibi kısa bir sürede pH 11'de en yüksek giderim verimini elde etmiştir.



a) 3D

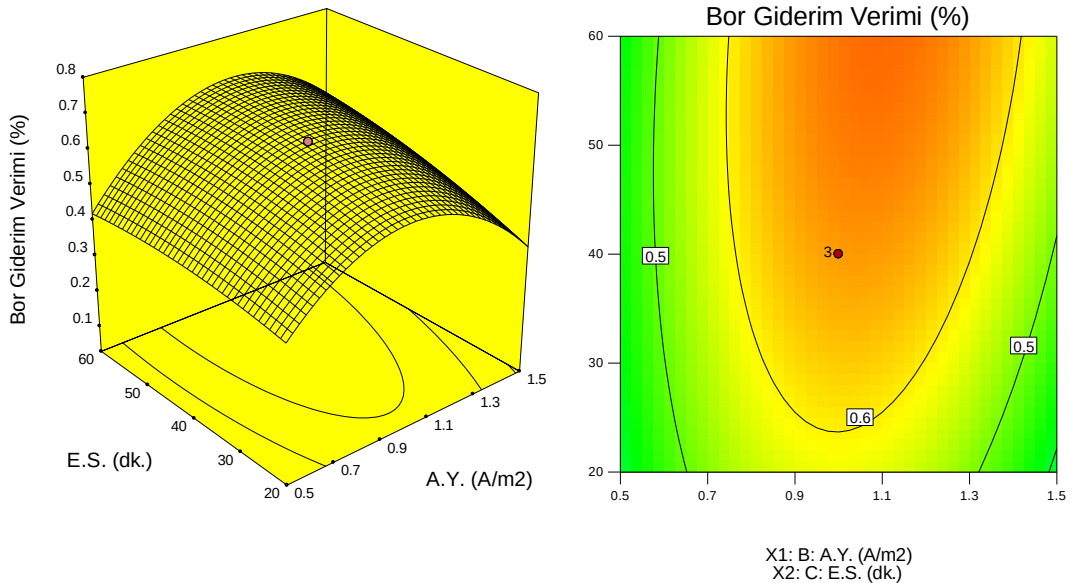
b) kontür grafik

Şekil 4.2.EK prosesi ile bor giderimine pH/E.S.'nin etkisi

4.1.2.2. Elektroliz süresi/akım yoğunluğu parametrelerinin bor giderim verimine etkisi

Şekil 4.3(a-b)'te de görüldüğü gibi elektroliz süresinin bor giderme üzerindeki etkisi 20-60 dakika aralığında araştırılmıştır. Temas süresi arttığında bor giderimi de artmıştır. İlk 40 dakika boyunca artan verimlilik eğimini, sudaki bor

konsantrasyonu ile ilişkilendirilebilir. Ayrıca çözünen Fe^{3+} miktarı, reaksiyon süresinin artmasıyla doğru orantılı olarak artmaktadır. Ancak sudaki bor konsantrasyonunun azalması ve denge sabitinin yakalanmasıyla birlikte, adsorbe edilen bor miktarı da düşer. Bu sebeple optimum elektroliz süresi 60 dakika olarak belirlenmiştir. Guangyuan (2022), demir bazlı elektrotlar kullanarak bor giderimi yaptığı çalışmada, elektroliz süresinin artmasıyla birlikte bor giderim veriminin %7'den %38'e çıktığı ve kullandığı diğer metal elktrot kombinasyonu ile elektroliz süresinin artmasıyla giderim veriminin %18'den %45'e çıktığı rapor edilmiştir. Elektroliz süresinin bor giderimine etkisini inceleyen araştırmacılar (Ezechi vd., 2014), 15-90 dakika aralığında yaptıkları deneysel çalışmalarda, sürenin artışıyla birlikte giderim veriminin arttığını belirtirken; her deneyin ilk aşamasında, bor gideriminin hızlı olduğunu ancak deney ilerledikçe yavaşlama gözlemlediklerini belirtmişlerdir. Bu durumu, ilk aşamadan sonra konsantrasyon gradyanına bağlamışlardır. 60 dakika sonrasındaki aşamalarda bor ile koagülant arsındaki temasın ve/veya çarpışma hızının azaldığı belirtilmiştir.



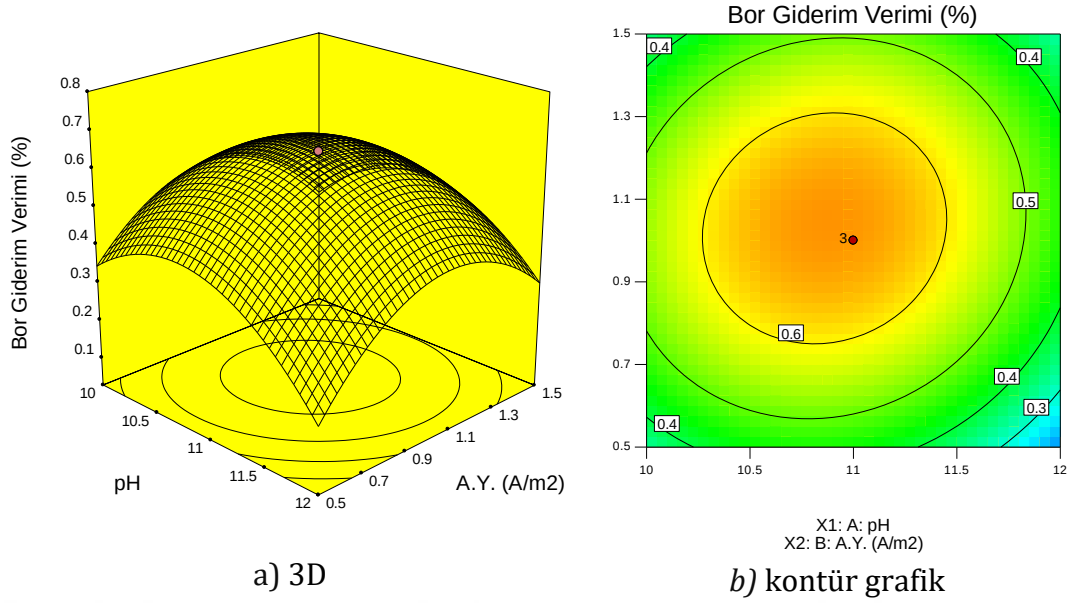
a) 3D

b) kontür grafik

Şekil 4.3. EK prosesi ile bor giderimine E.S./A.Y.'nin etkisi

4.1.2.3. pH/akım yoğunluğu parametrelerinin bor giderim verimine etkisi

Şekil 4.4. (a-b)'de bor giderimi üzerine pH ve akım yoğunluğun değişkenlerinin etkileri 3-D ve kontur grafikleri ile gösterilmiştir. Elektrokimyasal proseslerde, elektriksel akım reaksiyon hızını kontrol eden en önemli parametredir (Parsa vd., 2011). Parçacıklar arasındaki çarpışma (yüksek akımda parçacıklar birbiriyle daha iyi çarpışır), koagülantların salınımı ve elektrotta üretilen koagülant miktarı elektrik akımı üzerinden kontrol edilir. Çalışmada akım yoğunluğu arttıkça giderim verimliliği de artış göstermektedir. Akım yoğunluğundaki artış arıtım süresini kısaltır. Faraday İndüksiyon Kanunu'na göre elektriksel akımın artması anot üzerinde metalin çözünerek, iyonlarının oluşumunu arttırmaktadır (Dolati vd., 2017; Y. Xu vd., 2008). Fe elektrotların kullanıldığı elektrokimyasal proseslerde, elektriksel akım artışı, Fe^{2+} iyonlarını oluşumunu arttırır ve sudaki oksijenle kolaylıkla Fe^{3+} 'ye oksitlenerek mekanizmayı güçlendirir. Bu nedenle EK prosesinde, demir üretimi, elektrik akımının yoğunluğunun artmasıyla sistemin verimliliğinin artması için olası bir neden olabilir. Şekil 4.4'te görüldüğü gibi uygulanan elektriksel akım arttıkça bor giderimi artmaktadır. En yüksek giderim $1,06 A/m^2$ 'de gerçekleşmiş ve optimum değer olarak kabul edilmiştir. Yılmaz vd. (2005) akım yoğunluğunun bor giderim verimi üzerine etkisini incelemek için, $1,2-6,0 mA/cm^2$ arasında deneysel çalışmalar yürütmüşler ve artan akım yoğunluğu ile yüksek giderim verimi elde etmişlerdir. Redosk reaksiyonunda elektrottan salınan metal iyonlarının miktarı akımın akışıyla doğru orantılıdır. Yüksek akım yoğunluğunda süspansiyondaki parçacıklar birbiriyle daha hızlı çarpışır. Ezechi vd. (2015) yaptıkları çalışmada akım yoğunluğunun artmasıyla ve reaksiyon süresinin azaldığını raporlamışlardır. Deniz vd. (2018), artan akım yoğunluğu ile giderim artarken, daha yüksek akım yoğunluklarında daha iyi giderim elde edilememiştir. Aynı şekilde Yavuz vd. (2018), demir elektrotlarla yapılan akım yoğunluğu optimizasyon çalışmasında giderim veriminde aynı artış ve azalmayı elde etmişlerdir.



Şekil 4.4. EK prosesi ile bor giderimine pH/A.Y.'nun etkisi

4.2. DONP ile adsorpsiyon deney sonuçları

Fe_2O_3 nanopartikülleri ile 1000 mg/L bor konsantrasyonuna sahip çözeltinin arıtımında optimum pH 11, adsorpsiyon süresi 120 dk. nanopartikül konsantrasyonu 0,2 gr (603 mg/g) olarak tespit edilmiştir. Optimum koşullarda %67 oranında bor giderimi sağlanmıştır.

4.2.1. pH'nın etkisi

DONP kullanılarak yapılan adsorpsiyon çalışmasında pH değerinin bor giderim verimine olan etkisi incelenmiştir. Çizelge 4.5.'te görüldüğü gibi hem asidik hem de alkali değerlerde deneysel çalışmalar yürütülmüştür. Asidik koşullar altında bor giderim veriminin %5'i geçmediği, ortam nötralize olduğunda yaklaşık %50'lik bir artışla arıtım gözlemlenmeye başlamıştır. Yapılan çeşitli çalışmalarda, alkali değerin artmasıyla birlikte giderim verimi de artmıştır. Oladipo vd. (2016b) glisidol ile işlevselleştirmiş manyetik kitosan bazlı mikro küreler sentezlemiş ve asidik koşullara nazaran daha nötr bir değer sayılabilcek pH 6'da optimum giderim sağlamışken, Pinotti vd. (2022), $\text{MgO-CoFe}_2\text{O}_4$ ile yaptıkları çalışmada nötr pH değerinde %92'lik bir giderim verimi elde etmişlerdir. pH 7 değerinde Oladipo vd. (2016a) magnezyum ferrit nanotozlarını polivinil alkolle işlevselleştirmişler ve 30 dakika gibi kısa bir sürede %93'lük bir

giderim elde etmişlerdir. Bu aşamada bor adsorpsiyonu için optimum koşulların, nötr borik asidin baskın tür olduğu ve adsorban yüzeylerinin hafif negatif yüklü olduğu durumların oluşmaya başladığı sonucuna varılabilir. Bu nedenle borun bu bölgede hidrojen bağları ve hidrofobik etkileşimler yoluyla borik asit molekülleri olarak adsorbe edildiği düşünülmüştür (Gazi vd., 2008; Oladipo, 2014). Çözeltinin pH'ı yüzey yükünden, iyonizasyon miktarından ve adsorbat türlerinden büyük ölçüde etkilenir. Adsorbant yüzeyindeki aktif bağlanma bölgesi için pozitif yüklü iyonlarla rekabet eden, yüksek H_3O^+ konsantrasyonu nedeniyle asidik durumda adsorpsiyonun düşük olduğu kabul edilir ve bu genellikle düşük kirletici alımıyla sonuçlanır (S. Li vd., 2017). Yüzey bölgeleri pH 8'in altında protonlanır, yüzeyde borik asit ayrışmasının meydana gelmesi muhtemel değildir ve bu nedenle borun uzaklaştırılmasının etkinliği bu şartlarda daha azdır. Bununla birlikte bu çalışmada daha alkali pH değerlerinde (10-12) ise Şekil 4.5.'te görüldüğü gibi %70'e varan bir giderim elde edilmiştir. Optimum pH değeri 11 olarak belirlenmiş ve bu bulgu, bor gideriminin daha yüksek pH'ta sağlandığı çalışmalarla (Goldberg, 2005; Goli vd., 2011; Lemarchand, Schott vd., 2007; Zelmanov vd., 2014a) uyumludur. Juan vd. (2023), sentezledikleri $Fe_3O_4/PDA/Ti_3C_2T_x/PEI/DHHA$ nanokompozit ile yaptıkları bor giderim çalışmasında maksimum verimi pH 8,5'te, 98,99 mg/g adsorpsiyon kapasitesiyle sağlarken Sun vd. (2022) sentezledikleri NMP-NMDG ile pH 9 değerinde 40 dakika gibi kısa bir sürede en yüksek giderim verimini elde etmişlerdir. Nour vd. (2019), manyetik grafen oksit kullanarak pH 9,2 değerinde %97'lik bor giderimi elde ederken; Grigori vd. (2014b), nanoFe ve nanoFe ile muamele edilmiş GAC kullanarak yapmış oldukları bor geri kazanım çalışmasında pH 8,1-8,3 değerlerinde yüksek giderim verimi sağlamışlardır. Çalışma sonrası ortam şartları daha alkali koşullar altında değerlendirildiğinde (11-12), geri kazanım %95-98 değerlerine çıkarak; neredeyse tamamen geri kazanım sağlamışlardır.

Çözelti pH'ındaki bir artış, adsorban yüzeyindeki bağlanma bölgeleri için bor iyonu ile rekabet edecek daha az proton mevcut olduğu için, iyon değişiminin daha etkili olmasıyla, adsorpsiyonun artmasına neden olur (Uheida vd., 2006). Alkali koşullar altında, borat iyonları sulu çözeltide baskın tür haline gelmesiyle birlikte, proton giderme de baskın hale gelir ve bu da net negatif yüzey yüklerine yol açar. pH'daki bir artış, $B(OH)_4^-$ ile negatif yüklü emici yüzey arasındaki itici

elektrostatik etkileşimleri artırır. Bu aralıkta, çözeltide, sorbentteki hidroksil fonksiyonel gruplara yönelik belirli afinitelere sahip olabilen (örn. alkoksit oluşumu) daha fazla hidroksil iyonu mevcut durumdadır (T. Chen vd., 2020).

Adsorpsiyon farkının borik asit/borat ile parçacıklar arasındaki etkileşimlerden kaynaklandığını beklemek mantıklıdır. İyonik kuvvetin adsorpsiyon üzerindeki etkisi, adsorpsiyonda iç küre yüzey kompleksleşmesini dış küre kompleksleşmesinden ayırt etmek ve dolayısıyla adsorbanlar ve adsorbatlar arasındaki etkileşimler hakkında bazı yararlı bilgiler vermek için kullanılabilir (Goldbach vd., 2007). İç küre yüzey komplekslerinde adsorplanan moleküller/iyonlar ve yüzey fonksiyonel grupları kovalent bağlar kurar. İç küre kompleksleri, adsorbe edilmiş moleküller veya iyonlar ile yüzey fonksiyonel grupları arasında su molekülleri içermezken, dış küre yüzey komplekslerinde, adsorbe edilmiş moleküller veya iyonlar ile yüzey fonksiyonel grupları arasında su molekülleri kalır (Lützenkirchen, 1997). Bu durumda adsorbanlar ve adsorbatlar arasında kovalent bağ oluşmaz. Bu nedenle elektrostatik çekim, hidrojen bağı veya hidrofobik çekim gibi diğer etkileşimler adsorpsiyondan sorumludur.

Bor içeriğinin düşük olduğu doğal sulu ortamlarda, ayrışma reaksiyonuna göre bor esas olarak borik asit ve kısmen de $B(OH)_4^-$ olarak bulunur ($pK_a = 9,1$). Çözelti pH'ı $< 9,1$ olduğunda bor esas olarak H_3BO_3 olarak bulunurken , çözelti pH'ı $> 9,1$ olduğunda bor esas olarak $B(OH)_4^-$ olarak bulunur. Borik asit $B(OH)_3$ ve onun anyon boratı $B(OH)_4^-$ diğer oksi anyonların çoğundan oldukça farklı bir çözelti kimyasına sahiptir. Borat, trigonal düzlemsel borik asit molekülüne bir hidroksil grubunun eklenmesiyle oluşur ve tetrahedral bir anyon oluşturur. Borik asit ve boratın her ikisi de tipik olarak düşük konsantrasyonlarda çözeltide monomerler olarak bulunur, ancak daha yüksek konsantrasyonlarda birçok poli-borat polimerinin oluştuğu bilinmektedir (Peak vd., 2003; Yuan vd., 2007).

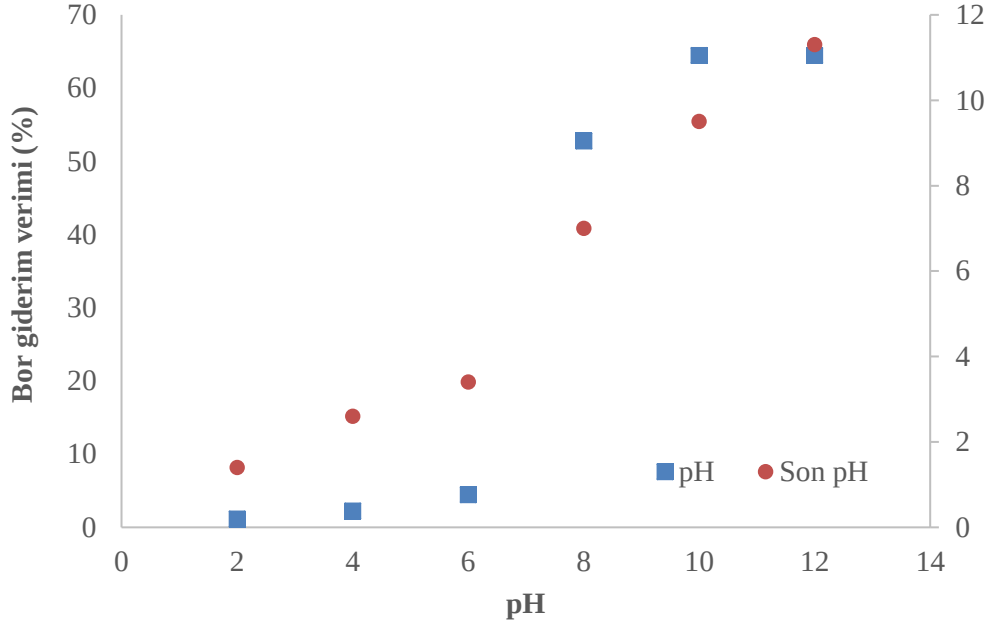
Saf DONP için, parçacık yüzeyi negatif yüklüyken, çözelti parçacık yüzeyi pozitif yüklüdür. Bu nedenle farklı adsorpsiyon koşulları altında borat ile parçacıklar arasında farklı elektrostatik etkileşimler olmalıdır. DeneySEL sonuçlar, borat ile parçacık yüzeyi arasındaki elektrostatik çekim nedeniyle pH 10'de çözeltideki bor adsorpsiyonunun pH 2 veya 6'dakinden çok daha büyük olduğunu

göstermektedir (Çizelge 4.5.), bu da bor adsorpsiyonunda elektrostatik etkileşimlerin önemini doğrulamaktadır.

