

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

ATIK SULARDAN SAF BORİK ASİT ELDESİ İÇİN
KROMATOĞRAFİK YÖNTEMLERİN KULLANILMASI VE
MODELLENMESİ

ZEHRA KÖLE

YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DANIŞMAN: PROF. DR. AHMET KARAGÜNDÜZ

OCAK 2024

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

ATIK SULARDAN SAF BORİK ASİT ELDESİ İÇİN
KROMATOĞRAFİK YÖNTEMLERİN KULLANILMASI
VE MODELLENMESİ

ZEHRA KÖLE

YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DANIŞMAN: PROF. DR. AHMET KARAGÜNDÜZ

OCAK 2024

T.R.
GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL

**USE OF CHROMATOGRAPHIC METHODS TO
OBTAIN PURE BORIC ACID FROM WASTEWATER
AND MODELING**

ZEHRA KÖLE

A THESIS OF MASTER OF SCIENCE
ENVIRONMENTAL ENGINEERING DEPARTMENT

ADVISOR: PROF. DR. AHMET KARAGÜNDÜZ

JANUARY 2024

YÜKSEK LİSANS JÜRİ ONAY FORMU

GTÜ Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Yönetim Kurulunun 15/01/2024 tarih ve 2024/06 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 24/01/2024 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Zehra KÖLE'nin tez çalışması Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Prof. Dr. Ahmet KARAGÜNDÜZ

ÜYE

: Doç. Dr. Çiğdem BALÇIK

ÜYE

: Doç. Dr. Derya YÜKSEL İMER

ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Yönetim Kurulunun

...../...../..... tarih ve/..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

Çeşitli bor endüstrilerinden çıkan atık su, büyük miktarda bor bileşeni (borik asit) ve diğer safsızlıkları (Ca^{+2} , Mg^{+2} , SO_4^{-2}) içerir. Bu durumda borik asidin geri kazanılmasında ve kirlilik kontrolünde yenilikçi teknolojilere ihtiyaç duyulur. Borik asidin geri kazanılması sürdürülebilirlik ve çevre açısından önemlidir. Bu çalışmada atık sulardan borik asit geri kazanımında kromatografik metodun kullanılması ve yapılan deneysel çalışmanın modellenmesi ile maksimum verimin elde edilebileceği çalışma koşullarının belirlenmesi amaçlanmıştır. Yapılan çalışmada borik asidin geri kazanımı için iki farklı reçine ile kromatografik ayırma tekniği kullanılmıştır. Kullanılan reçinelerden ilki Na^+ formunda Finex CS10GC katyon değiştiricisi, ikincisi ise Ca^{+2} ve Mg^{+2} formunda Finex CS10GC katyon değiştiricisi iyon değişimi reçinesidir. Kromatografik çalışmalar farklı akış hızı ve yükleme dozlarında tekrarlanmıştır. Deneysel çalışmaların ardından adsorpsiyon kolonunun matematiksel modellenmesi yapılmıştır. HYDRUS-1D yazılımının Marquardt-Levenberg tipi parametre tahmin tekniği ile çözünen taşıma parametreleri belirlenmiştir ve farklı çalışma koşullarında (akış hızı, yükleme miktarı ve kolon boyu) simülasyonlar yapılmıştır. Yapılan çalışmalar sonucu, Na^+ formundaki Finex CS10GC iyon değiştirici reçinenin maksimum %95,5, Ca^{+2} ve Mg^{+2} formundaki iyon değiştirici reçinenin ise maksimum %42,6 ayırma verimine sahip olduğu görülmüştür. Borik asit ayırma verimliliğinde Na^+ formundaki Finex CS10GC iyon değiştirici reçinesinin oldukça yüksek olduğu görülmüştür. Atık sudan elde edilen borik asidin kalitesi, X-ışını kırınım spektrumu tekniği (XRD) ve Fourier dönüşümü kızılötesi (FTIR) kullanılarak karakterize edilmiştir. Geri kazanılan asidin XRD deseni ve FTIR bantları, standart dereceli borik asitle (%99,5-100 saf, Merck KGaA) önemli ölçüde eşleştiği görülmüştür. Elde edilen bu yüksek saflıktaki borik asit, endüstrinin belirli proseslerinde ham madde olarak tekrar kullanılmaya uygundur ve ticari değeri vardır. Yapılan deneysel çalışmaların ardından, geliştirilen modelin borik asit ayırımını doğru bir şekilde simüle ettiği görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Bor Geri Kazanımı, Kromatografi, İyon Değişimi, Modelleme.

ABSTRACT

Wastewater from boron industries contains high amounts of boron component (boric acid) and other impurities (Ca^{+2} , Mg^{+2} , SO_4^{-2}). In this case, innovative technologies are needed in boric acid recovery and pollution control. Recycling boric acid is important for sustainability and the environment. In this study, it was aimed to use the chromatographic method in boric acid recovery from wastewater and to determine the operating conditions where maximum efficiency can be achieved by modelling the experimental study. In the study, two different resin and chromatographic separation techniques were used for the recovery of boric acid: The first of these is Finex CS10GC cation exchange resin in Na^+ form, and the second is the Finex CS10GC cation exchange resin in Ca^{+2} and Mg^{+2} form. Chromatographic studies were repeated at different flow rates and loading doses. After the experimental studies, mathematical modelling of the adsorption column was made. Solute transport parameters were determined with the Marquardt-Levenberg type parameter estimation technique of HYDRUS-1D software and simulations were performed under different operating conditions (flow rate, loading doses and column length). As a result of the studies, it was observed that Finex CS10GC cation exchange retardation resin in Na^+ form had a maximum separation efficiency of 95.5%, and the resin in Ca^{+2} and Mg^{+2} form had a maximum separation efficiency of 42.6%. It has been observed that Finex CS10GC ion exchange resin in Na^+ form is quite high in boric acid separation efficiency. The quality of boric acid obtained from wastewater was characterized using X-ray diffraction technique (XRD) and Fourier transform infrared (FTIR). The XRD pattern and FTIR bands of the recovered boric acid matched significantly with standard grade boric acid (99.5–100% pure, Merck KGaA). This high purity boric acid obtained is suitable for reuse as a raw material in certain processes of the industry and has commercial value. Following the experimental studies, it was seen that the developed model accurately simulated the separation of boric acid.