Ayrıca yüksek iyonik kuvvette bor emiliminin artması muhtemelen elektriksel çift tabakanın sıkıştırılmasından kaynaklanmaktadır (J. P. Chen vd., 2001). Buna ek olarak deneysel gözlem, bor alımının güçlü bir iç küre yüzey kompleksinin oluşumundan kaynaklanabileceğini göstermektedir. Benzer bulgular goetit, gibbsit ve kaolinit üzerindeki borun soğurulması için de rapor edilmiştir (Goldberg, 2005; Goldberg vd., 1993).

Çizelge 4.5. DONP adsorpsiyon prosesi pH optimizasyon sonuçları

İlk pH	Son pH	Bor Giderim Verimi (%)
2	1,4	1,11
4	2,6	2,22
6	3,4	4,44
8	7,0	52,78
10	9,5	64,44
12	11,3	64,44



Şekil 4.5. pH'ın bor giderimine etkisi

4.2.2. Adsorpsiyon süresinin etkisi

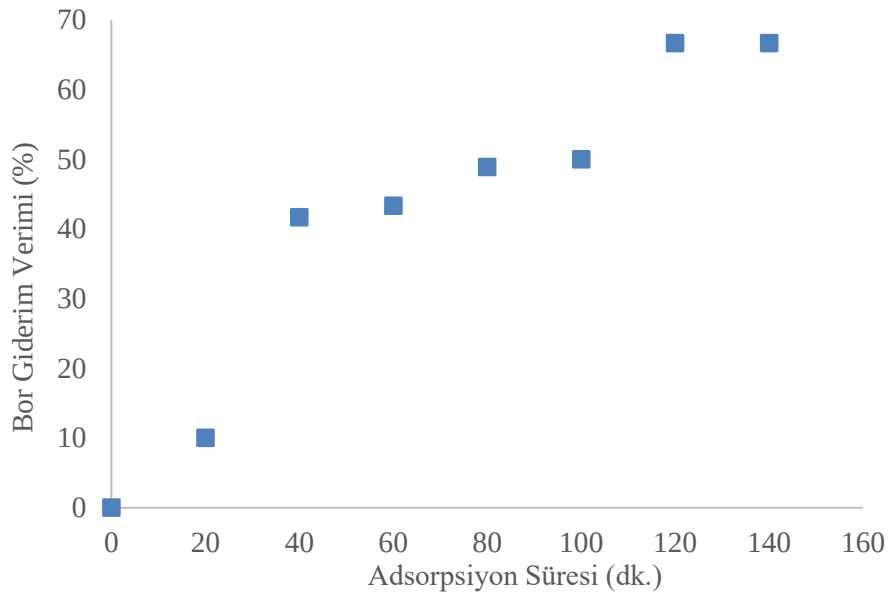
Çizelge 4.6.'da DONP kullanımıyla adsorpsiyon süresinin, bor giderim verimine etkisi görülmektedir. Optimum pH değerinin 11, karıştırma hızının 250 rpm olarak belirlendiği 0-140 dakika aralığında deneysel çalışmalar yürütülmüştür. Borun uzaklaştırılması verimliliği 40. dakikadan itibaren %40'lık bir giderim verimi ile artmıştır, Şekil 4.6.'da da görüldüğü gibi bunu 100 dakika sonra NP'nin doymamış yüzeyinde %50'lik bir bor giderimi izlemiştir. Adsorpsiyon, 120. ve 140. dakikalarda sabit kalarak en yüksek giderim verimi (~%70) elde edilmiş, optimum değer 120 dakika olarak belirlenmiştir. Yapılan bor giderim çalışmalarında da yaklaşık olarak aynı zaman aralıklarında adsorpsiyon süresi optimize edilmiştir. Örneğin; Oladipo (2016a) 100 dakika, Liu (2009) 120 dakika, Abba vd. (2021), 180 dakika gibi zaman aralıklarında bor giderim verimi elde etmişlerdir.

Mükemmel bir adsorbanın, kirleticileri minimum sürede uzaklaştırması ve verimli bir şekilde uygulanabilmesi için adsorpsiyon dengesinin kısa bir sürede gerçekleşmiş olması beklenir (Kilpimaa vd., 2014). Pinotti vd. (2022), MgO-CoFe₂O₄ ile yaptıkları deneysel çalışmada optimum süre 72 saat olarak belirlenmiştir. Yüksek giderim verimi sağlayan bu çalışmalara nazaran bu

araştırmada daha kısa adsorpsiyon süresinde benzer giderim verimi elde edilerek büyük bir fark yakalanmıştır.

Çizelge 4.6. DONP adsorpsiyon prosesi süre optimizasyon deneyleri

Adsorpsiyon Süresi (dk.)	İlk pH	Son pH	Bor Giderim Verimi (%)
0	11	10,00	0
20	11	10,84	10,00
40	11	10,80	42,67
60	11	10,40	43,33
80	11	10,90	48,89
100	11	10,50	50,00
120	11	10,20	66,67
140	11	10,90	66,67



Şekil 4.6. Adsorpsiyon süresinin bor giderim verimine etkisi

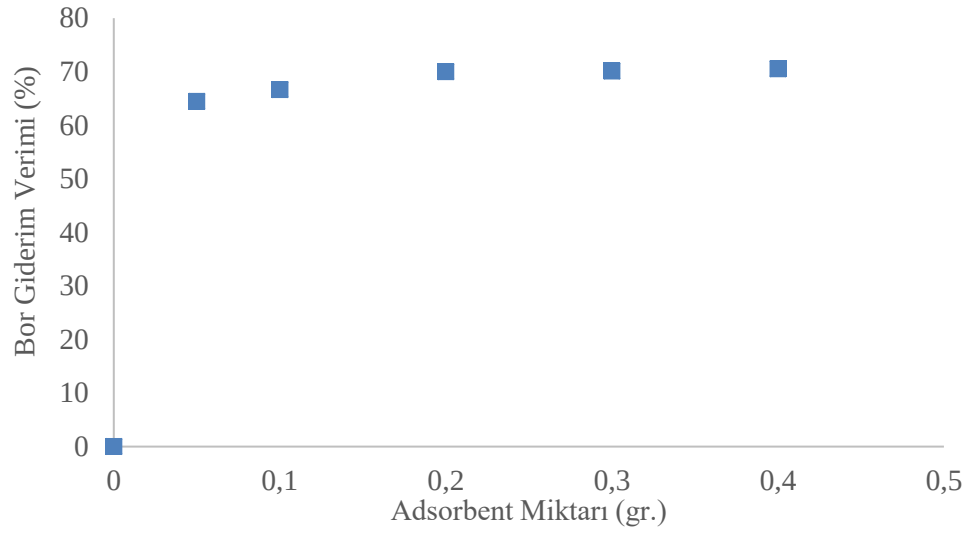
4.2.3. Adsorbat miktarının etkisi

Çizelge 4.7.'de, DONP'lerin başlangıç dozajının sorbentin adsorpsiyon kapasitesi üzerindeki etkisini göstermektedir. pH 11, 250 rpm çalkalama hızı ve 120 dakikalık temas süresi dahilinde, DONP'ler için adsorban dozajının

arttırılmasıyla bor adsorpsiyon verimi artarken, süreç 0,2 gr'da (603 mg/g) denge noktasına ulaşmıştır. Sorbent dozajının arttırılmasıyla adsorpsiyon kapasitesinin değişmemesi, sorbentin aktif adsorpsiyon bölgelerinin sabit miktarından kaynaklanabilir olduğu düşünülmüştür. Bu alanlar, sonunda bor ile doymuş hale gelir ve bu nedenle daha yüksek konsantrasyonlarda daha fazla iyonu barındıramaz hale gelmişlerdir. Beklendiği gibi, DONP'lerin dozajının arttırılmasıyla bor adsorpsiyon veriminde ihmal edilebilir değişiklikler gözlemlendi. En yüksek verim her ne kadar yaklaşık %1'lik farkla, 0,4 gr (1206 mg/g) DONP kullanımında olsa da 2 katı gibi bir hammadde artışı söz konusudur. Adsorpsiyon etkisi ve maliyet dikkate alındığında bu oran ihmal edilebilir bir değer olarak ele alınmıştır. Sonuç olarak 0,2 gram (603 mg/g) DONP miktarı optimum doz olarak belirlenmiştir.

Çizelge 4.7. DONP adsorpsiyon prosesi adsorbent miktarı optimizasyon deneyleri

Adsorbent miktarı (gr.)	Adsorbent dozu (mg/g)	İlk pH	Son pH	Bor Giderim Verimi (%)
0,05	150,75	11	10,00	64,44
0,10	301,50	11	10,00	66,67
0,20	603,00	11	10,93	70,00
0,30	904,50	11	10,30	70,11
0,40	1206,00	11	10,80	70,56



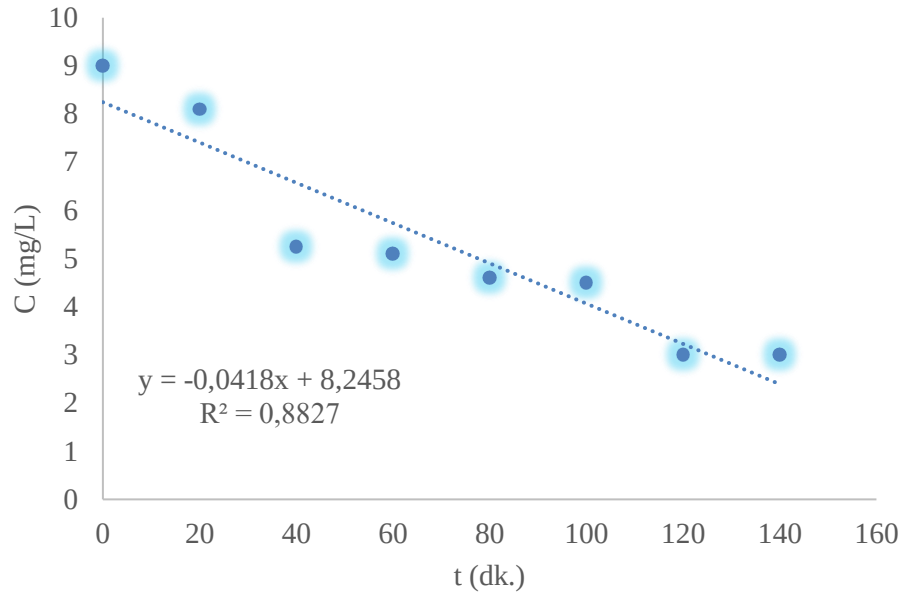
Şekil 4.7. Adsorban miktarının bor giderim verimine etkisi

4.2.4. Reaksiyon kinetikleri

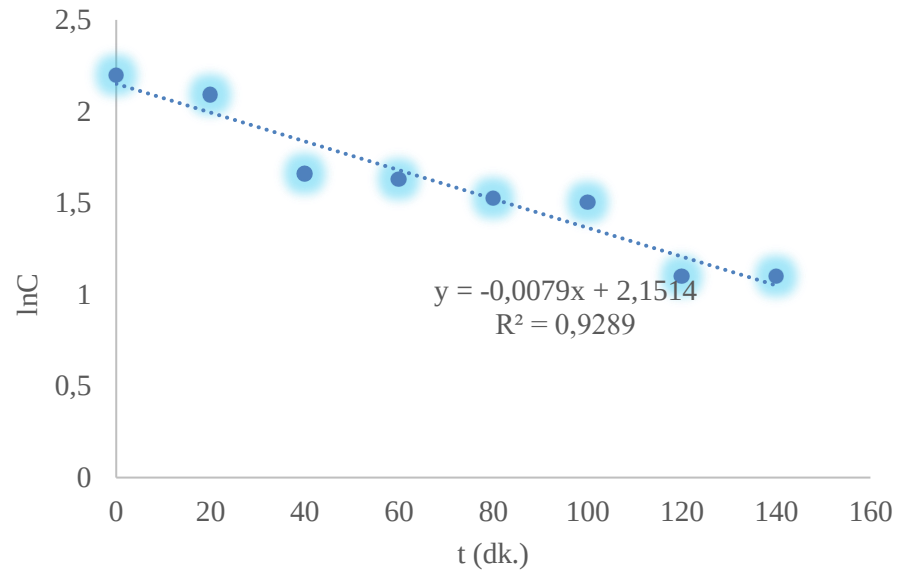
DONP ile çözültiden borun giderildiği çalışmada 0. (Şekil 4.8.), 1. (Şekil 4.9.) ve 2. (Şekil 4.10.) derece kinetikler için modeller oluşturulmuştur. DONP ile bor gideriminin 1. derece kinetik ile uyum sağladığı tespit edilmiştir.

Çizelge 4.8. DONP adsorpsiyon prosesi reaksiyon kinetik modelleri

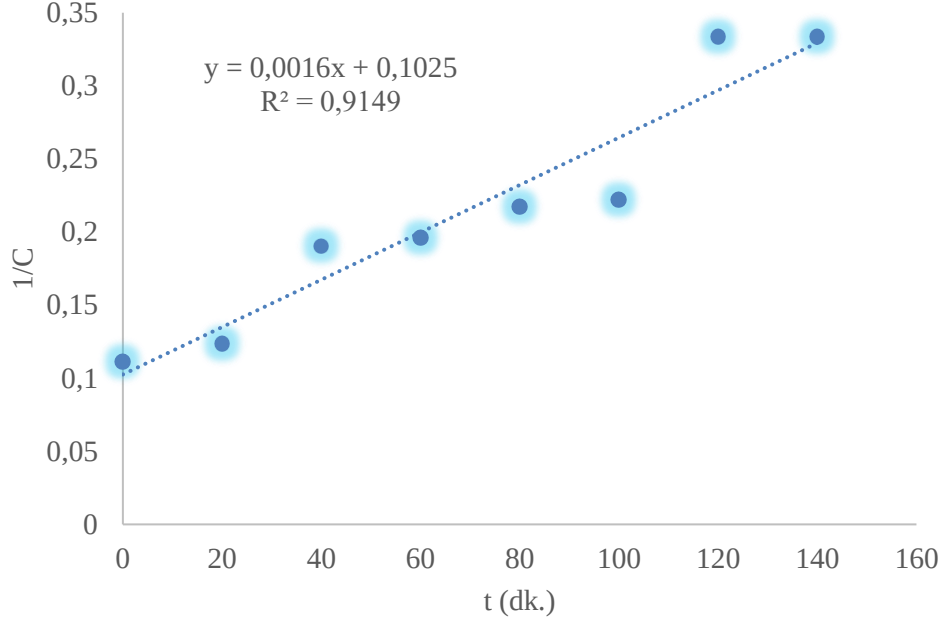
Süre (dk.)	Kinetik Modelleri		
	0	1	2
0	9,0	2,1972	0,1111
20	8,1	2,0918	0,1234
40	5,25	1,6582	0,1905
60	5,1	1,6292	0,1961
80	4,6	1,5261	0,2174
100	4,5	1,5041	0,2222
120	3,0	1,0986	0,3333
140	3,0	1,0986	0,3333



Şekil 4.8. 0.Derece kinetik model



Şekil 4.9. 1.Derece kinetik model



Şekil 4.10. 2.Derece kinetik model

4.2.5. İzoterm modellerinin belirlenmesi

Çizelge 4.9.'da görüldüğü gibi, izoterm modelinin belirlenmesi için 0,05, 0,1, 0,2, 0,3, 0,4 gramlarda gerçekleştirilen deneysel sonuçlarla hesaplamalar yapılmış ve adsorpsiyon modeli oluşturulmuştur.

Çizelge 4.9. DONP adsorpsiyon prosesi izoterm modelleri

m	C ₀	C _e	C ₀ -C _e	X/M	Log C _e	Log X/m	C _e /(X/m)
0,05	1000	222,2222	644,4444	116	0,50515	2,06446	0,01724
0,1	1000	322,2222	666,6667	60	0,47712	1,77815	0,04833
0,2	1000	300	700	31,5	0,43136	1,49831	0,08571
0,3	1000	298,8889	701,1111	21,0333	0,42975	1,32291	0,12789
0,4	1000	294,4444	705,5556	15,875	0,42325	1,20071	0,16693

4.2.5.1. Langmuir izoterm modeli

Langmuir izoterm modeli, bir tek tabakadaki adsorpsiyonu açıklamak için kullanılan bir izoterm modelidir. Langmuir izoterminin temeli, giderilmek istenen iyonun çözeltiden adsorban üzerindeki homojen alanlara adsorpsiyonuyla açıklanabilir. Adsorban üzerindeki tek tabakadaki alanlar

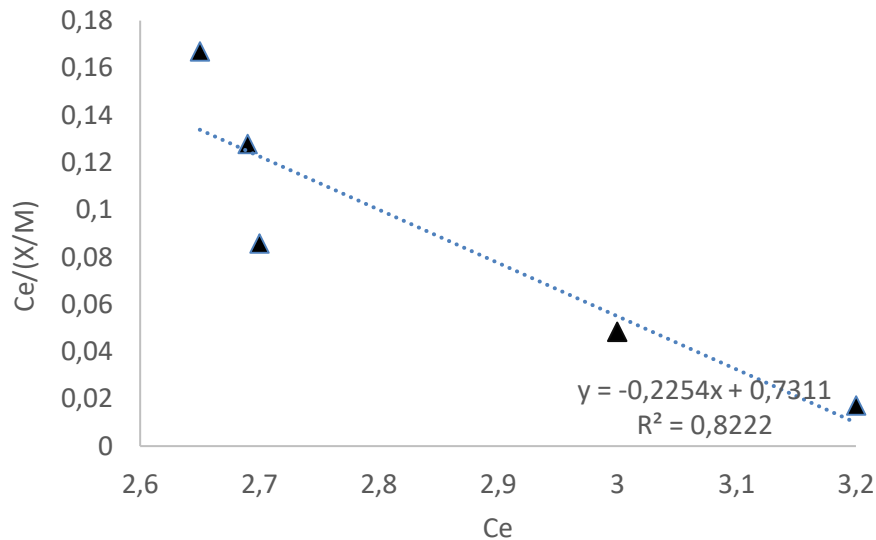
giderilmesi gereken iyon tarafından işgal edildiğinde iyon değişirme işlemi bu yapıda durur. Denklem 4.2., Langmuir izoterm modelinin denklemini görüntüler.

$$q_e = \frac{Q^0 b C_e}{1 + b C_e} \quad (4.2)$$

Burada, Q^0 katı yüzünde tek bir tabaka formunda birim adsorban kütlesi başına adsorplanmış yapının kütle veya mol miktarını (mg/g), b adsorbsiyon miktarıyla ilgili bir sabiti (L/mg), C_e çözeltinin denge konsantrasyonunu (mg/L) ve q_e birim adsorban kütlesi başına adsorplanmış madde miktarını (mg/g) göstermektedir. Denklem 4.2.'de verilen formülün lineerleştirilmiş versiyonu Denklem 4.3'te gösterilmiştir.

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{Q^0} + \frac{1}{bQ^0} \times \frac{1}{C_e} \quad (4.3)$$

0,05, 0,1, 0,2, 0,3 ve 0,4 gr'lık DONP konsantrasyonları için lineerleştirilmiş Langmuir izotermi kullanıldıktan sonra elde edilen grafikler Şekil 4.11.'de gösterilmiştir.



Şekil 4.11. Langmuir İzotermi

4.1.5.2. Freundlich izoterm modeli

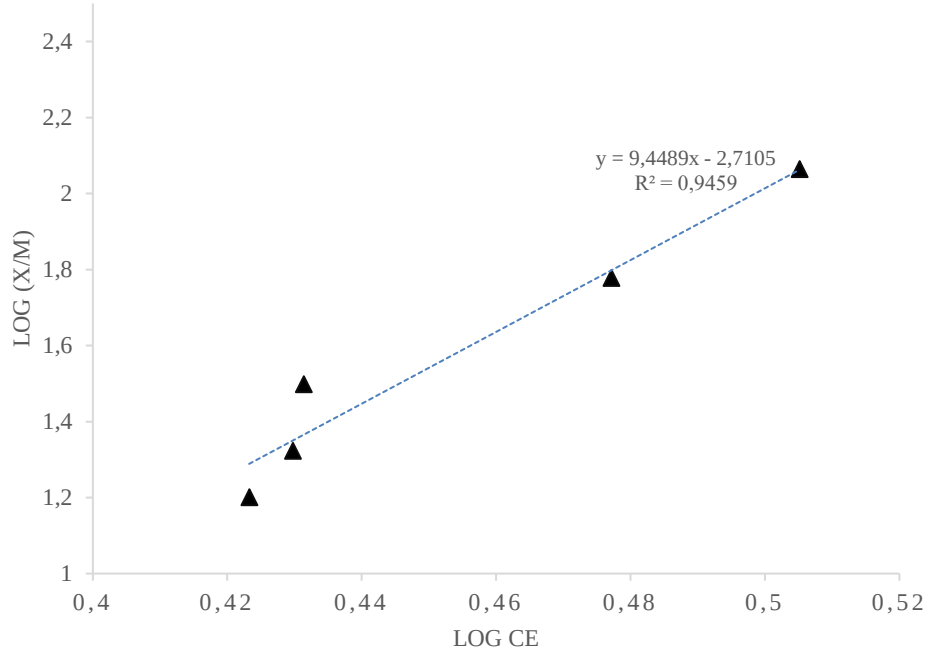
Freundlich izoterm modeli, heterojen sayılabilecek yüzeylerde ve çok tabakalı yapılarda ideal olmayan adsorbsiyonlar için geçerli bir model türüdür. Aktif bölgelerin enerjisinin üstel dağılımını ve yüzeyin heterojenliğini ve tanımlar (Nasef vd., 2014) .Freundlich izoterm modelini açıklayan denklem Eşitlik 4.4'de gösterilmiştir.

$$q_e = K_F \times C_e^{1/n} \quad (4.4)$$

Burada, K_F adsorban üzerinde meydana gelen adsorbsiyon ile ilgili bir sabittir, C_e çözeltideki denge konsantrasyonunu (mg/L), n adsorbsiyon yapısının fonksiyonuyla ilgili bir sabiti ve q_e birim adsorban kütlesi başına adsorplanan madde miktarını (mg/g) göstermektedir. Denklem 4.4.'te verilen formülün lineerleştirilmiş versiyonu Denklem 4.5'te gösterilmiştir.

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (4.5)$$

0,05, 0,1, 0,2, 0,3 ve 0,4 gr'lık DONP konsantrasyonları için lineerleştirilmiş Freundlich izoterm eşitliğini kullanarak elde edilen grafikler Şekil 4.12.'de gösterilmiştir.



Şekil 4.12. Freundlich İzotermi

Elde edilen R^2 değerleri, Langmuir izotermi için 0,8222 ve Freundlich izotermi için 0,9459 olarak bulunmuştur. Bu veriler ışığında, DONP ile yapılan adsorpsiyon çalışması Freundlich izoterm modeline daha çok uyum sağladığı görülmüştür.

Freundlich modeli genellikle adsorpsiyon ısısı ve afinitelerinin heterojen dağılımı ile çok katmanlı adsorpsiyonun olduğu sistemlerdeki fiziki sorpsiyona uygulanabilir (Pinotti vd., 2022). Bununla birlikte, DONP üzerinde meydana gelen bor türlerinin kemisorpsiyonu varsayıldığında bu durum tutarlı sayılabilir. Bu yaklaşımda, adsorpsiyon bölgelerinin düzgün olmayan dağılımını sergilediği varsayılan, DONP yüzeylerinde katman katman istiflenme (çoklu katman oluşumu) oluşacaktır. Bu nedenle, aşağıdaki olası bor adsorpsiyon mekanizmalarının mevcut olduğunu varsayabiliriz: (i) DONP tarafından adsorpsiyon, (ii) DONP çok katmanlı yüzeyinde adsorpsiyon (T. Chen vd., 2020), (iii) Fe-O-B bağlarının oluşumu aracılığıyla adsorpsiyon. Ayrıca elde edilen sonuçların, manyetik alana duyarlı adsorbanlarla yapılan diğer çalışmalarda da (Pinotti vd., 2022, 2023; Zohdi vd., 2014) uyum içinde olduğu tespit edilmiştir.

4.3. Elektrokoagülasyon ve Yüksek Gradyanlı Manyetik Ayırma Hibrit Prosesleri Deney Sonuçları

Katı-sıvı ayrımı, koagülasyon proseslerinin en önemli parçasıdır. Demir (Fe) elektrotlar kullanılarak gerçekleştirilen elektrokoagülasyon prosesinde, manyetik alan uygulanarak destabilize edilebilen ve sıvıdan ayrılabilen bir pıhtılaştırıcı olarak, demir oksit üretilir (Kim vd., 2015; Jose R. Parga vd., 2005). EK sistemindeki anodik reaksiyonlar; demir elektrotun, demir iyonu olarak çözünmesini ve suyun hidrolizini içerir. Çözünmüş oksijenin varlığında, Fe, demir iyonuna oksitlenebilir. Demir oksit, karbonatların yokluğunda oluşma eğilimindedir (Dubrawski vd., 2015). Bol miktarda çözünmüş oksijen mevcut olduğunda, lepidokrosit (γ -FeOOH) ve götit (α -FeOOH) gibi ferrik oksihidroksitler oluşabilen fazlardır ve çözünme/yeniden kristalleşme yoluyla yeniden manyetite dönüşebilirler (Usman vd., 2012; Usman, Abdelmoula vd., 2013).

Sol-jel yöntemi, birlikte çökeltme, katı hal reaksiyonu dışında, bimetallik spinel ferritler, EK işlemine benzeyen metallerin anodik çözünmesi (Fajaro vd., 2012; Galindo vd., 2012; Mazario vd., 2012) kullanılarak elektrokimyasal yolla başarılı bir şekilde sentezlenebilir.

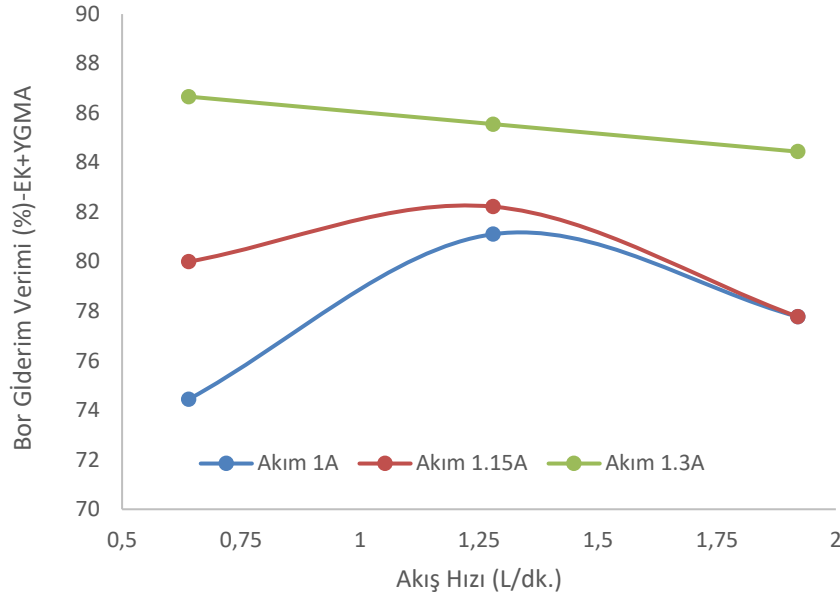
Daha önce belirtildiği gibi, EK işleminde sulu çözelti içindeki bor mineralinin arıtımı için Fe elektrotlar kullanılmıştır. Fajaro vd. (2012), alkali bir ortamda, katotta H_2O 'nun indirgenmesiyle elde edilen hidroksil iyonlarının, spinel ferritlerin bir öncüsü olan demirli hidroksitin ($Fe(OH)_2$) çökmesi için yüksek pH değerlerinin olması gerektiğini belirtmişlerdir. Bu bağlamda yürütülen deneysel çalışmalarda, Box-Behnken dizaynı ile elde edilen veriler ışığında, optimum pH 10,94 değerinde oluşan metal iyonlarının, spinel ferrit olduğunu varsaymak mümkündür. Böylelikle, elektrokimyasal reaksiyon sonucunda oluşan atık çamuru, sıvı süspansiyondan manyetik alan yardımıyla ayırmak mümkün olacaktır.

Çizelge 4.10.'da görüldüğü gibi, YGMA prosesinin optimum şartlarını belirlemek için, manyetik alanın oluşumunda sisteme verilen akım, devir daim işlemi için gerek akış hızı ve süre gibi parametreler üzerine verim çalışması yapılmıştır. 1,

1,15 ve 1,3 A/m² akım yoğunluklarında, sırasıyla 7000, 7300, 7600 Gauss manyetik alan oluşmaktadır. Yukarıda da açıklandığı gibi, EK prosesi sonrasında oluşan spinel ferritler yardımıyla gerçekleşen koagülasyon işlemindeki yumakların, manyetik alan yardımıyla sıvı-katı ayrımı gerçekleştirmektedir. Şekil 4.13.'te de görüldüğü gibi, akımın artmasıyla birlikte, verim de doğru orantılı olarak artarak en yüksek değer 1,3 A/m² (7600 G) değerinde gerçekleşmiştir. Çünkü yüksek manyetik alanda, karalı yapıdaki koagülantlar, reaktör çeperine daha güçlü bir şekilde tutunmaları sağlanır. Chin vd., (1998), yaptıkları deneysel çalışmada, manyetik alan artırıldıkça, partikül uzaklaştırma verimliliğinin yaklaşık %15 arttığını raporlamışlardır. Manyetik alan kuvveti yaklaşık 0,2 T olana kadar giderim veriminin hızla arttığı bildirmişlerdir. Birikim arttıkça oluşan gözenekli yapı sayesinde, çeperde bir kek tabakasının oluşumu ve tutulma işleminin stabil hali gözlemlenmiştir. Sürenin sabit tutulduğu (60 dk) bu aşamada, diğer değişken olarak akış hızı ele alınmıştır. 0,64, 1,28, 1,92 L/dk değerlerinde yürütülen deneysel çalışmada, beklendiği gibi en düşük akış hızında (0,64 L/dk), en yüksek verim elde edilmiştir. Çünkü akış hızı ne kadar yavaş olursa, reaktör çeperinde oluşan kek tabakasının oluşumu, daha fazla desteklenecektir. Chin vd., (1998) çalışmalarında, akış hızının arttıkça giderim veriminin azaldığını ve atık konsantrasyonunun arttığını gözlemlemişlerdir. Artan akış hızı, artan sürüklenme kuvvetiyle sonuçlanır; bu nedenle partiküller, yüksek akış hızları altında oluşan yumakların yüzeyinde kolayca tutulmaz veya birikemezler.

Çizelge 4.10. EK+YGMA prosesi akım/akış hızı optimizasyon deneyleri

Akım A/m ²	Akış Hızı L/dk.	Süre dk.	Verim (%)
1	0,64	60	74,4
1	1,28	60	81,1
1	1,92	60	77,8
1,15	0,64	60	80,0
1,15	1,28	60	82,2
1,15	1,92	60	77,8
1,3	0,64	60	86,7
1,3	1,28	60	85,6
1,3	1,92	60	84,4



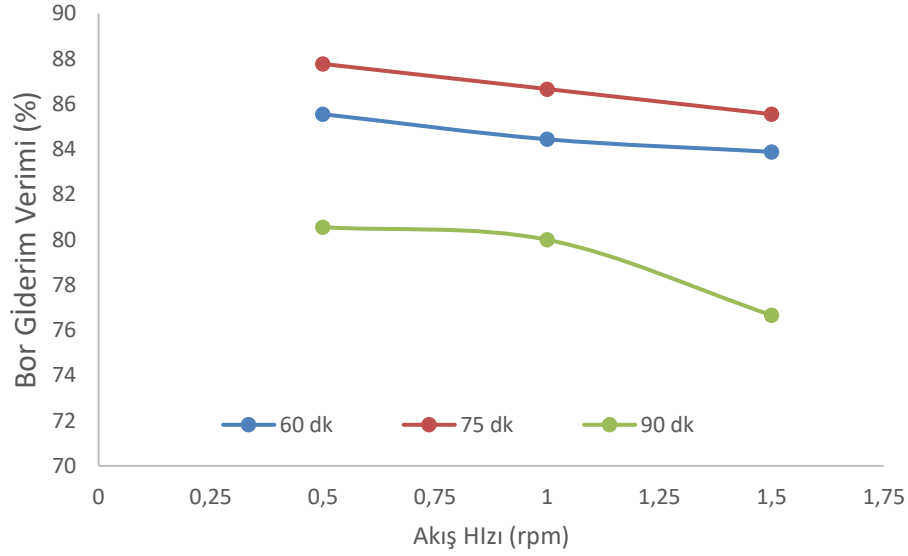
Şekil 4.13. EK+YGMA prosesi ile bor gideriminde akım yoğunluğu/akış hızı etkisi

Çizelge 4.11.'de görüldüğü gibi, EK+YGMA prosesinin son parametresi olan süre optimizasyonu üzerine bir dizi deneysel çalışma yapılmıştır. 1,3 A/m² (7600 G) sabit akımda yürütülen proseste; bir önceki aşamada olduğu gibi 0,64, 1,28 ve 1,92 L/dk akış hızları sırasıyla denenmiş ve en düşük akış hızı olan 0,64 L/dk'da en yüksek verim elde edilmiştir. Şekil 4.14.'te görüldüğü gibi, 60, 75, 90 dakika aralıklarında yürütülen deneysel aşamada, 75 dakika optimum değer olarak belirlenmiştir. Proseste 60. dakikadan itibaren artış gözlemlenmiş ve 15 dakika sonrasında maksimum doygunluk seviyesine ulaşılmış olduğu söylenebilir. Sürenin daha fazla uzamasıyla, verim belli bir oranda da olsa düşme eğilimi göstermiştir. Bunu sebebi, hem oluşan kek tabakasının doygunluk noktasına ulaşmış olması hemde sürkülasyon etkisine dayanamayan koagulantların sürenin uzamasıyla birlikte akışa yakalanmalarından kaynaklanıyor olabilir.

Çizelge 4.11. EK+YGMA prosesi akış hızı/süre optimizasyon deneyleri

Akım A/m ²	Akış Hızı L/dk.	Süre dk.	Verim (%)
1,3	0,64	60	85,6
1,3	1,28	60	84,4
1,3	1,92	60	83,9
1,3	0,64	75	87,8
1,3	1,28	75	86,7
1,3	1,92	75	85,6

1,3	0,64	90	80,6
1,3	1,28	90	80,0
1,3	1,92	90	76,7



Şekil 4.14. EK+YGMA prosesi ile bor gideriminde akış hızı/süre etkisi

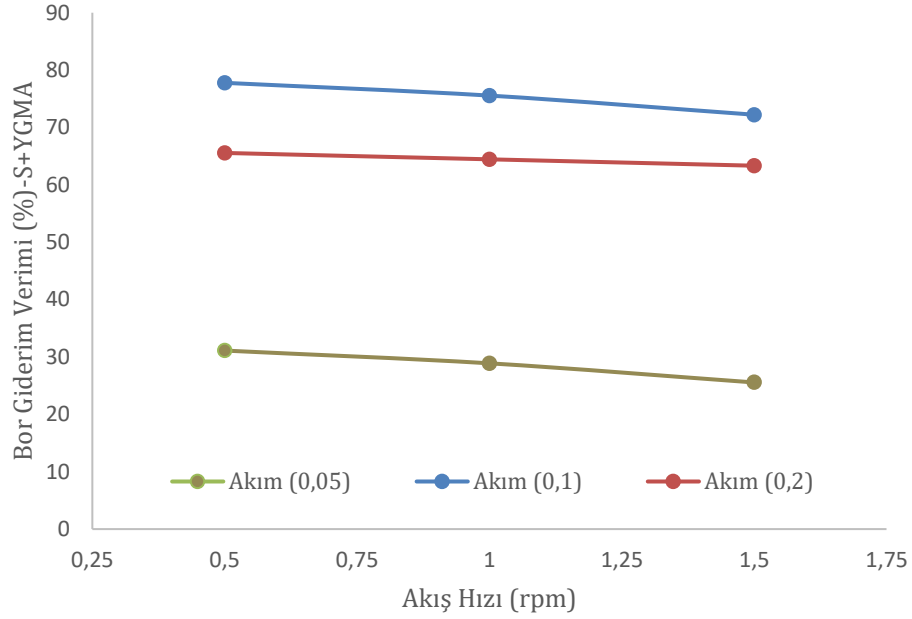
4.4. DONP İyon Adsorpsiyonu ve Yüksek Gradyanlı Manyetik Ayırma Hibrit Prosesleri Deney Sonuçları

Manyetik alan destekli adsorpsiyon ayırma, su arıtımında kullanılan umut verici bir teknolojidir (Peng vd., 2006). DONP kullanıldığı bu sistemde, adsorbanlar manyetik alana maruz kalarak sıvı fazdan kolayca ayrılabilirler (Machado vd., 2006; Oliveira vd., 2002). Küçük partikül boyutu ve yüksek yüzey alanı ile DONP, adsorbat/adsorban etkileşimlerini ve seçiciliği güçlendirmek için büyük miktarlarda aktif adsorpsiyon bölgeleri sağlayabilir (Uheida vd., 2006; X. S. Wang vd., 2011). Ayrıca bu ürünün manyetik alana yüksek duyarlılığı da ayırım işlemini oldukça verimli hale dönüştürebilir. Prosesin sıvı-katı faz ayrımı aşamasında kullanılan YGMA reaktör için ilk olarak manyetik alan optimizasyonu yapılmıştır. Çizelge 4.12.'de de görüldüğü gibi 0,05, 0,1, 0,2 A/m² akım yoğunlukları ile yapılan işlemde, reaktörde oluşan manyetik alanlar sırasıyla 350, 700, 1400 Gauss olarak belirlenmiştir. Oldukça düşük sayılabilecek manyetik alanlarda yürütülen deneysel çalışmada, DONP'lerin sisteme ne kadar duyarlı olduğunu görmek mümkündür. 180 dakika sabit sürede yürütülen işlemlerde, 0,64, 1,28,

1,92 L/dk akış hızında denemeler yapılmıştır. Şekil 4.15.'te görüldüğü üzere, EK+YGMA prosesinde olduğu gibi bu proste de en düşük akış hızında (0,64 L/dk.), en yüksek verim elde edilmiş ve optimum değer olarak seçilmiştir. Ayrım işleminde en önemli parametre olan manyetik alan için yapılan optimizasyon çalışmasında, 180 dakika sabit sürede deneysel süreç yürütülmüş ve Şekil 4.15.'te de görüldüğü gibi manyetik alanın artmasıyla birlikte verim, önce %45 gibi bir oranla artmış, daha sonra artan akımla yaklaşık olarak %10 kadar düşmüştür. Bölüm 4.2.1.'de anlatıldığı gibi, manyetik adsorpsiyon işleminde bor emiliminin artması muhtemelen elektriksel çift tabakanın sıkıştırılmasından kaynaklanmaktadır ve bunun üzerinde elektrostatik çekim de etkilidir. Daha yüksek manyetik alan, DONP ve bor iyonu arsında oluşan bağları parçalayarak, hızla reaktör çeperlerine tutulmasına sebep olur. Bu durumda, bağları kopmuş bor parçalarının akış hızının da etkisiyle doğrudan sıvı süspansiyona karışması ve verimin düşmesiyle sonuçlanır. Sonuç olarak proses, 0,1 A/m² Akım/700 G, manyetik alan altında doymuş mıknatıslanmaya ulaşmıştır optimum değer olarak belirlenmiştir.