Keywords: Boron Recovery, Chromatography, Ion Exchange, Modeling.

TEŞEKKÜR

Çalışmamda bana yön gösteren, destek ve emeklerini esirgemeyen, öğrencisi olmaktan her zaman gurur duyacağım tez danışmanım Prof. Dr. Ahmet KARAGÜNDÜZ’e, Araştırmalarımın birçok aşamasında değerli bilgileriyle yolumuza ışık tutan saygıdeğer hocam Prof. Dr. Bülent KESKİNLER’e, Lisans ve yüksek lisans eğitimim boyunca bilgileri ve destekleriyle bana akademik yolda yürüme şevki kazandıran Gebze Teknik Üniversitesi Çevre Mühendisliği bölümündeki tüm hocalarıma, İhtiyacım olduğu her an hem akademik hem de manevi açıdan desteklerini benden esirgemeyen başta Arş. Gör. Zehra Betül ÖCAL ve Arş. Gör. Şevval Aleyna GÜVEM olmak üzere birlikte çalışmaktan onur duyduğum tüm çalışma ve yol arkadaşlarıma, Beni bugünlere getiren, tüm zorluklarımda yanımda olan, eğitim hayatımın ilk gününden beri beni her zaman destekleyen başta canım babam Selahattin KÖLE ve canım annem Emine KÖLE olmak üzere tüm aileme teşekkürü bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
ABSTRACT	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
TABLolar/ÇİZELGELER DİZİNİ	xii
1. GİRİŞ	1
1.1. Tezin Amacı, Katkısı ve İçeriği	1
2. LİTERATÜR ÖZETİ	2
2.1. Borun Önemi	2
2.1.1. Borun Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	2
2.1.2. Bor Bileşikleri	3
2.1.3. Bor Rezervleri	4
2.1.4. Türkiye’de Bor Madeninin Önemi	5
2.1.5. Bor Bileşiklerinin Kullanım Alanları ve Endüstrideki Yeri	6
2.1.6. Borun İnsan ve Çevre Sağlığı Açısından Önemi	9
2.2. Endüstriyel Atık Suların Artan Önemi	10
2.2.1. Endüstriyel Sektörlerdeki Büyüme	10
2.2.2. Su Kaynaklarına Yapılan Baskı	11
2.2.3. Endüstriyel Atık Sularda Bor	11
2.3. Bor Giderim Metotları	12
2.4. Bor Geri Kazanım Metotları	14
2.4.1. Kimyasal Çöktürme	15
2.4.2. Asidik Çöktürme	15
2.4.3. Alkali Çöktürme	16
2.4.4. Adsorpsiyon	16
2.4.5. İyon Değişimi	17
2.4.6. Membran Prosesler	18
2.5. Kromatografik Ayırma Metotları	19
2.5.1. Kolon Kromatografisi	20
2.5.2. İyon Değişimi Kromatografisi	21
2.5.3. Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi (HPLC)	23
2.5.4. Afinite Kromatografisi	24
2.5.5. Gaz Kromatografisi	24
2.5.6. İnce Tabaka Kromatografisi	25
2.6. Matematiksel Modelleme	26
3. MATERYAL VE METOT	28
3.1. Materyal	28

3.2. Metot	29
3.2.1. Kromatografik Ayrım	29
3.2.2. Borik Asit Kristalizasyonu	31
3.2.3. Analitik Yöntemler ve Veri Analizi	31
3.2.4. Matematiksel Modelleme	33
4. ARAŞTIRMA BULGULARI	36
4.1. Borik Asit Ayrımında Akış Hızının Etkisi	36
4.2. Borik Asit Ayrımında Kolon Besleme Dozunun Etkisi	40
4.3. Matematiksel Modelleme Uygulaması	43
4.4. Saf Borik Asit Karakterizasyonu	47
5. SONUÇ ve TARTIŞMALAR	50
KAYNAKLAR	51
ÖZGEÇMİŞ	57
TEZ METNİNDEN TÜRETİLEN YAYINLAR	58

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

q_i	: Adsorbent üzerindeki ortalama partikül konsantrasyonu
K_d	: Adsorpsiyon katsayısı
Q	: Akış hızı
u	: Akışkan hızı
B	: Bor
dk	: Dakika
q'	: Darcy akış hızı
α	: Dispersivite
D_d	: Dispersiyon katsayısı
D_z	: Eksenel dispersiyon katsayısı
R_f	: Geciktirme faktörü
g	: Gram
V	: Hacim
Ca^{+2}	: Kalsiyum
kJ	: Kilojoule
C	: Konsantrasyon
R	: Kromatografik ayrışma
w	: Kromatogram pik genişliği
L	: Litre
Mg^{+2}	: Magnezyum
μs	: Mikro Siemens
mg	: Miligram
mL	: Mililitre
ρ_p	: Partikül yoğunluğu
n	: Porozite
cm	: Santimetre
SO_4^{-2}	: Sülfat
η	: Verim
ε_b	: Yatak porozitesi
z	: Yatak uzunluğu
t	: Zaman
ED	: Elektrodializ
FTIR	: Fourier dönüşümü kızılötesi
GC	: Gaz Kromatografisi
GTÜ	: Gebze Teknik Üniversitesi
ICP-OES	: İndüktif Eşleşmiş Plazma-Optik Emisyon Spektrometresi
NF	: Nanofiltrasyon
RO	: Ters osmoz
LC	: Sıvı kromatografisi
UV	: Ultraviyole
XRD	: X-Işını Kırınım spektrumu
BV	: Yatak hacmi
HPLC	: Yüksek performanslı sıvı kromatografisi
WHO	: Dünya Sağlık Örgütü