Çizelge 4.12. DONP adsorpsiyon+YGMA prosesi akım/akış hızı optimizasyon deneyleri

Akım A/m ²	Akış Hızı L/dk.	Süre dk.	Verim (%)
0,05	0,64	180	31,1
0,05	1,28	180	28,9
0,05	1,92	180	25,6
0,1	0,64	180	77,8
0,1	1,28	180	75,6
0,1	1,92	180	72,2
0,2	0,64	180	65,6
0,2	1,28	180	64,4
0,2	1,92	180	63,3

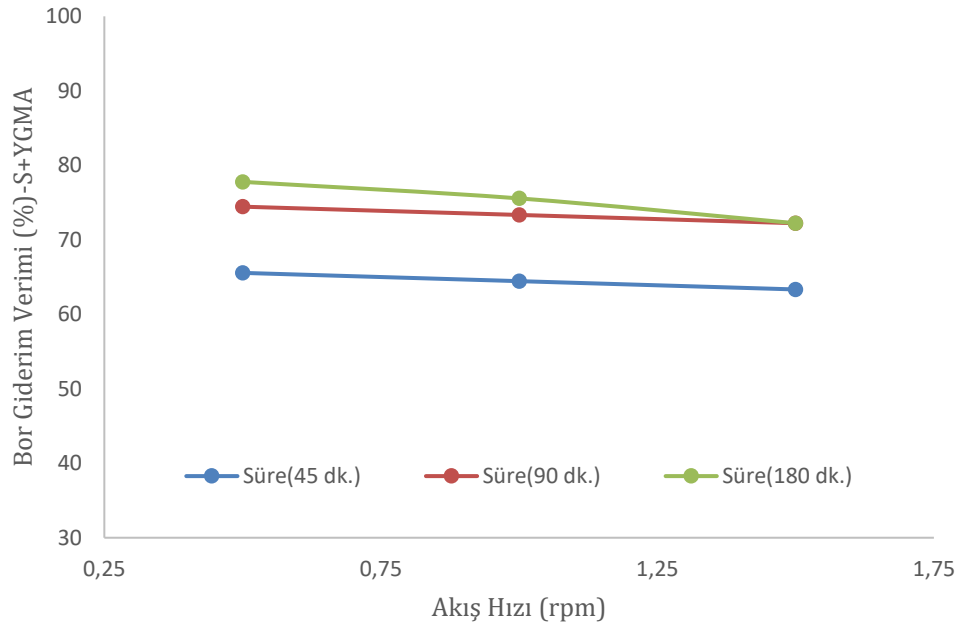


Şekil 4.15. DONP adsorpsiyon+YGMA prosesi ile bor gideriminde akım yoğunluğu/akış hızı etkisi

Çizelge 4.13.'te görüldüğü gibi, DONP+YGMA iyon adsorpsiyonu prosesinin son parametresi olan süre optimizasyonu üzerine yapılan deneysel 0,1 A/m² /700 G sabit akımda yürütülen proseste; bir önceki aşamada olduğu gibi 0,64, 1,28 ve 1,92 L/dk akış hızları sırasıyla denenmiş ve 0,64 L/dk'da en yüksek verim elde edilmiştir. 45, 90, 180 dakika aralıklarında yürütülen deneysel aşamada, 180 dakika optimum değer olarak belirlenmiştir. Şekil 4.16.'da görüldüğü 45. dakikadan itibaren düzenli bir artış gözlemlenmiş ve sürenin artmasıyla birlikte verim de doğru orantılı olarak artmıştır.

Çizelge 4.13. DONP adsorpsiyon+YGMA prosesi akış hızı/süre optimizasyon deneyleri

Akım A/m ²	Akış Hızı L/dk.	Süre dk.	Verim (%)
0,1	0,64	45	65,6
0,1	1,28	45	64,4
0,1	1,92	45	63,3
0,1	0,64	90	74,4
0,1	1,28	90	73,3
0,1	1,92	90	72,2
0,1	0,64	180	77,8
0,1	1,28	180	75,6
0,1	1,92	180	72,2



Şekil 4.16. DONP adsorpsiyon+YGMA prosesi ile bor gideriminde akış hızı/süre etkisi

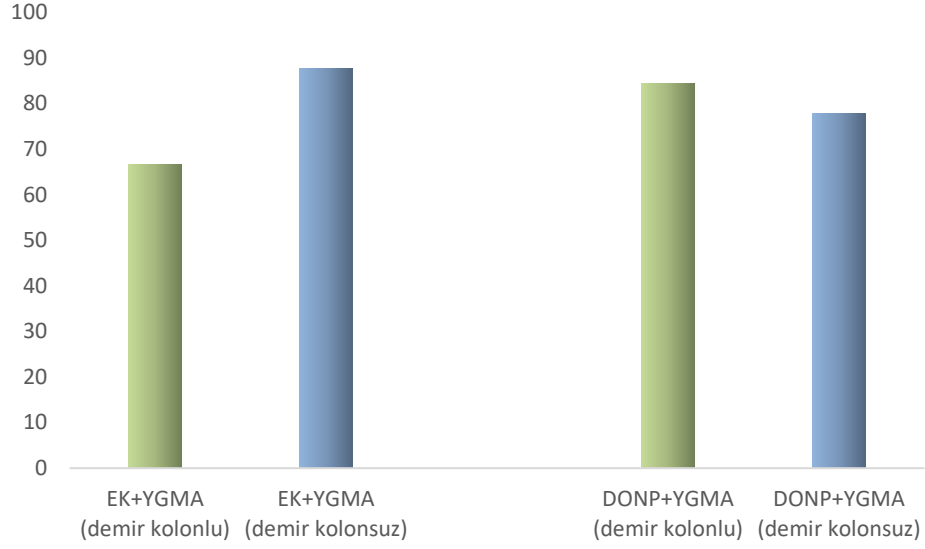
4.5. Elektrokoagülasyon Manyetik Ayırma Hibrit Prosesi ile DONP İyon Adsorpsiyon ile Manyetik Ayırma Hibrit Proseslerinin Karşılaştırılması

Deneysel çalışmalar sonucunda tüm prosesleri karşılaştıracak olursak; Çizelge 4.14.'te görüldüğü gibi demir elektrotların kullanıldığı elektrokoagülasyon prosesin sonucunda, 1000 mg/L bor konsantrasyonuna sahip çözeltinin %70'i arıtılmışken; DONP'lerin kullanıldığı adsorpsiyon çalışmasında %67'lik bir giderim verimi elde edilmiştir. Oldukça yakın pH değerlerinde optimum koşullara ulaşan bu proseslerin, optimum reaksiyon süreleri de birbirine yakın sayılabilir. Bu durum da farklı prosesler arasında önemli bir uyumu göstermektedir. Bölüm 4.3.'te de analtıldığı üzere, EK prosesi sonucunda oluşan spinel ferritlerin atıksudan farklı bir metodla ayrılması için YGMA psosesi ile gerçekleştirilen hibrit sistem, EK prosesinin verimini ~%20 arttırarak, %88'lik bir verimle sonuçlanmıştır. Hibrit sistem, EK prosesine nazaran 2 katı gibi bir sürede optimum hale gelmiş olsa bile elde edilen verim oldukça umut vericidir. Manyetik adsorpsiyon işlenin en önemli adımlarından biri olan sıvı-katı faz ayrımını gerçekleştirmek üzere, sistemin optimum değerleri üzerinde kullanılan YGMA

prosesi; bir önceki aşamaya nazaran %10'luk bir artışla %78'lik bir giderim verimini, 75 dakika gibi kısa bir sürede yakalamıştır. Tüm bu süreçlere ek olarak bölüm 3.4.1.'de belirtildiği gibi YGMA prosesi içerisinde daha kuvvetli ve stabil bir manyetik alan oluşturmak için, sisteme demir kolon entegrasyonu yapılmıştır. Ancak DONP'lerin manyetik alana olan yüksek duyarlılığı ve buna bağlı olarak kirletici ve adsorban arasında gerçekleşen elektrostatik etkiyi parçalaması sebebiyle, demir kolonun entegre edilmediği hibrit sistemlerde deneysel çalışmalar yürütülmüştür. Elde edilen en yüksek verimlerin kullanıldığı bu aşama Şekil 4.17.'de görüldüğü üzere, EK prosesi için %22'lik bir verim kaybına neden olmuşken; DONP adsorpsiyon prosesi için %6'lık bir verim artışına sebep olmuştur.

Çizelge 4.14. Proseslerin karşılaştırması

Proses Kombinasyonları	Eklenti	pH	Süre (dk)	Miktar (gr)	Akım (A/m ²)	Manyetik Alan	Akış Hızı (L/dk)	Bor Giderim Verimi (%)
EK	-	10,94	90	-	1,06	-	-	70,0
DONP adsorpsiyon	-	11,00	120	0,2	-	-	-	67,0
EK+YGMA	Demir kolon	10,94	180	-	1,30	7600 G	0,64	88,0
	-	10,94	180	-	1,30	7200 G	0,64	66,0
DONP+YGMA	Demir kolon	11,00	75	0,2	-	700 G	0,64	78,0
	-	11,00	75	0,2	-	550 G	0,64	84,4



Şekil 4.17. Proseslerde bor giderimine demir kolon ilavesinin karşılaştırılması

4.6. Rejenerasyon Deney Sonuçları

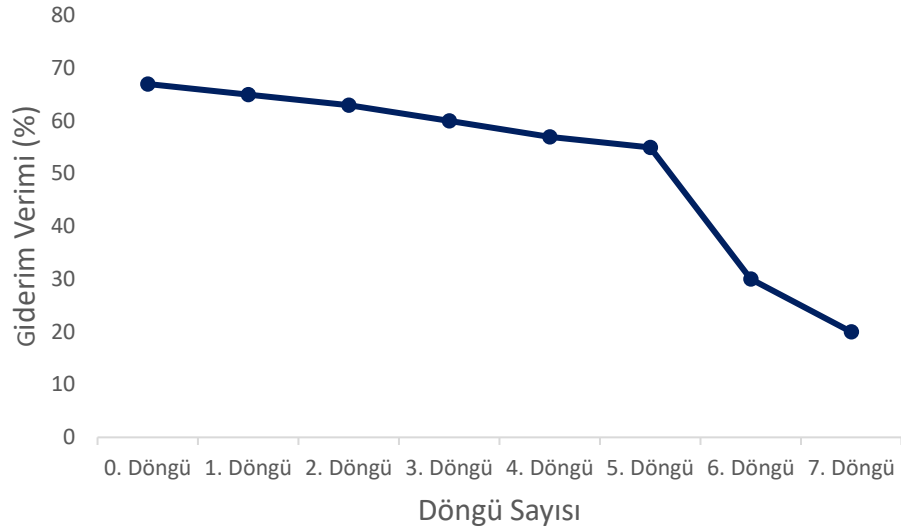
Adsorpsiyon işleminde kullanılan DONP mümkün olduğu kadar çok işlem döngüsünde geri dönüştürülmelidirler, çünkü parçacıkların sık sık değiştirilmesi, işletim maliyetlerinde güçlü bir artışa yol açabilir. Wang vd. (2012) yaptığı çalışmada manyetik malzemenin geri kazanımının, adsorpsiyon uygulamaları için önemli olduğunu ve kullanılan manyetik parçacıklarının, manyetik özelliği deneyler sırasında tahrip olmadığını rapor etmişlerdir. Ayrıca manyetik malzemenin diğer giderim deneylerinde yeniden kullanılabilir olduğunu belirlemişlerdir. Yeniden kullanılabilirliği araştırmak için, manyetik parçacık rejenerasyon döngüleri aynı manyetik parçacıklar kullanılarak 4 kez tekrarlayan araştırmacılar, giderdikleri kirleticilerin sonuçlarında önemli bir kayıp gözlenmemiştirler, bu da böyle bir manyetik malzeme için tekrar tekrar kullanılabilirliğini göstermektedir.

Andrea Meyer vd. (2007) yaptıkları çalışmada manyetik parçacıkların yeniden kullanımı için 50 işlem döngüsü ile çalışmalarını yürütmüşlerdir. Tamamlanmamış parçacık geri kazanımı nedeniyle işlem sırasında belirli bir parçacık kaybı meydana geldiğini gözlemlemişlerdir. Bu parçacık kaybını en aza indirmek için, tüm proses sıvıları toplanmış ve parçacıklar geri kazanılmıştır ve her 10. döngüden sonra prosese geri beslenmiştir. 30. döngüden sonra, her adımdan sonra filtreyi boşaltmak yerine, her adım için sabit uçlu farklı bir filtre

kullanarak kullanım daha da optimize etmişlerdir. Bu şekilde, boşaltılan filtrelerin duvarlarına yapışan parçacıkların kaybı önlenabilir ve 30-50 döngüleri sırasında pratikte daha fazla kayıp olmayacağı düşünülmüştür. İlk 10 döngü sırasında, partiküller yüksek çalışma kapasitelerine ulaşmış, ardından yaklaşık %40'luk bir düşüş izlenmiştir. Daha sonra, kapasite sonraki 40 döngü boyunca, bu çok döngülü deneyin ayrıntıları yalnızca partikül konsantrasyonundaki değişikliklerle kısmen açıklanabilse de sonuçlar açıkça kararlı bir bağlanmanın parçacıkların kapasitesine ulaşıldı ve parçacıkların sık geri dönüşüme uygun olduğu yönündedir.

Tao Chen vd. (2020), adsorbanın yeniden kullanılabilirliğini incelemek için üç adsorpsiyon-desorpsiyon döngüsü yürütülmüştür. 0,01 M hidroklorik asit ve 1,5 M asetik asit, boru manyetik nanopartiküllerden ayırmak için sırasıyla kullanılmıştır. Sonuçlar, adsorpsiyon kapasitesinin hafifçe azaldığını ve izotopik ayırma faktörünün üç döngüden sonra sabit kaldığını belirlemişlerdir. Her iki asit solüsyonu da adsorbanı etkili bir şekilde yeniden üretebilse de 0,01 M HCl solüsyonu, asetik asitten biraz daha yüksek geri kazanım göstermiştir. Tüm bu sonuçlar, bor giderme işlemi sırasında hazırlanan nanopartiküllerin stabilitesini göstermiştir.

Bu çalışmada yapılan rejenersyon aşamalarında DONP'ler Bölüm 3.7.'de anlatıldığı gibi A.Merino Martos vd. (2011) yaptıkları aşamalarla rejenere edilmiş ve Şekil 4.18.'de görüldüğü gibi 7 döngüyle tekrarlanan deneyler neticesinde, ilk rejenerasyon aşamalarında önemli bir düşüş gözlemlenmezken 5. döngüden sonra verimin düştüğü belirlenmiştir. Denesysel işlem sonrası DONP'lerinin tekrar tekrar kullanılabilir olduğu sınıcuna varılmıştır.

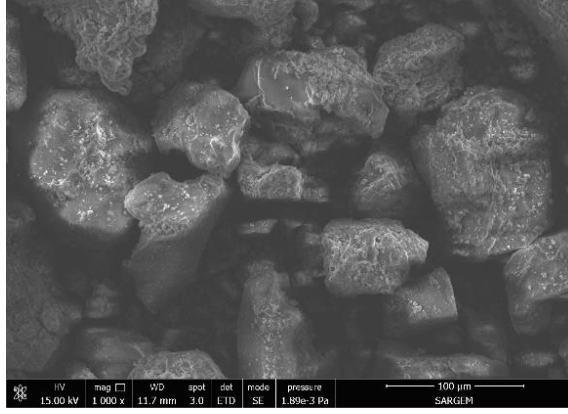


Şekil 4.18. Rejenerasyon deney sonuçları

4.7. SEM, EDS Analiz Sonuçları

EK, DONP adsorpsiyonu, EK+YGMA, DONP adsorpsiyon+YGMA prosesleri ile bor gideriminin optimize edildiği aralıklarda, elde edilen çamurların hidrotermal mineralizasyon işlemi sonrasında oluşan kristalize yapıları görmek ve elementel kompozisyonların belirlenmesi amacıyla SEM EDS analizi yapılmıştır. Elementel analiz sonucunda ağırlıklı element yüzdelerine düşünüldüğünde prosesler sonrası oluşan çamurların, ferrit çökeltileri olabileceği düşünülmektedir.

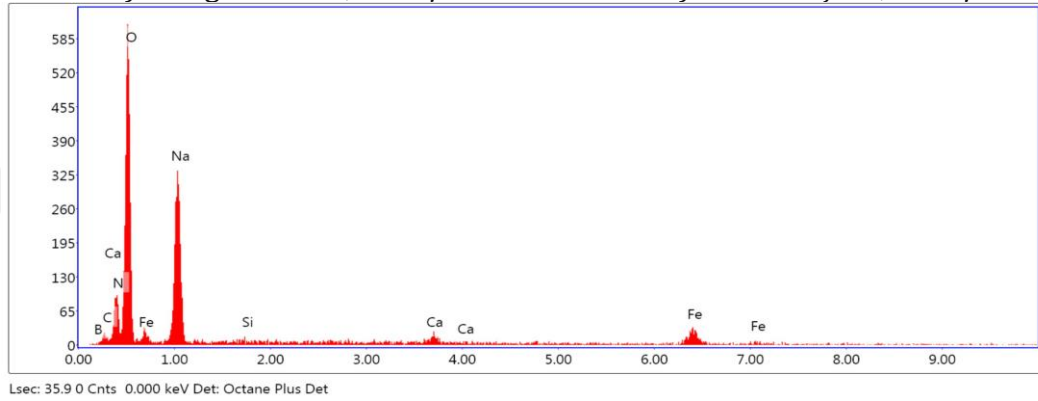
Fe elektrodunun kullanıldığı EK prosesi ile bor gideriminin optimize edildiği, pH'nın 10,94, akım yoğunluğunun 1,06 A/m², elektroliz süresinin 60 dk başlangıç bor konsantrasyonunun 1000 mg/L olduğu deney şartlarında, EK prosesi sonrası elde edilen arıtma çamurunun SEM görüntüsü ve EDS analizi sonuçları Şekil 4.19.'da verilmiştir. EDS sonuçlarına bakıldığında, analizde ağırlık olarak %5,53'lük bor tespit edilmiştir.



Element	Weight %	Atomic %	Net Int
B K	5.53	9.65	0.52
C K	2.55	4.01	2.18
N K	11.64	15.66	12.28
O K	40.96	48.26	93.39
Na K	18.20	14.92	47.64
Ca K	2.81	1.32	8.24
Fe K	18.31	6.18	18.70

a.)SEM görüntüsü, x100µm

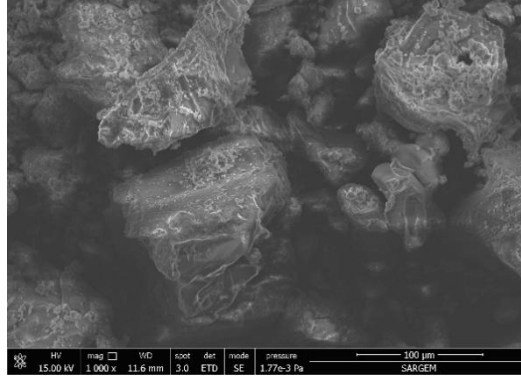
b.)EDS sonuçları, x100µm



c.)EDS, x100µm

Şekil 4.19. EK prosesi SEM, EDS analizleri

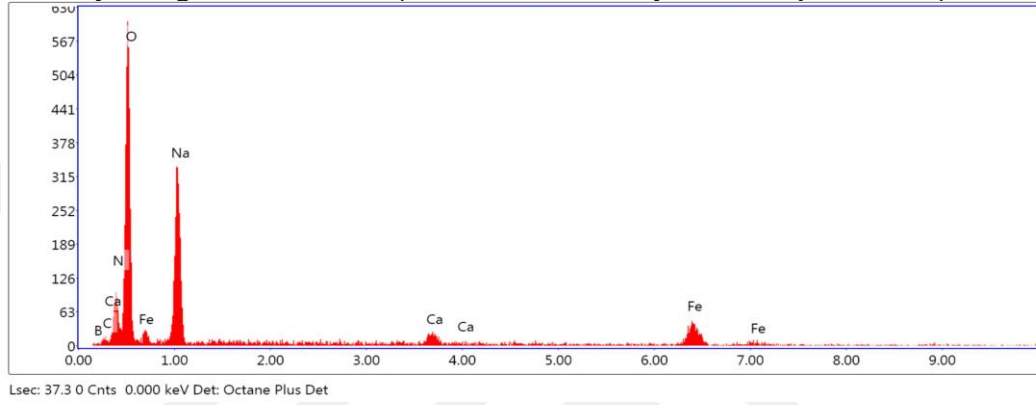
DONP kullanıldığı adsorpsiyon prosesi ile bor gideriminin optimize edildiği, pH'nın 11, adsorban miktarının 0,2 gr (603 mg/g), reaksiyon süresinin 120 dk başlangıç bor konsantrasyonunun 1000 mg/L olduğu deney şartlarında, adsorpsiyon prosesi sonrası elde edilen arıtma çamurunun SEM görüntüsü ve EDS analizi sonuçları Şekil 4.20'de verilmiştir. EDS sonuçlarına bakıldığında, analizde ağırlık olarak %3,76'lık bor tespit edilmiştir.



a.)SEM görüntüsü, x100µm

Element	Weight %	Atomic %	Net Int.
B K	3.76	6.19	0.32
C K	3.69	5.47	3.18
N K	13.87	17.61	15.22
O K	44.02	48.91	94.63
Na K	23.21	17.94	64.11
Si K	0.25	0.16	1.24
Ca K	1.33	0.59	3.65
Fe K	9.86	3.14	9.66

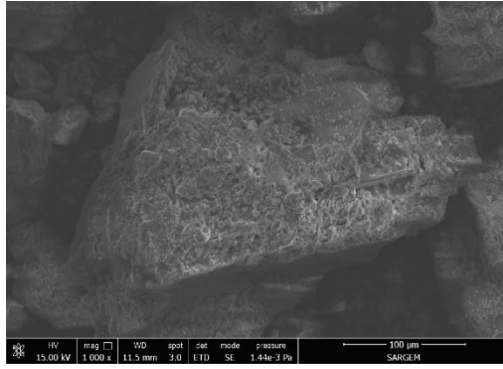
b.)EDS sonuçları, x100µm



c.)EDS, x100µm

Şekil 4.20. DONP adsorpsiyon prosesi SEM, ESD analizleri

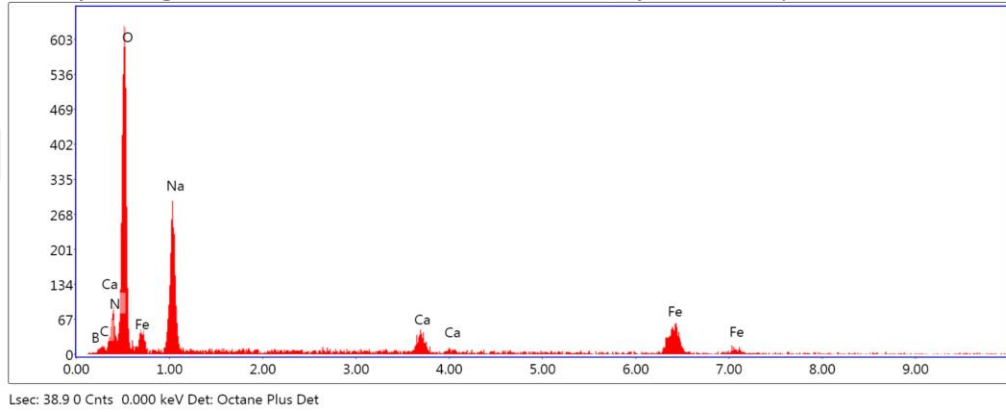
Fe elektrodunun kullanıldığı EK prosesi ile bor gideriminin optimize edildiği, pH'nın 10,94, akım yoğunluğunun 1,06 A/m², elekytoliz sürenin 60 dk başlangıç bor konsantrasyonunun 1000 mg/L olduğu deney şartlarında, EK prosesi sonrası elde edilen atıksuyun sıvı-katı faz ayrımı için YGMA reaktörüne eklenmesi ile optimize edildiği, akış hızının 0,64 L/dk, manyetik alanın 7600 G, elektroliz süresinin 75 dk olduğu deney şartlarında arıtma çamurunun SEM görüntüsü ve EDS analizi sonuçları Şekil 4.21.'de verilmiştir. EDS sonuçlarına bakıldığında, analizde ağırlık olarak %5,56'lık bor tespit edilmiştir.



a.)SEM görüntüsü, x100µm

Element	Weight %	Atomic %	Net Int.
B K	5.56	9.39	0.51
C K	2.36	3.59	1.98
N K	13.83	18.01	15.47
O K	40.83	46.57	90.32
Na K	21.40	16.98	58.82
Ca K	1.72	0.78	4.98
Fe K	14.29	4.67	14.49

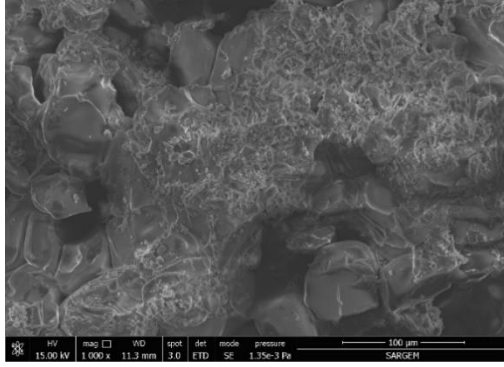
b.)EDS sonuçları, x100µm



c.)EDS, x100µm

Şekil 4.21. EK+YGMA hibrit prosesi SEM,EDS analizleri

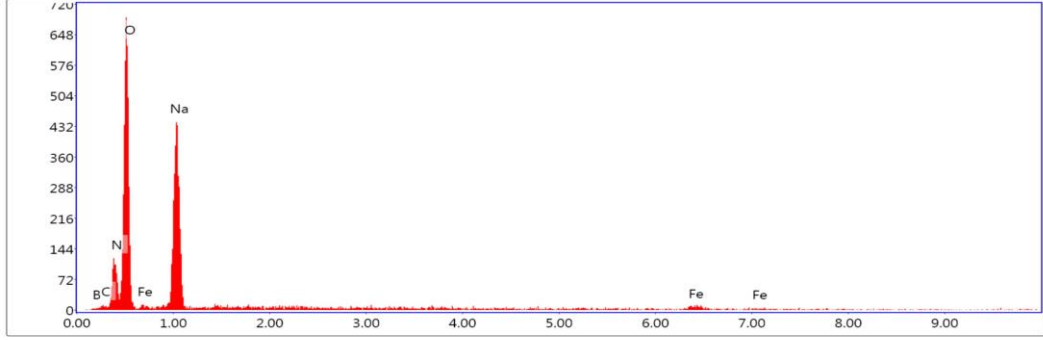
DONP kullanıldığı adsorpsiyon prosesi ile bor gideriminin optimize edildiği, pH'nın 11, adsorban miktarının 0,2 gr (603 mg/g), reaksiyon süresinin 120 dk başlangıç bor konsantrasyonunun 1000 mg/L olduğu deney şartlarında, adsorpsiyon prosesi sonrası elde edilen atıksuyun sıvı-katı faz ayrımı için YGMA reaktörüne eklenmesi ile optimize edildiği, akış hızının 0,64 L/dk, manyetik alanın 700 G, elektroliz süresinin 180 dk olduğu deney şartlarında arıtma çamurunun SEM görüntüsü ve EDS analizi sonuçları Şekil 4.22.'de verilmiştir. EDS sonuçlarına bakıldığında, analizde ağırlık olarak %5.44'lük bor tespit edilmiştir.



a.)SEM görüntüsü, x100 μ m

Element	Weight %	Atomic %	Net Int.
B K	5.44	8.55	0.46
C K	2.07	2.93	1.69
N K	15.15	18.36	19.01
O K	46.02	48.85	103.91
Na K	27.11	20.02	83.02
Fe K	4.20	1.28	4.35

b.)EDS sonuçları, x100 μ m



Lsec: 36.9 0 Cnts 0.000 keV Det: Octane Plus Det

c.)EDS, x100 μ m

Şekil 4.22. DONP adsorpsiyon+YGMA hibrit prosesi SEM, EDS analizleri

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Tez kapsamında elde edilen sonuçlara dayanarak, demir elektrodun kullanıldığı EK prosesinde pH'ın 10,94, akım yoğunluğunun 1,06 A/m², elektroliz süresinin 90 dakika olduğu optimum şartlarda bor %70 oranında giderilirken, bu sisteme YGMA prosesinin eklenmesiyle 0,64 L/dk akış hızı, 7600 G manyetik alanda verim %18 artarak, %88'e çıkmıştır. Bu durumda pH 10,94'te elektrolize uğrayan Fe elektrotların oluşturduğu spinel ferritlerin, YGMA prosesindeki manyetik alana cevap vermesiyle kolay bir şekilde katı-sıvı faz ayrımının gerçekleşerek oluşan ikincil tutulma alanlarında daha fazla bor tutulduğu belirlenmiştir.

DONP'lerin kullanıldığı adsorpsiyon prosesinde pH'ın 11, DONP miktarının 0,2 gr (603 mg/g), reaksiyon süresinin 120 dakika olduğu optimum şartlarda bor %67 oranında giderilmiş ve sisteme YGMA prosesinin eklenmesi ile verim 0,64 L/dk akış hızı, 700 G manyetik alanda %11 artarak, %78'e çıkmıştır. DONP'lerin yüksek manyetik alan duyarlılığı sebebiyle, oldukça düşük manyetik alanda gerçekleşen bu faz ayrımı sisteme enerji minimizasyonu da sağlamaktadır.

EK prosesi ile gerçekleştirilen deneysel çalışmalarda, optimum bağımsız parametreleri tespiti için cevap yüzey metodlarından biri olan Box-Behnken istatistik modeli kullanılmıştır. Fe elektrotların kullanıldığı sistemde bor giderim verimi için elde edilen analiz sonuçlarının hesaplanan R² değeri 0,96 olarak belirlenmiştir. R² değerinin 1'e yakın olması ile ANOVA ile yapılan çalışmalar ile giderim potansiyelinin Box-Behnken istatistik modeli ile oldukça iyi bir şekilde açıklanabileceği sonucuna ulaşılmıştır.

DONP'lerin kullanıldığı adsorpsiyon prosesinde reaksiyon kinetiğini anlamak için yapılan hesaplamalarda, proses 1. derecede kinetik modele uyarken, adsorpsiyon mekanizması Freundlich izoterm modeli büyük bir uyum sağladığı tespit edilmiştir. Freundlich izoterm modeli genellikle adsorpsiyon ısı ve afinitelerinin heterojen dağılımı ile çok katmanlı adsorpsiyonun olduğu sistemlerdeki fiziki sorpsiyona olarak ifade edilir. Bununla birlikte, DONP üzerinde meydana gelen bor türlerinin kemisorpsiyonu varsayıldığında bu durum tutarlı sayılabilir. Bu yaklaşımda, adsorpsiyon bölgelerinin düzgün olmayan dağılımını sergilediği varsayılan, DONP yüzeylerinde katman katman

istiflenme (çoklu katman oluşumu) oluşması beklenmektedir. Bu nedenle, aşağıdaki olası bor adsorpsiyon mekanizmalarının mevcut olduğunu varsayabiliriz: (i) DONP tarafından adsorpsiyon, (ii) DONP çok katmanlı yüzeyinde adsorpsiyon, (iii) Fe-O-B bağlarının oluşumu aracılığıyla adsorpsiyon.

DeneySEL sürecin yürütüldüğü tüm aşamalarda, alkali pH değerlerinde en yüksek giderim gözlemlenmiştir. Bunun en büyük nedeni, atıksu numunesi içindeki bor elementinin alkali koşullar altında muhtevasında daha çok, $B(OH)_4^-$ bileşimini barındırmasından kaynaklı olduğu öne sürülebilir. Buna ek olarak EK prosesinde alkali pH değerlerinde, Fe elektrodun çözünerek reaktör içerisinde spinel ferritlerin oluşmasına zemin hazırlaması, bir sonraki aşama olan hibrit sistem için büyük bir avantaj oluşturmuştur.

YGMA prosesinin hibrit olarak eklendiği tüm proseslerde en düşük akış hızında (0,64 L/dk) en iyi verim elde edilmiştir. Artan akış hızı reaktör içerisindeki tutulma alanlarını parçalayarak, atık konsantrasyonun artmasına sebep olmuştur. Artan akış hızı, artan sürüklenme kuvvetiyle sonuçlanmış ve bor yüksek akış hızında, oluşan koagülanların yüzeyine tutunup birikememiştir.

Buna ek olarak sistemde faz ayrımı için uygulanan manyetik alanın artmasıyla EK+YGMA prosesinde artış gözlemlenirken, DONP adsorpsiyon+YGMA prosesinde artana manteyik alanla verim düşüşü gözlemlenmiştir. Stabil manyetik alanı arttırmak için reaktöre eklenen demir kolon ilavesinin, bu duruma olan etkisini incelemek için optimum şartlar demir kolonun kullanılmadığı hibrit sistemde deneyler yürütülmüştür. EK+YGMA prosesi için verim %88'den, %66'ya düşerken; DONP adsorpsiyon+YGMA prosesi için verim %78'den, %84,4'e çıkmıştır. Bu durum DONP'lerin manyetik alana olan yüksek duyarlılığı sebebiyle, yüksek manyetik alanlarda kirletici ile adsorban arasındaki bağın parçalanarak atık konsantrasyonun artması şeklinde yorumlanabilir. Uygulanan düşük manyetik alan DONP'ler için bir avantaj durumu oluşturarak, giderim verimini arttırmıştır.

Adsorpsiyon prosesinde kullanılan DONP'lerin tekrar kullanılabilirliğinin için yapılan deneySEL aşamada, 5 tekrara kadar bu adsorbanın kullanılabilir olduğu saptanmıştır. Sistem içindeki sürdürülebilirlik düşünüldüğünde bu kazanımın

oldukça önemli bir adım olduğu belirtilebilir. Geri kazanım çalışması yürüten adsorbanın, kendisinin de geri kazanılabilir olması şüphesiz ki sistemin en önemli seçiciliklerin biridir.

YGMA prosesi, endüstriyel alanda oluşan farklı karakterlerdeki atıksuyun arıtılması ve geri kazanılması için yaygın bir teknoloji çalışma alanı sunmaktadır. Adsorpsiyon, katalitik prosesler, membran prosesleri olsun her tekniğe, manyetik bileşen ilavesinin ayırma verimliliğinde yüksek artışa yardımcı olduğu bir gerçektir. Endüstriyel ölçekte manyetik ayırmalar, iyi çalışılmış ve iyi gelişmiş bir alandır; aynı ilkelere dayanan bu tez çalışması da bu araçları atıslardan bor giderimi ve geri kazanımı için uygun hale getirmiş durumdadır.

Bu çalışmaya ek olarak sistemin yaşam döngüsü analizi üzerine çalışmalar yürütölüp, ekonimik faaliyetlerin minimize edilmesi, bir sonraki aşama için tavsiye niteliği taşıyabilir. Buna ek olarak, tekrar tekrar kazanılabilir manyetik adsorbanların kullanılması ve geri kazanım çalışmaları için YGMA prosesinin kullanılması, araştırmalarda önemli fark yaratabilir. Yüksek kaliteli manyetik parçacıklar kullanılarak, daha büyük yüzey alanları ve daha duyarlı manyetik sistemler içeren uygun manyetik reaktörlerle, su ve atıksu arıtımında YGMA sistemlerinin genişlemesini bekliyoruz. Bu alan, 21. yüzyılda birçok büyüme fırsatıyla karşı karşıyadır. Endüstriyel ölçekli uygulamalar için, ayırıcı kolonların manyetik gücü daha hızlı ve evrensel uygulamalara sebep olabilir nietiltedir. Süper iletken elektromıknatıslar halihazırda kullanımdadır, ancak büyük manyetik alanlar oluşturabilecek daha ucuz kalıcı mıknatıslar tasarlamak, daha fazla gelişme için kilit bir faktör olacaktır.