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 2.1: Dünyada bor rezervlerinin dağılımı.	5
Şekil 2.2: Bor bileşenlerinin kullanım alanları.	6
Şekil 2.3: AB’de atık su üretiminin sanayi sektörlerine göre dağılımı.	10
Şekil 2.4: İyon değişimi metodu ile bor geri kazanımı proses şeması.	17
Şekil 2.5: Kolon kromatografisi.	21
Şekil 2.6: İyon değişimi kromatografisi.	22
Şekil 2.7: Yüksek performanslı sıvı kromatografisi.	23
Şekil 2.8: Afinite kromatografisi.	24
Şekil 2.9: İnce tabaka kromatografisi.	25
Şekil 3.1: Çalışma akım şeması; (a) deneysel kısım, (b) matematiksel modelleme.	29
Şekil 3.2: Çalışmada kullanılan deney düzeneği.	30
Şekil 3.3: Kromatogramlardan ayırışma verimi hesaplamasının şematik gösterimi.	33
Şekil 3.4: Na ⁺ reçinesi izleyici testi.	34
Şekil 4.1: Bor içeren atık sudaki borik asidin farklı akış hızları ve %20 yükleme dozunda kromatografik ayırım eğrileri (Na ⁺ yüklü reçine için: C _o , sülfat: 16.505 mg/L, C _o , sertlik: 16.110 mg CaCO ₃ /L, C _o , bor: 6.776 mg/L; Ca ²⁺ /Mg ²⁺ yüklü reçine için: C _o , sülfat: 21330 mg/L, C _o , sertlik: 16833 mg CaCO ₃ /L, C _o , bor: 8394 mg/L).	37
Şekil 4.2: Bor içeren atık sudaki borik asidin farklı yükleme dozu ve 5 ml/dk akış hızında kromatografik ayırım eğrileri (Na ⁺ yüklü reçine için: C _o , sülfat: 17.593 mg/L, C _o , sertlik: 16.160 mg CaCO ₃ /L, C _o , bor: 7.322 mg/L; Ca ²⁺ /Mg ²⁺ yüklü reçine için: C _o , sülfat: 20.115 mg/L, C _o , sertlik: 15.655 mg CaCO ₃ /L, C _o , bor: 7.433 mg/L).	41
Şekil 4.3: Farklı akış hızları ve %20 yükleme dozunda deneysel ve matematiksel model verileri (Na ⁺ yüklü reçine için: C _o , sülfat: 16.505 mg/L, C _o , bor: 6.776 mg/L; Ca ²⁺ /Mg ²⁺ yüklü reçine için: C _o , sülfat: 21330 mg/L, C _o , bor: 8394 mg/L).	44
Şekil 4.4: Farklı yükleme dozu ve 5 ml/dk akış hızında deneysel ve matematiksel model verileri (Na ⁺ yüklü reçine için: C _o , sülfat: 17.593 mg/L, C _o , bor: 7.322 mg/L; Ca ²⁺ /Mg ²⁺ yüklü reçine için: C _o , sülfat: 20.115 mg/L, C _o , bor: 7.433 mg/L).	45
Şekil 4.5: Na ⁺ ve Ca ²⁺ /Mg ²⁺ yüklü reçinenin farklı koşullarda simülasyonu (Na ⁺ yüklü reçine için: C _o , sülfat: 17.049 mg/L, C _o , bor: 7.049 mg/L; Ca ²⁺ /Mg ²⁺ yüklü reçine için: C _o , sülfat: 20.723 mg/L, C _o , bor: 7.913 mg/L).	46
Şekil 4.6: Geri kazanılan ve standart borik asidin toz X-ışını kırınım spektrumu.	48
Şekil 4.7: Geri kazanılan ve standart borik asidin kristalin FTIR spektrumu.	49

TABLÖLAR DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Tablo 2.1: Yaygın olarak bulunan bor mineralleri ve özellikleri.	3
Tablo 2.2: Türkiye bor rezervleri ve mineral tipleri.	6
Tablo 2.3: Bandırma Eti Maden İşletmesi atık karakterizasyonu.	12
Tablo 2.4: Sulardan bor giderme teknolojileri.	13
Tablo 2.5: İyon değiştirme reçinesi fonksiyonel grupları.	22
Tablo 3.1: Çalışmada kullanılan reçinelerin başlıca özellikleri.	28
Tablo 3.2: Deneysel matris.	31
Tablo 3.3: Takip edilen parametreler ve analiz yöntemleri.	32
Tablo 4.1: Kromatografik borik asit ayrımı veri özeti.	38
Tablo 4.2: Modelden elde edilen lineer adsorpsiyon katsayıları.	45

1. GİRİŞ

Bor (B), topraklarda, kayalarda, yüzey ve yeraltı sularında bulunan değerli bir mineraldir. Doğada farklı bor mineralleri bulunmaktadır. En popüler bor mineralleri arasında kolemanit, boraks, üleksit, tinkal ve kernit bulunmaktadır (Sahin, 2002). Türkiye'deki ana bor bölgeleri Emet, Kestel, Bigadiç, Sultançayırı ve Kırka'dır. Bor madenciliği ve işleme faaliyetleri arttıkça, büyük miktarlarda bor içeren atıklar oluşmakta ve dolayısıyla atıkların çevreye boşaltılması nedeniyle kirlilik sorunları ortaya çıkmaktadır (Bolan vd., 2023). Borik asit tesislerince üretilen atıksu, kristallenme ve yıkama işlemlerinden kaynaklanan sıvı atıklardan oluşmaktadır. Bor içeren atıksuların arıtılması için yaygın olarak kullanılan teknolojiler, çöktürme, adsorpsiyon, ters ozmos (RO), iyon değişimi, kimyasal pıhtılaştırma (Ca(OH)_2 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, FeCl_3) ve biyolojik arıtma gibi teknolojilerdir (Tagliabue vd., 2014; Wolska ve Bryjak, 2013). Borik asit üretim tesislerinden gelen atıksu, büyük miktarlarda bor, sülfürik asit ve diğer kirleticileri (örneğin sülfat, kalsiyum ve magnezyum) içerdiği için geleneksel arıtma yöntemlerinin uygulanamadığı özel bir dikkat gerektirir. Bu nedenle, borik asidin çevreye zarar vermeden yüksek saflıkta ve kirlilik kontrolü için yenilikçi teknolojilerin kullanılması düşünülür.

1.1. Tezin Amacı, Katkısı ve İçeriği

Bu çalışma, gerçek endüstriyel atıksulardan saf borik asidin geri kazanımı için kromatografik ayırma kullanmayı amaçlamaktadır. Bu amaçla, iki farklı formdaki kromatografik iyon değiştirme reçinesi ile, bor iyonlarının ayrımı üzerindeki farklı işlem parametrelerinin (akış hızı, kolon yükleme miktarı) kromatografik ayırma verimliliği üzerindeki etkileri incelenecektir. Ayrıca, kromatografik ayırma sonucu elde edilen bor bileşenleri ile saf borik asit elde edilecektir. Son olarak, önemli işletme parametrelerinin kromatografik bor ayrımı üzerindeki etkilerini simüle etmek için matematiksel bir model geliştirilecektir. Geliştirilen model kullanılarak, reçine kolonunun farklı işletim koşullarındaki (akış hızı, kolon boyu, yükleme miktarı) borik asit geri kazanımı verimliliği incelenecektir.

2. LİTERATÜR ÖZETİ

2.1. Borun Önemi

Bor hem biyolojik sistemlerde hem de endüstriyel uygulamalarda önemi göz ardı edilemez kritik bir elementtir (Mutlu-Salmanli vd., 2023). Bitkiler için vazgeçilmez bir mikro besin maddesi olan bor, hücre duvarı oluşumundan enerji metabolizmasına kadar çeşitli temel biyolojik süreçlerde anahtar rol oynar (Wolska ve Bryjak, 2013). İnsan sağlığı açısından bor, kemik ve kıkırdak sağlığına potansiyel destekken aynı zamanda hormon regülasyonunu ve antioksidan aktiviteyi sağlar (Kim vd., 2023). Ayrıca, borosilikat cam üretiminde ve çeşitli endüstriyel uygulamalarda rol oynadığı için büyük öneme sahiptir. Borun nükleer uygulamalardan, elektronik endüstrisine kadar birçok sektörde önemli bir hammadde olarak kabul edilmesi, bilim ve teknolojiadaki ilerlemenin temel taşlarından biri olduğunu göstermektedir (Bilgin Simsek vd., 2014). Sonuç olarak bor hem biyolojik hem de endüstriyel bağlamda çok yönlü bir element olarak, birçok sektörün vazgeçilmezi hale gelmiştir.

2.1.1. Borun Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Sembölü B olan, periyodik tablonun 3A grubunda yer alan 5 elektronlu bor elementi, ilgi çekici özellikleri ve çeşitli uygulamalarıyla bilinen çok yönlü bir elementtir. Atom numarası 5 ve atom ağırlığı 10,81 g/mol olan bor, normal şartlar altında katıdır (Topuz vd., 2016). Bor, sırasıyla 2300°C ve 4002°C olarak kaydedilen yüksek erime ve kaynama noktalarıyla öne çıkmaktadır (Web 1, 2023). Bu yüksek sıcaklık eşik değerlerine rağmen bor, geleneksel anlamda bir metal değildir. Metalik ve metalik olmayan niteliklerin bir karışımını sergiler (Bilici Baskan ve Atalay, 2014).

Bor, çok sayıda farklı uygulamada kullanılabilmesine olanak sağlayan, kendine özgü kimyasal özelliklere sahiptir. $1s^2 2s^2 2p^1$ elektron konfigürasyonuna sahip bor, kovalent bağlar oluşturarak kimyasal reaksiyonlara girer ve metal benzeri ve metal benzeri olmayan davranışlar sergiler (Kochkodan vd., 2014). Özellikle amfoterik bor bileşikleri hem asidik hem de bazik özellikler sergiler; örneğin borik asit (H_3BO_3) hem proton verici hem de alıcı olarak hareket edebilir. Borun özellikle organik moleküllerle karmaşık bileşikler kolaylıkla oluşturma kapasitesi, organik sentez ve katalizdeki

önemine katkıda bulunur. İzotopları B-10 ve B-11, nükleer uygulamalarda önem taşır ve B-10, nötron adsorbanı özelliği sergiler (Koçyiğit Candar, 2018). Yüksek erime ve kaynama noktalarına sahip olan bor, sağlam bir kovalent bağ ağı oluşturma yeteneğini gösterir. Oksijen atomuna karşı yüksek afinitesi vardır, bu nedenle bor-oksijen arasında kovalent bağlara sahip boratlar olarak bilinen bileşikler oluşturur (Helvacı, 2004). Bir metaloit olarak bor hem metallerin hem de ametallerin özelliklerini gösterir ve orta derecede elektrik iletkenliğine sahiptir (Bilici Baskan ve Atalay, 2014). Genellikle yüksek sertlik ile karakterize edilen borür oluşturma eğilimi, alaşım üretiminde kullanılmasına katkıda bulunur (Topuz vd., 2016). Bu kimyasal özelliklerin anlaşılması, borun çeşitli kimyasal reaksiyonlardaki rolünün çeşitli endüstrilerdeki uygulamalarının belirlenebilmesi için temel önemdedir.

2.1.2. Bor Bileşikleri

Doğada 150'den fazla bor içeren mineral bulunmaktadır. Bunlardan bazıları ciddi ekonomik değere sahiptir. Örneğin, Boraks (Tinkal), Kernit (Razonit), Üleksit, Probertit, Kolemanit, Pandemit ve Hidroborasit bunlardan bazılarıdır (Yiğitbaşıoğlu vd., 2004). Endüstride yaygın olarak kullanılan bu bor minerallerinin kimyasal formülleri, yaygın olarak bulunduğu bölgeler ve doğal oluşum yerleri hakkındaki bilgiler Tablo 2.1'de verilmiştir (Bilici Baskan ve Atalay, 2014).

Tablo 2.1: Yaygın olarak bulunan bor mineralleri ve özellikleri.