6.KAYNAKLAR

- Abba, M. U., Man, H. C., Azis, R. S., Idris, A. I., Hamzah, M. H. ve Abdulsalam, M. (2021). Synthesis of nano-magnetite from industrial mill chips for the application of boron removal: Characterization and adsorption efficacy. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 18(4), 1–18. doi:10.3390/ijerph18041400
- Acar, Ü., İnanan, B. E., Zemheri, F., Kesbiç, O. S. ve Yılmaz, S. (2018). Acute exposure to boron in Nile tilapia (*Oreochromis niloticus*): Median-lethal concentration (LC50), blood parameters, DNA fragmentation of blood and sperm cells. *Chemosphere*, 213, 345–350. doi:10.1016/j.chemosphere.2018.09.063
- Al-Afy, N. ve Sereshti, H. (2019). Rapid removal of boron from environmental water samples using magnetic graphene oxide: Optimized by central composite design. *Desalination and Water Treatment*, 153(November), 65–75. doi:10.5004/dwt.2019.23948
- Al.Haddabi, M., Ahmed, M., Al.Jebri, Z., Vuthaluru, H., Znad, H. ve Al.Kindi, M. (2016). Boron removal from seawater using date palm (*Phoenix dactylifera*) seed ash. *Desalination and Water Treatment*, 57(11), 5130–5137. doi:10.1080/19443994.2014.1000385
- Albert, B. ve Hillebrecht, H. (2009). Boron: Elementary Challenge for Experimenters and Theoreticians *Angewandte*, 8640–8668. doi:10.1002/anie.200903246
- Aleboyeh, A., Daneshvar, N. ve Kasiri, M. B. (2008). Optimization of C.I. Acid Red 14 azo dye removal by electrocoagulation batch process with response surface methodology. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 47(5), 827–832. doi:10.1016/j.cep.2007.01.033
- Altin, G., Inal, S. ve ALP, I. (2016). Recovery of Chromite from Processing Plant Tailing by Vertical Ring and Pulsating High-Gradient Magnetic Separation. *International Black Sea Mining & Tunneling Symposium*, (November).
- Ambashta, R. D. ve Sillanpää, M. (2010). Water purification using magnetic assistance: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 180(1–3), 38–49. doi:10.1016/j.jhazmat.2010.04.105
- Anderson, D. L., Kitto, M. E., McCarthy, L. ve Zoller, W. H. (1994). Sources and atmospheric distribution of particulate and gas-phase boron. *Atmospheric*

- Aygün, A. (2012). Tekstil endüstrisi reaktif ve dispers boya banyo atıksularının elektrokoagülasyon prosesi ile arıtımı: yanıt yüzey yöntemi ile optimizasyon.
- Baik, S. K., Ha, D. W., Ko, R. K. ve Kwon, J. M. (2012). Magnetic field analysis of high gradient magnetic separator via finite element analysis. *Physica C: Superconductivity and its Applications*, 480, 111–117. doi:10.1016/j.physc.2012.04.036
- Balla, W., Essadki, A. H., Gourich, B., Dassaa, A., Chenik, H. ve Azzi, M. (2010). Electrocoagulation/electroflotation of reactive, disperse and mixture dyes in an external-loop airlift reactor. *Journal of Hazardous Materials*, 184(1–3), 710–716. doi:10.1016/j.jhazmat.2010.08.097
- Bee, A., Massart, R. ve Neveu, S. (1995). Synthesis of very fine maghemite particles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 149(1–2), 6–9. doi:10.1016/0304-8853(95)00317-7
- Biçak, N., Gazi, M. ve Bulutcu, N. (2003). N,N-bis(2,3-dihydroxypropyl) octadecylamine for liquid-liquid extraction of boric acid. *Separation Science and Technology*, 38(1), 165–177. doi:10.1081/SS-120016704
- Bilgin Simsek, E., Beker, U. ve Senkal, B. F. (2014). Predicting the dynamics and performance of selective polymeric resins in a fixed bed system for boron removal. *Desalination*, 349, 39–50. doi:10.1016/j.desal.2014.06.015
- Bockenfeld, D., Chen, H., Kaminski, M. D., Rosengart, A. J. ve Rempfer, D. (2010). A Parametric study of a portable magnetic separator for separation of nanospheres from circulatory system. *Separation Science and Technology*, 45(3), 355–363. doi:10.1080/01496390903485013
- Borlido, L., Azevedo, A. M., Roque, A. C. A. ve Aires-Barros, M. R. (2013). Magnetic separations in biotechnology. *Biotechnology Advances*, 31(8), 1374–1385. doi:10.1016/j.biotechadv.2013.05.009
- Boyd, C. E. ve Walley, W. W. (1972). Studies of the Biogeochemistry of Boron. I. Concentrations in Surface Waters, Rainfall and Aquatic Plants. *American Midland Naturalist*, 88(1), 1. doi:10.2307/2424484
- Bozkurt, N. (1984). *Bor Yayınımıyla Çeliklerde Yüzey Sertleştirme*. İstanbul Teknik Üniversitesi.

- Brillas, E. ve Martínez-Huitle, C. A. (2015). Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods. An updated review. *Applied Catalysis B: Environmental*, 166–167, 603–643. doi:10.1016/j.apcatb.2014.11.016
- Bryjak, M., Wolska, J. ve Kabay, N. (2008). Removal of boron from seawater by adsorption-membrane hybrid process: implementation and challenges. *Desalination*, 223(1–3), 57–62. doi:10.1016/j.desal.2007.01.202
- Buluttekin, M. B. (2008). Bor Made Ekonomisi :TürkiyeNin Dünya BoPiyasasindakiYeri, 1–36.
- Butcher, S. S., Charlson, R. J., Orians, G. H. ve Wolfe, G. V. (1992). Global biogeochemical cycles. *Global biogeochemical cycles*, 219–230. doi:10.1111/1462-2920.13280
- Candar, G. K. (2018). *Bor Cevheri Yıkama Atık Suyundan Çöktürme ve Elektrokoagülasyon İle Borun Giderimi ve Geri Kazanımı*. Ankara Üniversitesi.
- Carriker, N. E. ve Brezonik, P. L. (1978). Sources, Levels, and Reactions of Boron in Florida Waters. *Journal of Environmental Quality*, 7(4), 516–522. doi:10.2134/jeq1978.00472425000700040010x
- Chen, G. (2004). Electrochemical technologies in wastewater treatment. *Separation and Purification Technology*, 38(1), 11–41. doi:10.1016/j.seppur.2003.10.006
- Chen, J. P. ve Lin, M. (2001). Surface charge and metal ion adsorption on an H-type activated carbon: Experimental observation and modeling simulation by the surface complex formation approach. *Carbon*, 39(10), 1491–1504. doi:10.1016/S0008-6223(00)00277-3
- Chen, M., Dollar, O., Shafer-Peltier, K., Randtke, S., Waseem, S. ve Peltier, E. (2020). Boron removal by electrocoagulation: Removal mechanism, adsorption models and factors influencing removal. *Water Research*, 170, 1–11. doi:10.1016/j.watres.2019.115362
- Chen, T., Wang, Q., Lyu, J., Bai, P. ve Guo, X. (2020). Boron removal and reclamation by magnetic magnetite (Fe₃O₄) nanoparticle: An adsorption and isotopic separation study. *Separation and Purification Technology*, 231(August 2019), 115930. doi:10.1016/j.seppur.2019.115930
- Chen, Xueming, Chen, G. ve Yue, P. L. (2000). Separation of pollutants from

restaurant wastewater by electrocoagulation. *Separation and Purification Technology*, 19(1–2), 65–76. doi:10.1016/S1383-5866(99)00072-6

Chen, Xueqing, Su, L., Yin, X. ve Pei, Y. (2019). Responses of *Chlorella vulgaris* exposed to boron: Mechanisms of toxicity assessed by multiple endpoints. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 70(February), 103208. doi:10.1016/j.etap.2019.103208

Chieng, H. J. ve Chong, M. F. (2013). Boron adsorption on palm oil mill boiler (POMB) ash impregnated with chemical compounds. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 52(41), 14658–14670. doi:10.1021/ie401215n

Chin, C. J., Yiaccoumi, S. ve Tsouris, C. (1998). Shear-induced flocculation of colloidal particles in stirred tanks. *Journal of Colloid and Interface Science*, 206(2), 532–545. doi:10.1006/jcis.1998.5737

Chong, M. F., Lee, K. P., Chieng, H. J. ve Syazwani Binti Ramli, I. I. (2009). Removal of boron from ceramic industry wastewater by adsorption-flocculation mechanism using palm oil mill boiler (POMB) bottom ash and polymer. *Water Research*, 43(13), 3326–3334. doi:10.1016/j.watres.2009.04.044

Coughlin, J. R. (1998). Sources of human exposure: Overview of water supplies as sources of Boron. *Biological Trace Element Research*, 66(1–3), 87–100. doi:10.1007/BF02783129

D. Uygan, Ö. Ç. (2004). Bor'un Tarımsal ve Çevresel Etkileri: Seydisuyu Su Toplama Havzası (ss. 527–540). Eskişehir: II. Uluslararası Bor Sempozyumu.

Davidson, G. R. ve Bassett, R. L. (1993). Application of Boron Isotopes for Identifying Contaminants such as Fly Ash Leachate in Groundwater. *Environmental Science and Technology*, 27(1), 172–176. doi:10.1021/es00038a020

De Gisi, S., Lofrano, G., Grassi, M. ve Notarnicola, M. (2016). Characteristics and adsorption capacities of low-cost sorbents for wastewater treatment: A review. *Sustainable Materials and Technologies*, 9, 10–40. doi:10.1016/j.susmat.2016.06.002

de Vicente, I., Merino-Martos, A., Cruz-Pizarro, L. ve de Vicente, J. (2010). On the use of magnetic nano and microparticles for lake restoration. *Journal of Hazardous Materials*, 181(1–3), 375–381. doi:10.1016/j.jhazmat.2010.05.020

- Del Mar De La Fuente Garcia-Soto, M. ve Camacho, E. M. (2006). Boron removal by means of adsorption with magnesium oxide. *Separation and Purification Technology*, 48(1), 36–44. doi:10.1016/j.seppur.2005.07.023
- Delazare, T., Ferreira, L. P., Ribeiro, N. F. P., Souza, M. M. V. M., Campos, J. C. ve Yokoyama, L. (2014). Removal of boron from oilfield wastewater via adsorption with synthetic layered double hydroxides. *Journal of Environmental Science and Health - Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, 49(8), 923–932. doi:10.1080/10934529.2014.893792
- Deliboran, A. (2020). Neden Bor? Borun Çevre ile İnsan, Hayvan ve Bitki Sağlığı Açısından Önemi. *Bahçe*, 49(2), 127–141.
- Demey, H., Vincent, T., Ruiz, M., Sastre, A. M. ve Guibal, E. (2014). Development of a new chitosan/Ni(OH)₂-based sorbent for boron removal. *Chemical Engineering Journal*, 244, 576–586. doi:10.1016/j.cej.2014.01.052
- Demir, B. S. (2005). *Borun İnsan ve Bitki İçin Önemli ve Bazı Üzüm Çeşitlerinde Bor Tayini*. Çukurova Üniversitesi.
- Demir, C. (2006). Bor minerallerinin enerji kaynağı olarak değerlendirilmesi, 54.
- Demirci, U. B. (2017). Ammonia borane, a material with exceptional properties for chemical hydrogen storage. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(15), 9978–10013. doi:10.1016/j.ijhydene.2017.01.154
- Demirçivi, P. (2008). *Atık Sulardan Kesikli ve Sürekli Sistemlerle Bor Giderimi*. İstanbul Teknik Üniversitesi.
- Deniz, F. ve Akarsu, C. (2018). Operating Cost and Treatment of Boron from Aqueous Solutions by Electrocoagulation in Low Concentration. *Global Challenges*, 2(5–6), 1–7. doi:10.1002/gch2.201800011
- Depeursinge, A., Racoceanu, D., Iavindrasana, J., Cohen, G., Platon, A., Poletti, P.-A. ve Muller, H. (2010). Fusing Visual and Clinical Information for Lung Tissue Classification in HRCT Data. *Artificial Intelligence in Medicine*, 178(November 2004), ARTMED1118. doi:10.1016/j
- Deveswaran, R., Madhavan, V., Vittal, Gv., Basavaraj, B. ve Bharath, S. (2012). Formulation and characterization of ketoprofen liquisolid compacts by Box-Behnken design. *International Journal of Pharmaceutical Investigation*, 2(3),

150. doi:10.4103/2230-973x.104398

Dilek, Ç., Özbelge, H. Ö., Biçak, N. ve Yılmaz, L. (2002). Removal of boron from aqueous solutions by continuous polymer-enhanced ultrafiltration with polyvinyl alcohol. *Separation Science and Technology*, 37(6), 1257–1271. doi:10.1081/SS-120002610

Dolati, M., Aghapour, A. A., Khorsandi, H. ve Karimzade, S. (2017). Boron removal from aqueous solutions by electrocoagulation at low concentrations. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5(5), 5150–5156. doi:10.1016/j.jece.2017.09.055

DPT. (2001). *Sekizinci Beş Yıllık Kalkınım Planı Madencilik ÖİK Raporu Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu Kimya Sanayii Hammaddeleri Cilt II (Bor Tuzları-Trona-Kaya Tuzu-Sodyum Sülfat-Stronsiyum) Çalışma Grubu Raporu*. Ankara.

DPT. (2016). *Dokuzuncu Kalkınma Planı Kimya Sanayii Özel İhtisas Komisyonu, Bor-Soda Külü-Krom Kimyasalları Çalışma Grubu Raporu* (C. 01). Ankara.

Dubrawski, K. L., Van Genuchten, C. M., Delaire, C., Amrose, S. E., Gadgil, A. J. ve Mohseni, M. (2015). Production and transformation of mixed-valent nanoparticles generated by Fe(0) electrocoagulation. *Environmental Science and Technology*, 49(4), 2171–2179. doi:10.1021/es505059d

Duderstadt, J. J. ve Hamilton, L. J. (1976). 1976_Nuclear_Reactor_Analysis.pdf.

Eichler, J. ve Lesniak, C. (2008). Boron nitride (BN) and BN composites for high-temperature applications. *Journal of the European Ceramic Society*, 28(5), 1105–1109. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2007.09.005

Ercan Zincir. (2013). *Modifiye Edilmiş Perlit İle Atık Sulardan Bor Giderimi*. İstanbul Teknik Üniversitesi.

Eti Maden. (2019). *2019–2023 Stratejik Plan*. Ankara.

Ezechi, E. H., Hasnain Isa, M., Kutty, S. R. B. M. ve Ahmed, Z. (2015). Electrochemical removal of boron from produced water and recovery. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3(3), 1962–1973. doi:10.1016/j.jece.2015.05.015

Ezechi, E. H., Isa, M. H., Kutty, S. R. M. ve Yaqub, A. (2014). Boron removal from produced water using electrocoagulation. *Process Safety and Environmental Protection*, 92(6), 509–514. doi:10.1016/j.psep.2014.08.003

- Fajaroh, F., Setyawan, H., Widiyastuti, W. ve Winardi, S. (2012). Synthesis of magnetite nanoparticles by surfactant-free electrochemical method in an aqueous system. *Advanced Powder Technology*, 23(3), 328–333. doi:10.1016/j.appt.2011.04.007
- Fernanda Chillón Arias, M., Bru, L. V. i., Rico, D. P. ve Galvañ, P. V. (2011). Kinetic behaviour of sodium and boron in brackish water membranes. *Journal of Membrane Science*, 368(1–2), 86–94. doi:10.1016/j.memsci.2010.11.019
- Ferreira, S. L. C., Bruns, R. E., Ferreira, H. S., Matos, G. D., David, J. M., Brandão, G. C., ... dos Santos, W. N. L. (2007). Box-Behnken design: An alternative for the optimization of analytical methods. *Analytica Chimica Acta*, 597(2), 179–186. doi:10.1016/j.aca.2007.07.011
- Fletcher, D. (1991). Fine particle high gradient magnetic entrapment. *IEEE Transactions on Magnetics*, 27(4), 3655–3677. doi:10.1109/20.102936
- Fort, D. J., Fort, T. D., Mathis, M. B. ve Wayne Ball, R. (2016). Boric acid is reproductively toxic to adult *Xenopus laevis*, but not endocrine active. *Toxicological Sciences*, 154(1), 16–26. doi:10.1093/toxsci/kfw138
- Fraga García, P., Brammen, M., Wolf, M., Reinlein, S., Freiherr Von Roman, M. ve Berensmeier, S. (2015). High-gradient magnetic separation for technical scale protein recovery using low cost magnetic nanoparticles. *Separation and Purification Technology*, 150, 29–36. doi:10.1016/j.seppur.2015.06.024
- Franzreb, M. ve Höll, W. H. (2000). Phosphate removal by highgradient magnetic filtration using permanent magnets. *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, 10(1), 923926.
- Galindo, R., Mazario, E., Gutiérrez, S., Morales, M. P. ve Herrasti, P. (2012). Electrochemical synthesis of NiFe₂O₄ nanoparticles: Characterization and their catalytic applications. *Journal of Alloys and Compounds*, 536(SUPPL.1), S241–S244. doi:10.1016/j.jallcom.2011.12.061
- Gazi, M., Galli, G. ve Bicak, N. (2008). The rapid boron uptake by multi-hydroxyl functional hairy polymers. *Separation and Purification Technology*, 62(2), 484–488. doi:10.1016/j.seppur.2008.02.004
- Geffen, N., Semiat, R., Eisen, M. S., Balazs, Y., Katz, I. ve Dosoretz, C. G. (2006). Boron removal from water by complexation to polyol compounds. *Journal of Membrane Science*, 286(1–2), 45–51. doi:10.1016/j.memsci.2006.09.019

- Giray, G. (2010). *Sülfonamid Esaslı N-Metil-D-Glukamin Fonksiyonlu Polimerik Sorbentle Sulu Çözeltilerden Bor Giderimi. Theoretical and Applied Genetics*. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tplants.2011.03.004><http://dx.doi.org/10.1016/j.pbi.2010.01.004><http://www.biomedcentral.com/1471-2156/12/42><http://dx.doi.org/10.1016/j.biotechadv.2009.11.005><http://www.sciencemag.org/content/323/5911/240>.short%0Apage adresinden erişildi.
- Goldbach, H. E. ve Wimmer, M. A. (2007). Boron in plants and animals: Is there a role beyond cell-wall structure? *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 170(1), 39–48. doi:10.1002/jpln.200625161
- Goldberg, S. (2005). Inconsistency in the triple layer model description of ionic strength dependent boron adsorption. *Journal of Colloid and Interface Science*, 285(2), 509–517. doi:10.1016/j.jcis.2004.12.002
- Goldberg, S., Forster, H. S. ve Heick, E. L. (1993). Boron Adsorption Mechanisms on Oxides, Clay Minerals, and Soils Inferred from Ionic Strength Effects. *Soil Science Society of America Journal*, 57(3), 704–708. doi:10.2136/sssaj1993.03615995005700030013x
- Goli, E., Rahnemaie, R., Hiemstra, T. ve Malakouti, M. J. (2011). The interaction of boron with goethite: Experiments and CD-MUSIC modeling. *Chemosphere*, 82(10), 1475–1481. doi:10.1016/j.chemosphere.2010.11.034
- Grinstead, R. R. (1972). Removal of Boron and Calcium from Magnesium Chloride Brines by Solvent Extraction. *Industrial and Engineering Chemistry Product Research and Development*, 11(4), 454–460. doi:10.1021/i360044a020
- Guan, Z., Lv, J., Bai, P. ve Guo, X. (2016). Boron removal from aqueous solutions by adsorption - A review. *Desalination*, 383, 29–37. doi:10.1016/j.desal.2015.12.026
- Güler, E., Kaya, C., Kabay, N. ve Arda, M. (2015). Boron removal from seawater: State-of-the-art review. *Desalination*, 356, 85–93. doi:10.1016/j.desal.2014.10.009
- Halim, A. A., Roslan, N. A., Yaacob, N. S. ve Latif, M. T. (2013). Boron removal from aqueous solution using curcumin-impregnated activated carbon. *Sains Malaysiana*, 42(9), 1293–1300.
- Hayes, R., Warr, G. G. ve Atkin, R. (2015). Structure and Nanostructure in Ionic Liquids. *Chemical Reviews*, 115(13), 6357–6426. doi:10.1021/cr500411q