Bileşik	Kimyasal Formül	Bulunduğu yerler	Doğal Oluşum Yeri	Ref.
Boraks (Tinkal)	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	Eskişehir-Kırka	Göllerde ve kurumuş göletlerde bulunabilir.	(Yiğitbaşıoğlu vd., 2004)
Kernit (Razonit)	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	ABD, Türkiye, Şili, Arjantin	Borat cevheri olarak madenlerde bulunur. (Eskişehir-Kırka, Arjantin, ABD)	(Yiğitbaşıoğlu vd., 2004)

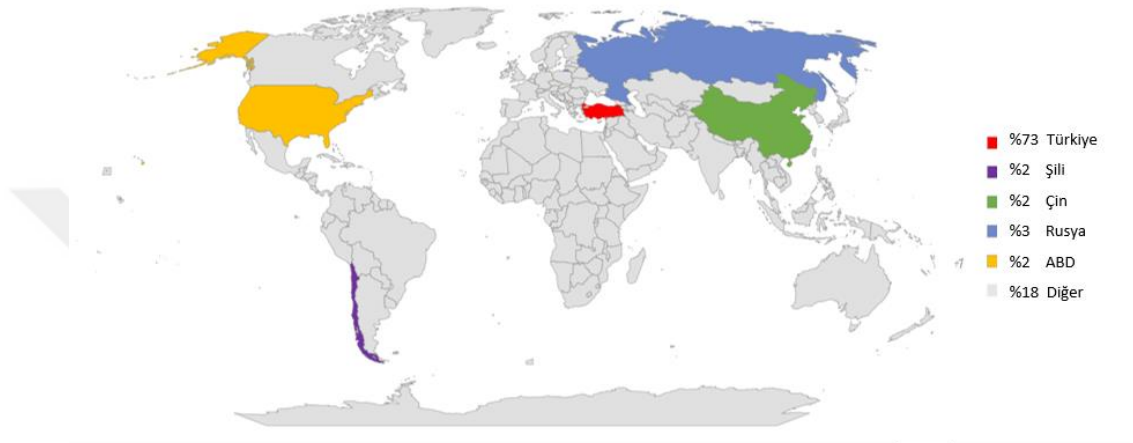
Tablo 2.1: Devam.

Bileşik	Kimyasal Formül	Bulunduğu yerler	Doğal Oluşum Yeri	Ref.
Üleksit	$\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	Kırka, Bigadiç, Emet, Arjantin, Çin	Doğada çözünmüş bor ve mineraller (kolemit) içerisinde bulunabilir.	(Yiğitb aşıoğlu vd., 2004; Web 2, 2023)
Probertit	$\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Türkiye, ABD	Bor minerallerinin bulunduğu bölgelerde madenlerde görülebilir.	(Yiğitb aşıoğlu vd., 2004)
Kolemanit	$\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Emet, Bigadiç, Kestel, ABD, Kazakistan, Şili, Arjantin	Daha çok kurak iklime sahip bölgelerde tuz göllerinde bulunur.	(Yiğitb aşıoğlu vd., 2004; Web 3, 2023)
Pandermit	$\text{Pb}_7\text{O}_4(\text{OH})_2(\text{BO}_3)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Bigadiç, ABD	Jips ve kil yataklarında ve sıcak su kaynaklarının bulunduğu alanda aragonit ile bulunur.	(Yiğitb aşıoğlu vd., 2004; Web 4, 2023)
Hidroborasit	$\text{CaMgB}_6\text{O}_{11} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Emet, Kestel, Doğanlar, ABD	Genellikle bor yataklarında bulunur.	(Yiğitb aşıoğlu vd., 2004; Web 5, 2023)

2.1.3. Bor Rezervleri

Dünyadaki bor rezervleri birkaç bölgeye yoğunluklu olarak dağılmıştır. Türkiye, uluslararası pazara önemli katkı sağlayan rezervlere sahip olmasıyla dünya bor üretiminde merkez konumundadır. Türkiye'nin Eti Maden Bor İşletmeleri, geniş rezervlerini dünya talebinin önemli bir bölümünü karşılamak için kullanarak küresel bor üretiminde önemli bir rol oynamaktadır. Amerika Birleşik Devletleri, Rusya, Arjantin, Şili ve Çin'in de önemli miktarda bor yataklarına ev sahipliği yapması, bu kaynakların jeopolitik önemini daha da vurgulamaktadır (Web 6, 2022). Bu rezervlerin

erişilebilirliği ve kullanımı, küresel bor pazarı dinamiklerini etkileyen ve cam imalatından tarıma kadar çeşitli endüstrileri etkileyen kritik faktörlerdir. Bor rezervlerinin stratejik önemi yalnızca ekonomik açıdan değil, aynı zamanda borun dünya çapındaki çeşitli endüstriyel uygulamalardaki temel rolü nedeniyle jeopolitik manzarayı da şekillendirmektedir. Dünyadaki bor rezervlerinin dağılımı Şekil 2.1’de yer almaktadır (Web 7, 2023).



Şekil 2.1: Dünyada bor rezervlerinin dağılımı.

2.1.4. Türkiye’de Bor Madeninin Önemi

Dünyadaki bor rezervlerinin yaklaşık %73’ünün Türkiye’de yer alması, ülkeyi küresel pazarında önemli bir konuma taşımaktadır (Kuru ve Yarat, 2017). Türkiye, özellikle Eskişehir, Kütahya ve Balıkesir gibi bölgelerde yoğunlaşan, bol ve stratejik açıdan hayati öneme sahip bor yataklarına sahiptir. Türkiye’nin bor endüstrisindeki önemi, büyük ölçüde, bor çıkarımı ve işlenmesinde merkezi bir rol oynayan, devlete ait bir madencilik şirketi olan Eti Maden Bor İşletmeleri’nin faaliyetlerine bağlanmaktadır (Ay, 2006). Bu rezervler sadece ülke ekonomisine büyük katkı sağlamakla kalmayıp, aynı zamanda Türkiye’nin dünya çapında çeşitli endüstrilere önemli bir bor bileşiği tedarikçisi olması nedeniyle uluslararası öneme de sahiptir (Kuru ve Yarat, 2017).

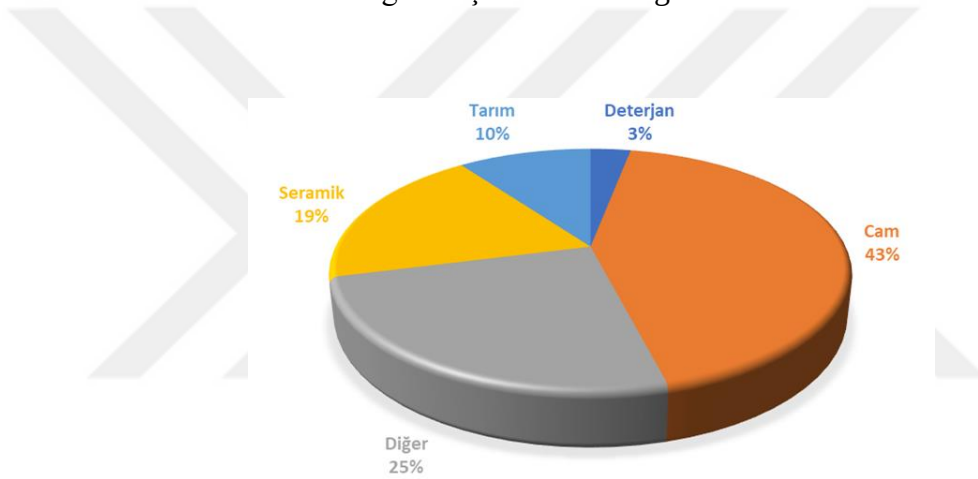
Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü’nün 2018 verilerine göre, Türkiye ekonomisine yüksek katkısı bulunan bor rezervlerinin ve mineral tiplerinin miktarları Tablo 2.2’de yer almaktadır.

Tablo 2.2: Türkiye bor rezervleri ve mineral tipleri (Web 8, 2018).

Bölge	Mineral Tipi	Toplam (Mton)
Kütahya-Emet	Kolemanit-Üleksit-Probertit	1807
Eskişehir-Kırka	Tinkal	818
Balıkesir-Bigadiç	Kolemanit-Üleksit	620,7
Bursa-Kestel	Kolemanit	5,2
	TOPLAM	3250,9

2.1.5. Bor Bileşenlerinin Kullanım Alanları ve Sanayideki Yeri

Bor endüstrideki geniş kullanım alanı dolayısıyla “Endüstrinin Tuzu” olarak bilinmektedir. Bor bileşenlerinin önemli kimyasal yapıları dolayısıyla 300’den fazla farklı endüstride geniş bir uygulama alanına sahiptir (Kim vd., 2023). Bu bileşenlerin endüstride kullanımının dağılımı Şekil 2.2’deki gibidir.



Şekil 2.2: Bor bileşenlerinin kullanım alanları (Web 9, 2020).

Bor bileşiklerinin bazı önemli uygulamaları ve endüstriyel kullanımları şunlardır:

- **Cam Sanayii:**
 - **Uygulama:** Bor bileşikleri, özellikle borosilikat cam, laboratuvar cam eşyaları, mutfak eşyaları ve ısıya dayanıklı cam ürünlerinin üretiminde kullanılmaktadır.
 - **Endüstriyel Kullanım:** Bor, borosilikat camda termal stabilite ve dayanıklılık sağlayan önemli bir bileşendir. Bu cam türü laboratuvarlara yönelik cam eşyaların, optik lenslerin ve ev eşyalarının imalatında yaygın olarak kullanılmaktadır (Web 10, 2023).

- **Yalıtım:**
 - **Uygulama:** Boratlar gibi bor bileşikleri yangın, ısı ve ses yalıtımı için kullanılır.
 - **Endüstriyel Kullanım:** Bor içeren alev geciktiriciler, malzemelerin yangına dayanıklılığını artırarak tekstil ve inşaat gibi sektörlerdeki çeşitli ürünlerin güvenliğine katkıda bulunur. Öte yandan performans merkezler ve müzik stüdyoları gibi ortamlarda ses yalıtımı için tercih edilir (Web 10, 2023).
- **Tarım:**
 - **Uygulama:** Bor bileşikleri, hücre bölünmesini, zar bütünlüğünü ve besin alımını etkileyerek bitki büyümesi için mikro besin maddeleri olarak görev yapar.
 - **Endüstriyel Kullanım:** Bor, tarımda bor bileşiklerini içeren gübreler yoluyla uygulanarak topraktaki bor eksikliklerini giderir ve sağlıklı bitki gelişimini destekler (Web 10, 2023).
- **Temizlik:**
 - **Uygulama:** Bor bileşikleri, özellikle boraks, deterjanlarda su yumuşatıcı görevi görür. Sert sudaki kalsiyum ve magnezyum iyonlarına bağlanarak temizleme işlemine müdahale etmelerini engellerler.
 - **Endüstriyel Kullanım:** Bor bileşikleri endüstriyel olarak deterjan formülasyonlarındaki enzimleri stabilize etmek için kullanılır. Bu, enzimlerin leke ve kirleri parçalama etkinliğini sağlayarak deterjanın genel temizleme performansını artırır (Web 10, 2023).
- **Seramik:**
 - **Uygulama:** Bor karbür ve bor nitrür dahil bor bileşikleri, sertlikleri ve yüksek sıcaklıklara dayanıklılıkları nedeniyle seramiklerde ve refrakterlerde kullanılır.
 - **Endüstriyel Kullanım:** Bu bileşikler, metalurji ve imalat gibi endüstrilerde kullanılan aşınmaya dayanıklı seramiklerin imalatına katkıda bulunur (Web 10, 2023).

- **Cam Elyaf:**

- **Uygulama:** Bor bileşikleri, özellikle bor oksit, fiberglas üretiminde mukavemetini ve dayanıklılığını arttırmak için uygulanır. Bor elyafları veya bor oksit katkı maddeleri, cam elyaf malzemelerin genel yapısal bütünlüğüne katkıda bulunur.
- **Endüstriyel Kullanım:** Bor bileşikleri endüstriyel olarak cam elyaf kompozitlerde takviye maddesi olarak kullanılır. Bor elyafları, cam elyaf matrisine dahil edildiğinde mekanik özelliklerini geliştirerek havacılık, otomotiv ve inşaat alanlarındaki yüksek performanslı uygulamalar için uygun hale getirir (Web 10, 2023).

- **Elektronik:**

- **Uygulama:** Bor nitrür gibi bor bileşikleri, elektronik endüstrisinde ısıya dayanıklı bir malzeme ve yarı iletkenlerde dielektrik olarak uygulama alanı bulur.
- **Endüstriyel Kullanım:** Bor nitrür elektronik cihazlarda, özellikle soğutucu malzeme olarak ve yalıtım filmlerinin üretiminde kullanılmaktadır (Web 10, 2023).