- Helvacı, C. (2017). Borate deposits: An overview and future forecast with regard to mineral deposits. *Journal of Boron*, 2(2), 59–70. <https://dergipark.org.tr/tr/pub/boron/302668> adresinden erişildi.
- Hilal, N., Kim, G. J. ve Somerfield, C. (2011). Boron removal from saline water: A comprehensive review. *Desalination*, 273(1), 23–35. doi:10.1016/j.desal.2010.05.012
- Horák, D., Babič, M., Macková, H. ve Beneš, M. J. (2007). Preparation and properties of magnetic nano- and micro-sized particles for biological and environmental separations. *Journal of Separation Science*, 30(11), 1751–1772. doi:10.1002/jssc.200700088
- Howe, P. D. (1998). A review of Boron effects in the environment. *Biological Trace Element Research*, 66(1–3), 153–166. doi:10.1007/BF02783135
- Hu, X. J., Liu, Y. G., Wang, H., Chen, A. W., Zeng, G. M., Liu, S. M., ... Liu, S. H. (2013). Removal of Cu(II) ions from aqueous solution using sulfonated magnetic graphene oxide composite. *Separation and Purification Technology*, 108, 189–195. doi:10.1016/j.seppur.2013.02.011
- Hunt, C. D. (1994). The biochemical effects of physiologic amounts of dietary boron in animal nutrition models. *Environmental Health Perspectives*, 102(SUPPL. 7), 35–43. doi:10.1289/ehp.94102s735
- Igra, A. M., Harari, F., Lu, Y., Casimiro, E. ve Vahter, M. (2016). Boron exposure through drinking water during pregnancy and birth size. *Environment International*, 95, 54–60. doi:10.1016/j.envint.2016.07.017
- Jahiruddin, M., Smart, R., Wade, A. J., Neal, C. ve Cresser, M. S. (1998). Factors regulating the distribution of boron in water in the River Dee catchment in north east Scotland. *Science of the Total Environment*. doi:10.1016/S0048-9697(98)00044-8
- Jalali, M., Rajabi, F. ve Ranjbar, F. (2016). The removal of boron from aqueous solutions using natural and chemically modified sorbents. *Desalination and Water Treatment*, 57(18), 8278–8288. doi:10.1080/19443994.2015.1020509
- Kabay, N., Güler, E. ve Bryjak, M. (2010). Boron in seawater and methods for its separation - A review. *Desalination*, 261(3), 212–217. doi:10.1016/j.desal.2010.05.033

- Kaftan, Ö., Açikel, M., Eroğlu, A. E., Shahwan, T., Artok, L. ve Ni, C. (2005). Synthesis, characterization and application of a novel sorbent, glucamine-modified MCM-41, for the removal/preconcentration of boron from waters. *Analytica Chimica Acta*, 547(1), 31–41. doi:10.1016/j.aca.2005.03.043
- Kamboh, M. A. ve Yilmaz, M. (2013). Synthesis of N-methylglucamine functionalized calix[4]arene based magnetic sporopollenin for the removal of boron from aqueous environment. *Desalination*, 310, 67–74. doi:10.1016/j.desal.2012.10.034
- Kamcev, J., Taylor, M. K., Shin, D. M., Jarenwattananon, N. N., Colwell, K. A. ve Long, J. R. (2019). Functionalized Porous Aromatic Frameworks as High-Performance Adsorbents for the Rapid Removal of Boric Acid from Water. *Advanced Materials*, 31(18), 1–9. doi:10.1002/adma.201808027
- Karimifard, S. ve Alavi Moghaddam, M. R. (2018). Application of response surface methodology in physicochemical removal of dyes from wastewater: A critical review. *Science of the Total Environment*, 640–641, 772–797. doi:10.1016/j.scitotenv.2018.05.355
- Kasap, T. (2017). Atıksularının peroksit ilaveli elektrokoagülasyon yöntemi ile arıtımında cevap yüzey yöntemi.
- Kasaplar, M. (2019). Otomotiv endüstrisi atıksularının arıtımında elektrokoagülasyon prosesinin uygulanması.
- Khataee, A. R., Fathinia, M., Aber, S. ve Zarei, M. (2010). Optimization of photocatalytic treatment of dye solution on supported TiO₂ nanoparticles by central composite design: Intermediates identification. *Journal of Hazardous Materials*, 181(1–3), 886–897. doi:10.1016/j.jhazmat.2010.05.096
- Kilpimaa, S., Runtti, H., Kangas, T., Lassi, U. ve Kuokkanen, T. (2014). Removal of phosphate and nitrate over a modified carbon residue from biomass gasification. *Chemical Engineering Research and Design*, 92(10), 1923–1933. doi:10.1016/j.cherd.2014.03.019
- Kim, J. H., Park, I. S. ve Park, J. Y. (2015). Electricity generation and recovery of iron hydroxides using a single chamber fuel cell with iron anode and air-cathode for electrocoagulation. *Applied Energy*, 160, 18–27. doi:10.1016/j.apenergy.2015.09.041
- Kistler, R. B. ve Helvacı, C. (1994). Boron and Borates. *Industrial Minerals and*

Rocks, (September), 171–186.
<http://kisi.deu.edu.tr/cahit.helvaci/Boron.pdf> adresinden erişildi.

Kılınç, E., Mordoğan, H. ve Tanrıverdi, M. (2017). Bor Minerallerinin Önemi, Potansiyeli, Üretimi ve Ekonomisi, (August).

Kobyas, M., Demirbas, E., Dedeli, A. ve Sensoy, M. T. (2010). Treatment of rinse water from zinc phosphate coating by batch and continuous electrocoagulation processes. *Journal of Hazardous Materials*, 173(1–3), 326–334. doi:10.1016/j.jhazmat.2009.08.092

Koç, B. ve Kaymak-Ertekin, F. (2009). Response Surface Methodology and Food Processing Applications. *Gıda*, 20(3), 1–8.

Kochkodan, V., Darwish, N. Bin ve Hilal, N. (2015a). The Chemistry of Boron in Water. *Boron Separation Processes*, (February 2016), 35–63. doi:10.1016/B978-0-444-63454-2.00002-2

Kochkodan, V., Darwish, N. Bin ve Hilal, N. (2015b). The chemistry of boron in water, (January).

Köse, T. E., Demiral, H. ve Öztürk, N. (2011). Adsorption of boron from aqueous solutions using activated carbon prepared from olive bagasse. *Desalination and Water Treatment*, 29(1–3), 110–118. doi:10.5004/dwt.2011.2091

Landi, M., Margaritopoulou, T., Papadakis, I. E. ve Araniti, F. (2019). Boron toxicity in higher plants: an update. *Planta*, 250(4), 1011–1032. doi:10.1007/s00425-019-03220-4

Lee, C. S., Robinson, J. ve Chong, M. F. (2014). A review on application of flocculants in wastewater treatment. *Process Safety and Environmental Protection*, 92(6), 489–508. doi:10.1016/j.psep.2014.04.010

Lemarchand, E., Schott, J. ve Gaillardet, J. (2007). How surface complexes impact boron isotope fractionation: Evidence from Fe and Mn oxides sorption experiments. *Earth and Planetary Science Letters*, 260(1–2), 277–296. doi:10.1016/j.epsl.2007.05.039

Li, S., He, M., Li, Z., Li, D. ve Pan, Z. (2017). Removal of humic acid from aqueous solution by magnetic multi-walled carbon nanotubes decorated with calcium. *Journal of Molecular Liquids*, 230, 520–528. doi:10.1016/j.molliq.2017.01.027

- Li, S. Q., Wang, M. F., Zhu, Z. A., Wang, Q., Zhang, X., Song, H. Q. ve Cang, D. Q. (2012). Application of superconducting HGMS technology on turbid wastewater treatment from converter. *Separation and Purification Technology*, 84, 56–62. doi:10.1016/j.seppur.2011.09.034
- Li, X. L., Yao, K. L., Liu, H. R. ve Liu, Z. L. (2007). The investigation of capture behaviors of different shape magnetic sources in the high-gradient magnetic field. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 311(2), 481–488. doi:10.1016/j.jmmm.2006.07.040
- Liao, X. ve Zhang, Q. (2019). Mesoporous Polymer Nanosponges Immobilized with Functional Polyols for Rapid Removal of Boric Acid and Organic Micropollutants. *ACS Applied Polymer Materials*, 1(8), 2089–2098. doi:10.1021/acsapm.9b00399
- Lin, J. Y., Mahasti, N. N. N. ve Huang, Y. H. (2021). Recent advances in adsorption and coagulation for boron removal from wastewater: A comprehensive review. *Journal of Hazardous Materials*, 407(August 2020). doi:10.1016/j.jhazmat.2020.124401
- Lin, S. H. ve Chen, M. L. (1997). Treatment of textile wastewater by-chemical methods for reuse. *Water Research*, 31(4), 868–876. doi:10.1016/S0043-1354(96)00318-1
- Liu, H. L. ve Chiou, Y. R. (2005). Optimal decolorization efficiency of Reactive Red 239 by UV/TiO₂ photocatalytic process coupled with response surface methodology. *Chemical Engineering Journal*, 112(1–3), 173–179. doi:10.1016/j.cej.2005.07.012
- Liu, H., Qing, B., Ye, X., Li, Q., Lee, K. ve Wu, Z. (2009). Boron adsorption by composite magnetic particles. *Chemical Engineering Journal*, 151(1–3), 235–240. doi:10.1016/j.cej.2009.03.001
- Liu, S., Xu, M., Yu, T., Han, D., Peng, J., Li, J. ve Zhai, M. (2017). Radiation synthesis and performance of novel cellulose-based microsphere adsorbents for efficient removal of boron (III). *Carbohydrate Polymers*, 174, 273–281. doi:10.1016/j.carbpol.2017.06.012
- Lützenkirchen, J. (1997). Ionic strength effects on cation sorption to oxides: Macroscopic observations and their significance in microscopic interpretation. *Journal of Colloid and Interface Science*, 195(1), 149–155. doi:10.1006/jcis.1997.5160

- Lyu, J., Zeng, Z., Zhang, N., Liu, H., Bai, P. ve Guo, X. (2017). Pyrocatechol-modified resins for boron recovery from water: Synthesis, adsorption and isotopic separation studies. *Reactive and Functional Polymers*, 112, 1–8. doi:10.1016/j.reactfunctpolym.2016.12.016
- Machado, L. C. R., Lima, F. W. J., Paniago, R., Ardisson, J. D., Sapag, K. ve Lago, R. M. (2006). Polymer coated vermiculite-iron composites: Novel floatable magnetic adsorbents for water spilled contaminants. *Applied Clay Science*, 31(3–4), 207–215. doi:10.1016/j.clay.2005.07.004
- Malakootian, M., Mansoorian, H. J. ve Moosazadeh, M. (2010). Performance evaluation of electrocoagulation process using iron-rod electrodes for removing hardness from drinking water. *Desalination*, 255(1–3), 67–71. doi:10.1016/j.desal.2010.01.015
- Man, H. C., Chin, W. H., Zadeh, M. R. ve Yusof, M. R. M. (2012). Adsorption potential of unmodified rice husk for boron removal. *BioResources*, 7(3), 3810–3822. doi:10.15376/biores.7.3.3810-3822
- Management, W. E. (2015). Korea Environmental Policy Bulletin.
- Mazario, E., Morales, M. P., Galindo, R., Herrasti, P. ve Menendez, N. (2012). Influence of the temperature in the electrochemical synthesis of cobalt ferrites nanoparticles. *Journal of Alloys and Compounds*, 536(SUPPL.1), S222–S225. doi:10.1016/j.jallcom.2011.10.073
- Melnyk, L., Goncharuk, V., Butnyk, I. ve Tsapiuk, E. (2005). Boron removal from natural and wastewaters using combined sorption/ membrane process. *Desalination*, 185(1–3), 147–157. doi:10.1016/j.desal.2005.02.076
- Menzel, K., Lindner, J. ve Nirschl, H. (2012). Removal of magnetite particles and lubricant contamination from viscous oil by High-Gradient Magnetic Separation technique. *Separation and Purification Technology*, 92, 122–128. doi:10.1016/j.seppur.2011.07.035
- Mercado-Borrayo, B. M., Solís-López, M., Schouwenaars, R. ve Ramírez-Zamora, R. M. (2019). Application of metallurgical slag to treat geothermal wastewater with high concentrations of arsenic and boron. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 16(5), 2373–2384. doi:10.1007/s13762-018-1952-z
- Merino-Martos, A., de Vicente, J., Cruz-Pizarro, L. ve de Vicente, I. (2011). Setting up High Gradient Magnetic Separation for combating eutrophication of inland waters. *Journal of Hazardous Materials*, 186(2–3), 2068–2074.

doi:10.1016/j.jhazmat.2010.12.118

Meyer, A., Berensmeier, S. ve Franzreb, M. (2007). Direct capture of lactoferrin from whey using magnetic micro-ion exchangers in combination with high-gradient magnetic separation. *Reactive and Functional Polymers*, 67(12 SPEC. ISS.), 1577–1588. doi:10.1016/j.reactfunctpolym.2007.07.038

Ministry of Health Malaysia. (2018). National standard for organics. *Beehive*, (December 2000). <https://www.beehive.govt.nz/release/national-standard-organics> adresinden erişildi.

Missana, T. ve Adell, A. (2000). On the applicability of DLVO theory to the prediction of clay colloids stability. *Journal of Colloid and Interface Science*, 230(1), 150–156. doi:10.1006/jcis.2000.7003

Missaoui, K., Bouguerra, W., Hannachi, C. ve Hamrouni, B. (2013). Boron Removal by Electrocoagulation Using Full Factorial Design. *Journal of Water Resource and Protection*, 05(09), 867–875. doi:10.4236/jwarp.2013.59088

Mollah, M. Y. A., Schennach, R., Parga, J. R. ve Cocke, D. L. (2001). Electrocoagulation (EC) — science and applications, 84, 29–41.

Monser, L. (2004). Decolourization and removal of phenolic compounds from olive mill wastewater by electrocoagulation, 43, 1281–1287. doi:10.1016/j.cep.2003.12.001

Nam, S. N., Cho, H., Han, J., Her, N. ve Yoon, J. (2018). Photocatalytic degradation of acesulfame K: Optimization using the Box–Behnken design (BBD). *Process Safety and Environmental Protection*, 113, 10–21. doi:10.1016/j.psep.2017.09.002

Nan, X., Liu, J., Wang, X., Pan, X., Wang, X. ve Zhang, X. (2018). Preparation of Superhydrophilic Adsorbents with 3DOM Structure by Water-Soluble Colloidal Crystal Templates for Boron Removal from Natural Seawater. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 10(43), 36918–36925. doi:10.1021/acsami.8b11763

Nasef, M. M., Nallappan, M. ve Ujang, Z. (2014). Polymer-based chelating adsorbents for the selective removal of boron from water and wastewater: A review. *Reactive and Functional Polymers*, 85, 54–68. doi:10.1016/j.reactfunctpolym.2014.10.007

Nielsen, F. H., Hunt, C. D., Mullen, L. M. ve Hunt, J. R. (1987). Effect of dietary boron

- on mineral, estrogen, and testosterone metabolism in postmenopausal women 1 . *The FASEB Journal*, 1(5), 394–397. doi:10.1096/fasebj.1.5.3678698
- O'Neill, M. A., Ishii, T., Albersheim, P. ve Darvill, A. G. (2004). Rhamnogalacturonan II: Structure and function of a borate cross-linked cell wall pectic polysaccharide. *Annual Review of Plant Biology*, 55, 109–139. doi:10.1146/annurev.arplant.55.031903.141750
- Okay, O., Ggs, H., Soner, E., Scientific, M. ve Kocaeli, G. (1985). İi, (7), 857–862.
- Okinawa, I., Desalination, S., Seawater, O., Due, O., Bureau, E., Prefecture, O. ve Seawater, O. (2002). Seawater Desalination Facility on Okinawa Toru Yamazato Seawater Desalination Center , Chatan Water Administration Office , Okinawa Prefectural Enterprise Bureau.
- Oladipo, A. A. (2014). Fixed-bed column sorption of borate onto pomegranate seed powder-PVA beads: a response surface methodology approach. *Toxicological and Environmental Chemistry*, 96(6), 837–848. doi:10.1080/02772248.2014.989854
- Oladipo, A. A. ve Gazi, M. (2016a). High boron removal by functionalized magnesium ferrite nanopowders. *Environmental Chemistry Letters*, 14(3), 373–379. doi:10.1007/s10311-016-0554-6
- Oladipo, A. A. ve Gazi, M. (2016b). Hydroxyl-enhanced magnetic chitosan microbeads for boron adsorption: Parameter optimization and selectivity in saline water. *Reactive and Functional Polymers*, 109, 23–32. doi:10.1016/j.reactfunctpolym.2016.09.005
- Oliveira, L. C. A., Petkowicz, D. I., Smaniotto, A. ve Pergher, S. B. C. (2004). Magnetic zeolites: A new adsorbent for removal of metallic contaminants from water. *Water Research*, 38(17), 3699–3704. doi:10.1016/j.watres.2004.06.008
- Oliveira, L. C. A., Rios, R. V. R. A., Fabris, J. D., Garg, V., Sapag, K. ve Lago, R. M. (2002). Activated carbon/iron oxide magnetic composites for the adsorption of contaminants in water. *Carbon*, 40(12), 2177–2183. doi:10.1016/S0008-6223(02)00076-3
- Ozacar, M. (2009). The decolorization of C . I . Reactive Black 5 in aqueous solution by electrocoagulation using sacrificial iron electrodes, 161, 1369–1376. doi:10.1016/j.jhazmat.2008.04.100

- Özdemir, M. ve Kipçak, I. (2003). Boron recovery from borax sludge, boron industrial waste, by solid-liquid extraction. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 42(21), 5256–5260. doi:10.1021/ie020653j
- Özmen, L. (2008). *Uluslar Arası İlişkiler Teorilerinde Güç Kavramı ve Teknolojik Güç İçerisinde Bor Madeninin Stratejik Önemi*. Beykent Üniversitesi.
- Öztürk, N. ve Kavak, D. (2005). Adsorption of boron from aqueous solutions using fly ash: Batch and column studies. *Journal of Hazardous Materials*, 127(1–3), 81–88. doi:10.1016/j.jhazmat.2005.06.026
- Ozyonar, F. ve Karagozoglu, B. (2011). Operating cost analysis and treatment of domestic wastewater by electrocoagulation using aluminum electrodes. *Polish Journal of Environmental Studies*, 20(1), 173–179.
- Özyonar, F. ve Karagözoğlu, B. (2012). Elektrokoagülasyon Prosesi ile Tekstil Sanayi Atıksuyunun Arıtımı Treatment of Textile Wastewater by Electrocoagulation Process Treatment of textile wastewater by electrocoagulation process, 28(1), 29–37.
- Parga, Jose R., Cocke, D. L., Valenzuela, J. L., Gomes, J. A., Kesmez, M., Irwin, G., ... Weir, M. (2005). Arsenic removal via electrocoagulation from heavy metal contaminated groundwater in la Comarca Lagunera México. *Journal of Hazardous Materials*, 124(1–3), 247–254. doi:10.1016/j.jhazmat.2005.05.017
- Parga, José R., Cocke, D. L., Valverde, V., Gomes, J. A. G., Kesmez, M., Moreno, H., ... Mencer, D. (2005). Characterization of electrocoagulation for removal of chromium and arsenic. *Chemical Engineering and Technology*, 28(5), 605–612. doi:10.1002/ceat.200407035
- Parks, J. L. ve Edwards, M. (2005). Boron in the environment. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 35(2), 81–114. doi:10.1080/10643380590900200
- Parsa, J. B., Vahidian, H. R., Soleymani, A. R. ve Abbasi, M. (2011). Removal of Acid Brown 14 in aqueous media by electrocoagulation: Optimization parameters and minimizing of energy consumption. *Desalination*, 278(1–3), 295–302. doi:10.1016/j.desal.2011.05.040
- Peak, D., Luther, G. W. ve Sparks, D. L. (2003). ATR-FTIR spectroscopic studies of boric acid adsorption on hydrous ferric oxide. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67(14), 2551–2560. doi:10.1016/S0016-7037(03)00096-6