- **Sağlık:**

- **Uygulama:** Bor bileşikleri, benzersiz kimyasal özelliklerinden dolayı tıbbi görüntüleme ve kanser tedavisinde potansiyel uygulamalar için araştırılmaktadır.
- **Endüstriyel Kullanım:** Devam eden araştırmalar, bor nötron yakalama terapisi gibi bor bileşiklerinin kanser tedavisinde kullanımını ve bor içeren farmasötiklerin gelişimini araştırmaktadır (Web 10, 2023).

- **Metal Alaşımları:**

- **Uygulama:** Borürler gibi bor bileşikleri sert ve aşınmaya dayanıklı metal alaşımlarının üretiminde kullanılır.
- **Endüstriyel Kullanım:** Bor içeren alaşımlar kesici takımların, aşındırıcıların ve belirli havacılık bileşenlerinin imalatında uygulama alanı bulur. Demir ve hurda malzemelerin eritme işlemi sırasında meydana gelen tozları kompakt yapıya getirmeye katkıda bulunur ve bu maddelerin insan sağlığını tehdit etmesini önler (Web 10, 2023).

Bor bileşiklerinin çeşitli uygulamaları, bunların çeşitli endüstrilerdeki önemini vurgulayarak teknoloji, güvenlik ve tarımdaki ilerlemelere katkıda bulunur. Borun benzersiz özellikleri, onu yenilikçi malzeme ve ürünlerin geliştirilmesinde değerli bir unsur haline getirmektedir.

2.1.6. Borun İnsan ve Çevre Sağlığı Açısından Önemi

Bor hem insan sağlığı hem de çevre sağlığı açısından önem taşımaktadır. İnsan sağlığı açısından borun, uygun miktarlarda tüketildiğinde sağlık açısından çeşitli faydalara katkıda bulunabilen temel bir mikro besin maddesi olduğu düşünülmektedir. Araştırmalar borun kemik mineral yoğunluğunu potansiyel olarak artırarak ve kırıkta sağlığını destekleyerek kemik sağlığını olumlu yönde etkilediğini göstermektedir. Ek olarak borun hormonal dengeyle bağlantılı olduğu, hormon düzeylerini etkilediği ve hücre hasarla mücadele ederek genel sağlığı geliştiren antioksidan özellikler sergilediği bilinmektedir. Dünya Sağlık Örgütü sağlıklı bir birey için günde 1-13 mg bor dozunu güvenli ve yeterli olarak tanımlamıştır (Wolska ve Bryjak, 2013).

Çevresel açıdan bakıldığında bor, tarımda çok önemli bir rol oynuyor; bitkiler için temel besin maddesi görevi görmektedir ve toprak kalitesini artırmaktadır (Melnik vd., 2005). Bor içeren gübreler mahsullerin canlılığına katkıda bulunarak bitki gelişimini artırır. Ayrıca bor, su arıtma proseslerinde de uygulama alanı bularak kirleticilerin uzaklaştırılmasına ve suyun saflığının sağlanmasına yardımcı olur. Bor, doğal ekosistemlerde çeşitli biyokimyasal süreçlere katkıda bulunarak bitki ve hayvan yaşamını etkileyerek ekolojik dengenin korunmasına katkıda bulunur. Bor hemen hemen tüm tarım alanlarında kullanılabilir ancak sulama suyundaki konsantrasyonu ürün tipine ve toprak karakteristiğine bağlı olarak 0,3-4 mg B/L'yi geçmemelidir (Wolska ve Bryjak, 2013).

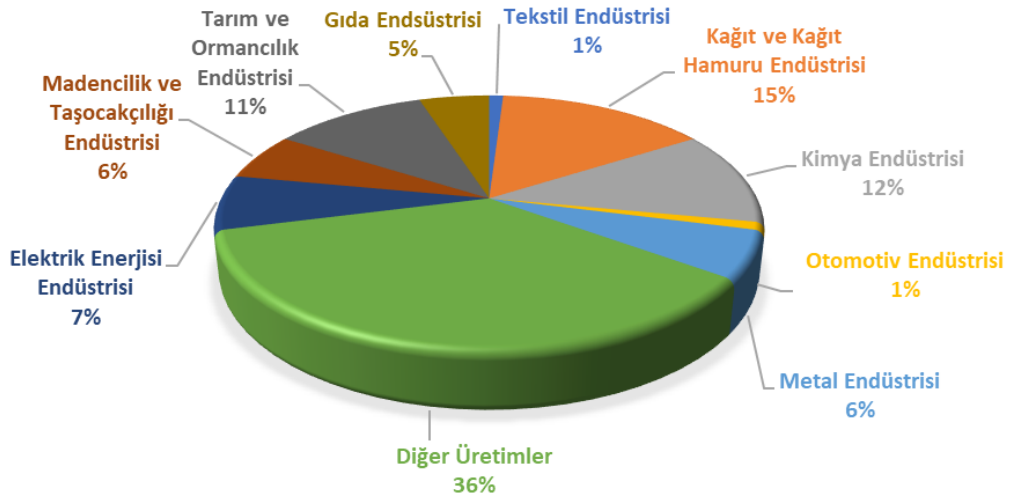
Borun potansiyel olumsuz çevresel etkileri önlemek için özellikle endüstriyel uygulamalarda ve atık bertarafında bor kullanımının dikkatli bir şekilde yönetilmesi zorunludur. Hem potansiyel faydaların hem de sorumlu yönetim ihtiyacının kabul edilmesi, borun olumlu yönlerinden yararlanılırken insan sağlığı ve çevre üzerindeki olumsuz sonuçların en aza indirilmesi açısından çok önemlidir.

2.2. Endüstriyel Atık Suların Artan Önemi

Endüstriyel atık sular, endüstriyel faaliyetler sonucu ürünün yanında meydana gelen, çoğu zaman çeşitli kimyasal ve biyolojik bileşenleri içeren su kütleleridir. Meydana gelen bu atık suların önemi, dünya nüfusu ve sanayileşmeye bağlı olarak ihtiyaç duyulan hammadde ve su ihtiyacının artmasıyla artmaktadır. Artan endüstriyel atık su, içeriğindeki yüksek kirletici yükü dolayısıyla canlı yaşam üzerinde potansiyel etkilere sebep olan önemli bir çevre sorunudur (Singh vd., 2023).