- Peng, X., Luan, Z. ve Zhang, H. (2006). Montmorillonite-Cu(II)/Fe(III) oxides magnetic material as adsorbent for removal of humic acid and its thermal regeneration. *Chemosphere*, 63(2), 300–306. doi:10.1016/j.chemosphere.2005.07.019
- Penland, J. G. (1994). Dietary boron, brain function, and cognitive performance. *Environmental Health Perspectives*, 102(SUPPL. 7), 65–72. doi:10.1289/ehp.94102s765
- Pinotti, C. N., de Souza, L. M., Marques, W. P., Proveti, J. R. C., Jesus, H. C., Freitas, J. C. C., ... Passamani, E. C. (2022). A new magnetic composite with potential application in boron adsorption: Development, characterization, and removal tests. *Materials Chemistry and Physics*, 277(May 2021). doi:10.1016/j.matchemphys.2021.125368
- Pinotti, C. N., Ramos-Guivar, J. A., Proveti, J. R. C., Canchanya-Huaman, Y., Arias-Contreras, M. A., Checca-Huaman, N. R., ... Passamani, E. C. (2023). Fractal-like kinetics for enhanced boron adsorption on heterogeneous magnetic composite surfaces. *Materials Chemistry and Physics*, 308(August). doi:10.1016/j.matchemphys.2023.128313
- Polat, H., Vengosh, A., Pankratov, I. ve Polat, M. (2004). A new methodology for removal of boron from water by coal and fly ash. *Desalination*, 164(2), 173–188. doi:10.1016/S0011-9164(04)00176-6
- Power, P. P. ve Woods, W. G. (1997). The chemistry of boron and its speciation in plants. *Plant and Soil*, 193(1–2), 1–13. doi:10.1007/978-94-011-5580-9_1
- Prvan, T. ve Street, D. J. (2002). An annotated bibliography of application papers using certain classes of fractional factorial and related designs. *Journal of Statistical Planning and Inference*, 106(1–2), 245–269. doi:10.1016/S0378-3758(02)00216-1
- Remy, P., Muhr, H., Plasari, E. ve Ouerdiane, I. (2005). Removal of boron from wastewater by precipitation of a sparingly soluble salt. *Environmental Progress*, 24(1), 105–110. doi:10.1002/ep.10058
- Remzi Gemci, G. G. (2010). Güç Tutuşur Kumaş Üretiminde Bor Bileşiklerinin Kullanılması, 2010(1), 1–10.
- Rezlescu, N., Murariu, V., Rotariu, O. ve Badescu, V. (1995). Capture modeling for an axial high gradient magnetic separation filter with a bounded flow field.

Powder Technology, 83(3), 259–264. doi:10.1016/0032-5910(94)02956-0

Rio Tinto. (2009). *Strategy Delivery Growth*. Londra.

Robbins, W. A., Xun, L., Jia, J., Kennedy, N., Elashoff, D. A. ve Ping, L. (2010). Chronic boron exposure and human semen parameters. *Reproductive Toxicology*, 29(2), 184–190. doi:10.1016/j.reprotox.2009.11.003

Salentine, C. G. (1983). High-Field nB NMR of Alkali Borates . Aqueous Polyborate Equilibria, (1), 3920–3924.

Samatya, S., Tuncel, S. A. ve Kabay, N. (2015). Boron removal from RO permeate of geothermal water by monodisperse poly(vinylbenzyl chloride-co-divinylbenzene) beads containing N-methyl-d-glucamine. *Desalination*, 364, 75–81. doi:10.1016/j.desal.2014.01.029

Sangal, V. K., Kumar, V. ve Mishra, I. M. (2013). Optimizacija kolone sa vertikalnom pregradom za razdvajanje smeše normalnih parafina C4-C6 pomoću Box-Behnkenovog plana. *Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly*, 19(1), 107–119. doi:10.2298/CICEQ121019047S

Santos, S. C. R. ve Boaventura, R. A. R. (2008). Adsorption modelling of textile dyes by sepiolite. *Applied Clay Science*, 42(1–2), 137–145. doi:10.1016/j.clay.2008.01.002

Sayiner, G., Kandemirli, F. ve Dimoglo, A. (2008). Evaluation of boron removal by electrocoagulation using iron and aluminum electrodes. *Desalination*, 230(1–3), 205–212. doi:10.1016/j.desal.2007.10.020

Schewe, H., Takayasu, M. ve Friedlaender, F. J. (1980). Observation of particle trajectories in an HGMS single-wire system. *IEEE Transactions on Magnetics*, 16(1), 149–154. doi:10.1109/TMAG.1980.1060565

Solak, M. (2013). Elektrokoagülasyon prosesleri ile atıksulardan fosfat giderimi ve prosesin optimizasyonu, 115.

Sun, L., Huang, J., Liu, H., Zhang, Y., Ye, X., Zhang, H., ... Wu, Z. (2018). Adsorption of boron by CA@KH-550@EPH@NMDG (CKEN) with biomass carbonaceous aerogels as substrate. *Journal of Hazardous Materials*, 358(December 2017), 10–19. doi:10.1016/j.jhazmat.2018.06.040

Sun, T., Li, F., Zhang, Q., Geng, X., Chen, H. ve Zhao, Q. (2022). A Novel Magnetic Nano-Sorbent Functionalized from N-methyl-D-glucamine for Boron

Removal from Desalinated Seawater. *Water (Switzerland)*, 14(8). doi:10.3390/w14081212

Sun, Y. K., Ma, M., Zhang, Y. ve Gu, N. (2004). Synthesis of nanometer-size maghemite particles from magnetite. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 245(1-3), 15-19. doi:10.1016/j.colsurfa.2004.05.009

Svoboda, J. ve Fujita, T. (2003). Recent developments in magnetic methods of material separation. *Minerals Engineering*, 16(9), 785-792. doi:10.1016/S0892-6875(03)00212-7

Tanaka, M. ve Fujiwara, T. (2008). Physiological roles and transport mechanisms of boron: Perspectives from plants. *Pflügers Archiv European Journal of Physiology*, 456(4), 671-677. doi:10.1007/s00424-007-0370-8

Tang, Y. P., Chung, T. S., Weber, M. ve Maletzko, C. (2017). Development of Novel Diol-Functionalized Silica Particles toward Fast and Efficient Boron Removal. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 56(40), 11618-11627. doi:10.1021/acs.iecr.7b03115

Taylor, P., Mnif, A., Hamrouni, B. ve Dhahbi, M. (2012). Desalination and Water Treatment Boron removal by membrane processes, (October 2013), 37-41.

Tural, S., Ece, M. Ş. ve Tural, B. (2018). Synthesis of novel magnetic nano-sorbent functionalized with N-methyl-D-glucamine by click chemistry and removal of boron with magnetic separation method. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 162(July), 245-252. doi:10.1016/j.ecoenv.2018.06.066

Türker, O. C., Vymazal, J. ve Türe, C. (2014). Constructed wetlands for boron removal: A review. *Ecological Engineering*, 64, 350-359. doi:10.1016/j.ecoleng.2014.01.007

Uheida, A., Salazar-Alvarez, G., Björkman, E., Yu, Z. ve Muhammed, M. (2006). Fe₃O₄ and γ -Fe₂O₃ nanoparticles for the adsorption of Co²⁺ from aqueous solution. *Journal of Colloid and Interface Science*, 298(2), 501-507. doi:10.1016/j.jcis.2005.12.057

Ulusik, I., Karakaya, H. C. ve Koc, A. (2018). The importance of boron in biological systems. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 45(May 2016), 156-162. doi:10.1016/j.jtemb.2017.10.008

Uslu, T. ve Son, Z. E. T. (2005). Bor madeninin enerji kaynağı olarak kullanılması,

414–431.

- Usman, M., Abdelmoula, M., Faure, P., Ruby, C. ve Hanna, K. (2013). Transformation of various kinds of goethite into magnetite: Effect of chemical and surface properties. *Geoderma*, 197–198, 9–16. doi:10.1016/j.geoderma.2012.12.015
- Usman, M., Abdelmoula, M., Hanna, K., Grégoire, B., Faure, P. ve Ruby, C. (2012). Fe II induced mineralogical transformations of ferric oxyhydroxides into magnetite of variable stoichiometry and morphology. *Journal of Solid State Chemistry*, 194, 328–335. doi:10.1016/j.jssc.2012.05.022
- Van Der Bruggen, B. ve Vandecasteele, C. (2003). Removal of pollutants from surface water and groundwater by nanofiltration: Overview of possible applications in the drinking water industry. *Environmental Pollution*, 122(3), 435–445. doi:10.1016/S0269-7491(02)00308-1
- Vandervoort, D. S., Jordan, T. E., Zeitler, P. K. ve Alonso, R. N. (1995). Chronology of internal drainage development and uplift, southern Puna plateau, Argentine central Andes. *Geology*, 23(2), 145–148. doi:10.1130/0091-7613(1995)023<0145:COIDDA>2.3.CO;2
- Varank, G. ve Sabuncu, M. E. (2015). Application of Central Composite Design approach for dairy wastewater treatment by electrocoagulation using iron and aluminum electrodes: modeling and optimization. *Desalination and Water Treatment*, 56(1), 33–54. doi:10.1080/19443994.2014.934731
- Vasudevan, S., Lakshmi, J. ve Sozhan, G. (2013). Electrochemically assisted coagulation for the removal of boron from water using zinc anode. *Desalination*, 310, 122–129. doi:10.1016/j.desal.2012.01.016
- Verma, A. K., Dash, R. R. ve Bhunia, P. (2012). A review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters. *Journal of Environmental Management*, 93(1), 154–168. doi:10.1016/j.jenvman.2011.09.012
- Vila, T. (1990). Salar Deposits in Northern Chile. *Stratabound Ore Deposits in the Andes*, 703–720. doi:10.1007/978-3-642-88282-1_56
- Waggott, A. (1969). An investigation of the potential problem of increasing boron concentrations in rivers and water courses. *Water Research*, 3(10), 749–765. doi:10.1016/0043-1354(69)90039-6

- Wang, B., Guo, X. ve Bai, P. (2014). Removal technology of boron dissolved in aqueous solutions - A review. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 444, 338–344. doi:10.1016/j.colsurfa.2013.12.049
- Wang, B., Lin, H., Guo, X. ve Bai, P. (2014). Boron removal using chelating resins with pyrocatechol functional groups. *Desalination*, 347, 138–143. doi:10.1016/j.desal.2014.05.035
- Wang, L., Qi, T. ve Zhang, Y. (2006). Novel organic-inorganic hybrid mesoporous materials for boron adsorption. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 275(1–3), 73–78. doi:10.1016/j.colsurfa.2005.06.075
- Wang, Q., Guan, Y., Liu, X., Ren, X. ve Yang, M. (2012). High-capacity adsorption of hexavalent chromium from aqueous solution using magnetic microspheres by surface dendrimer graft modification. *Journal of Colloid and Interface Science*, 375(1), 160–166. doi:10.1016/j.jcis.2012.02.037
- Wang, X. S., Zhu, L. ve Lu, H. J. (2011). Surface chemical properties and adsorption of Cu (II) on nanoscale magnetite in aqueous solutions. *Desalination*, 276(1–3), 154–160. doi:10.1016/j.desal.2011.03.040
- Water, N. ve Management, Q. (2017). *Australian Drinking Water Guidelines 6*.
- Wei, Y. T., Zheng, Y. M. ve Chen, J. P. (2011). Design and fabrication of an innovative and environmental friendly adsorbent for boron removal. *Water Research*, 45(6), 2297–2305. doi:10.1016/j.watres.2011.01.003
- WHO. (2008). Guidelines for Drinking-water Quality: Second addendum. *World Health Organization Press*, 1, 17–19. http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/secondaddendum20081119.pdf adresinden erişildi.
- WHO. (2009). Boron in drinking-water. *WHO, Geneva, Switzerland*, 2, 1–36. <https://apps.who.int/iris/handle/10665/70170%0Ahttp://scholar.google.com/scholar?hl=en&btnG=Search&q=intitle:N-Nitrosodimethylamine+in+drinking-water+Background+document+for+development+of+WHO+Guidelines+for+Drinking-water+Quality#0> adresinden erişildi.
- Widhiastuti, F., Lin, J. Y., Shih, Y. J. ve Huang, Y. H. (2018). Electrocoagulation of boron by electrochemically co-precipitated spinel ferrites. *Chemical Engineering Journal*, 350(June), 893–901. doi:10.1016/j.cej.2018.06.041
- Wilcox, L. V. (1958). Water Quality From the Standpoint of Irrigation. *Journal*

AWWA, 50(5), 650–654. doi:10.1002/j.1551-8833.1958.tb15643.x

Wu, Q., Liu, M. ve Wang, X. (2019). A novel chitosan based adsorbent for boron separation. *Separation and Purification Technology*, 211(April 2018), 162–169. doi:10.1016/j.seppur.2018.09.070

Wu, W. I., Panchangam, S. C., Wu, C. H., Hong, A. P. K. ve Lin, C. F. (2011). Recovery of metallic copper by integrated chemical reduction and high gradient magnetic separation. *Environmental Technology*, 32(8), 817–824. doi:10.1080/09593330.2010.514292

Xu, J., Yang, H., Fu, W., Du, K., Sui, Y., Chen, J., ... Serna, C. J. (2007). Factors that may influence the micro-emulsion synthesis of nanosize magnetite particles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 285(7), 793–800. doi:10.1016/j.jmmm.2006.07.037

Xu, Y. ve Jiang, J. Q. (2008). Technologies for boron removal. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 47(1), 16–24. doi:10.1021/ie0708982

Yağmur, Y. (2012). *Birlikte Çöktürme-Mineralizasyon Yöntemi İle Sulu Çözeltilerden Bor Kazanını*. İstanbul Teknik Üniversitesi.

Yan, L., Nan, H., Yu, Y., Dai, Y., Song, S., Ye, Z., ... Iintroduction, I. (1996). A fast – ramp superconducting manget for HGMS. *IEE Transaction On Magnetics*, 32(4), 2707–2709.

Yavuz, C. T., Prakash, A., Mayo, J. T. ve Colvin, V. L. (2009). Magnetic separations: From steel plants to biotechnology. *Chemical Engineering Science*, 64(10), 2510–2521. doi:10.1016/j.ces.2008.11.018

Yavuz, H., Denizli, A., Güngüneş, H., Safarikova, M. ve Safarik, I. (2006). Biosorption of mercury on magnetically modified yeast cells. *Separation and Purification Technology*, 52(2), 253–260. doi:10.1016/j.seppur.2006.05.001

Yavuz, Y. ve Ögütveren, B. (2018). Treatment of industrial estate wastewater by the application of electrocoagulation process using iron electrodes. *Journal of Environmental Management*, 207, 151–158. doi:10.1016/j.jenvman.2017.11.034

Yilmaz, A. E., Boncukcuo, R. ve Kocakerim, M. M. (2005). The investigation of parameters affecting boron removal by electrocoagulation method, 125, 160–165. doi:10.1016/j.jhazmat.2005.05.020

Yilmaz, A. E., Boncukcuoğlu, R., Kocakerim, M. M. ve Keskinler, B. (2005). The

- investigation of parameters affecting boron removal by electrocoagulation method. *Journal of Hazardous Materials*, 125(1-3), 160-165. doi:10.1016/j.jhazmat.2005.05.020
- Yilmaz, A. E., Boncukcuoglu, R., Yilmaz, M. T. ve Kocakerim, M. M. (2005). Adsorption of boron from boron-containing wastewaters by ion exchange in a continuous reactor. *Journal of Hazardous Materials*, 117(2-3), 221-226. doi:10.1016/j.jhazmat.2004.09.012
- Yu, S., Xue, H., Fan, Y. ve Shi, R. (2013). Synthesis, characterization of salicylic-HCHO polymeric resin and its evaluation as a boron adsorbent. *Chemical Engineering Journal*, 219, 327-334. doi:10.1016/j.cej.2012.12.095
- Yuan, G. ve Xue, D. (2007). Crystal chemistry of borates: The classification and algebraic description by topological type of fundamental building blocks. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*, 63(3), 353-362. doi:10.1107/S0108768107015583
- Yücel, A. N. (2021). Endüstriyel atıksularda bulunan çoklu boyar maddelerin elektrokoagülasyonla giderilmesi.
- Yüksel, S. ve Yürüm, Y. (2010). Removal of boron from aqueous solutions by adsorption using fly ash, zeolite, and demineralized lignite. *Separation Science and Technology*, 45(1), 105-115. doi:10.1080/01496390903256042
- Zarei, M., Niaei, A., Salari, D. ve Khataee, A. (2010). Application of response surface methodology for optimization of peroxi-coagulation of textile dye solution using carbon nanotube-PTFE cathode. *Journal of Hazardous Materials*, 173(1-3), 544-551. doi:10.1016/j.jhazmat.2009.08.120
- Zelmanov, G. ve Semiat, R. (2014a). Boron removal from water and its recovery using iron (Fe+3) oxide/hydroxide-based nanoparticles (NanoFe) and NanoFe-impregnated granular activated carbon as adsorbent. *Desalination*, 333(1), 107-117. doi:10.1016/j.desal.2013.11.027
- Zelmanov, G. ve Semiat, R. (2014b). Boron removal from water and its recovery using iron (Fe+3) oxide/hydroxide-based nanoparticles (NanoFe) and NanoFe-impregnated granular activated carbon as adsorbent. *Desalination*, 333(1), 107-117. doi:10.1016/j.desal.2013.11.027
- Zero Discharge of Hazardous Chemicals Programme. (2015). Textile Industry Wastewater Discharge Quality Standarts: Literature. *Leaders In Advancing Environmental Responsibility*, 1-84.

<http://www.roadmaptozero.com/fileadmin/pdf/WastewaterQualityGuidelineLitReview.pdf> adresinden erişildi.

- Žežulka, V., Straka, P. ve Mucha, P. (2004). A magnetic filter with permanent magnets on the basis of rare earths. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 268(1-2), 219-226. doi:10.1016/S0304-8853(03)00502-X
- Zhang, J., Feng, Z., Jia, X., Liang, M., Men, Z., Zhang, Y., ... Li, W. (2013). High gradient magnetic separation of catalyst/wax mixture in Fischer-Tropsch synthesis: Modeling and experimental study. *Chemical Engineering Science*, 99, 28-37. doi:10.1016/j.ces.2013.05.005
- Zidan, A. S., Sammour, O. A., Hammad, M. A., Megrab, N. A., Habib, M. J. ve Khan, M. A. (2007). Quality by design: Understanding the formulation variables of a cyclosporine A self-nanoemulsified drug delivery systems by Box-Behnken design and desirability function. *International Journal of Pharmaceutics*, 332(1-2), 55-63. doi:10.1016/j.ijpharm.2006.09.060
- Zohdi, N., Mahdavi, F., Abdullah, L. C. ve Choong, T. S. Y. (2014). Removal of boron from aqueous solution using magnetic carbon nanotube improved with tartaric acid. *Journal of Environmental Health Science and Engineering*, 12(1), 1-12. doi:10.1186/2052-336X-12-3