2.2.1. Endüstriyel Sektördeki Büyüme

Son yıllarda endüstriyel sektörlerdeki hızlı büyüme, tekstil, gıda, metalurji, enerji ve kimya gibi çeşitli endüstrilerde artan üretim kapasiteleriyle birlikte endüstriyel atık suların miktarını önemli ölçüde artırmıştır. Özellikle gelişmiş ülkelerde sanayileşmenin yoğun olması, birçok farklı endüstriden farklı karakterizasyonlarda atık su oluşumuna sebep olmaktadır. Örneğin Şekil 2.3, Avrupa'daki endüstrilerin atık su üretiminin sektörel dağılımını göstermektedir.



Şekil 2.3: AB'de atık su üretiminin sanayi sektörlerine göre dağılımı (Procházková vd., 2023).

Atık su üretimi yüksek olan sektörlerden olan kimya sektörü, üretim süreçlerinde yaygın olarak kullanılan çeşitli kimyasal maddelerle atık sularını zenginleştirir. Bu kimyasal atıklar, toksinler ve ağır metaller içerebilir, bu da su kaynaklarını kirletme

potansiyelini artırır. Gıda sektörü, atık suları, organik ve inorganik maddelerin yanı sıra organik yükleri içerir, bu da atık su arıtma sistemlerini karmaşıklıştırabilir. Tekstil ve metalurji sektörleri ise atık sularında boyar maddeler, ağır metaller ve diğer endüstriyel atıkları içerebilir (Singh vd., 2023). Endüstrilerin büyüme eğilimi, endüstriyel atık suların karmaşıklığını ve miktarını artırarak, etkili atık su yönetimi stratejilerinin geliştirilmesini zorunlu kılmaktadır. Bu bağlamda, endüstriyel atık suların bu sektörlerdeki büyümeyle olan etkileşimini anlamak, sürdürülebilir çözümler geliştirmek açısından kritik bir öneme sahiptir.

2.2.2. Su Kaynaklarına Yapılan Baskı

Su, endüstriyel operasyonlar için önemli bir kaynaktır ve kullanılabilirliği, kalitesi ve güvenilirliğinin ticari operasyonlar ve karlılık üzerinde önemli etkileri olabilmektedir (Li vd., 2019). Endüstrilerde su kullanımının yönetilmesindeki en önemli zorluklardan biri atık suyun bertarafıdır (Singh vd., 2023). Endüstriyel atıkların su kütlelerine boşaltılması kirliliğe neden olabilir ve bu da ciddi çevre ve sağlık sonuçlarına yol açıp aynı zamanda su kaynakları üzerinde baskıya sebep olmaktadır (Tong vd., 2022). Üretim sonucu meydana gelen endüstriyel atık suların su kaynaklarına doğrudan deşarj edilmesi veya çevresel olarak etkilenen alanlara sızması, su kaynakları üzerinde tehdit oluşturur. Bu durum, su kıtlığı sorunlarını derinleştirerek çevresel dengesizliklere ve su kaynaklarının kirlenmesine yol açar (Özyurt vd., 2019). Dolayısıyla, endüstriyel atık suların etkili bir şekilde arıtılması ve geri kazanılması, su kaynaklarının sürdürülebilirliği açısından hayati bir öneme sahiptir.

2.2.3. Endüstriyel Atık Sularda Bor

Bor madenciliği ve işletme faaliyetleri arttıkça yüksek miktarlarda bor içeren atıklar oluşmakta ve buna bağlı olarak atıkların çevreye deşarjı nedeniyle kirlilik sorunları ortaya çıkmaktadır. Tipik borik asit üretim atıksuyu yaklaşık 3.000-6.000 mg/L bor (veya H_3BO_3 olarak 18.000-36.000 mg/L) içerir (Öcal vd., 2024). Ayrıca, jeotermal sular (volkanik kaynaklar) gibi aktif bor giriş yolları ve bor içeren minerallerin ayrışması, Anadolu yarımadasındaki nehirler ve akarsulardaki bor kirliliğine önemli ölçüde katkıda bulunmaktadır (Omwene vd., 2018). Literatürde yer alan bir çalışmaya göre, Bandırma Eti Maden İşletmesi bor ve asit tesisinde meydana gelen bor içeren atık suyun atık karakterizasyonu Tablo 2.3'te verilmiştir (Bilgin Simsek vd., 2014).

Tablo 2.3: Bandırma Eti Maden İşletmesi atık karakterizasyonu.

Parametre	Değer	Birim
Sıcaklık	18	°C
pH	8,6	-
Bor	4555	mg/L
Sülfat	5825	mg/L
Demir	0,008	mg/L
KOİ	67	mg/L
Toplam Katı Madde	30506	mg/L

Atık bor madeninin çevreye ve ekosisteme verdiği zarar, madencilik faaliyetlerinin getirdiği çeşitli olumsuz etkilerle ortaya çıkmaktadır. Bor madenlerinin işlenmesi sırasında oluşan atıklar genellikle çeşitli kimyasal maddeler içermekte ve bu maddeler su kaynaklarına sızarak sucul ekosistemlerde ciddi kirliliğe neden olabilmektedir. Bu atıksular içerdikleri ağır metaller ve zararlı bileşenlerle sudaki organizmalar üzerinde toksik etki yaparak sudaki yaşamın dengesini bozmaktadır (Bilgin Simsek vd., 2014; Yagmur Goren vd., 2022). Ayrıca madencilik sürecinden kaynaklanan büyük çukurlar ve molozlar yerel ekosistemleri tahrip edip ve doğal yaşam alanlarının yok olmasına yol açmaktadır. Atık bor madeni sularının tarım alanlarına veya diğer su kaynaklarına karışması toprak kirliliği ve bitki örtüsü üzerinde olumsuz etkilere neden olmaktadır (Wolska ve Bryjak, 2013). Madenin işlenmesi ve taşınması sırasında oluşan toz ve gazlar da hava kalitesini olumsuz etkileyerek ortamdaki canlıların solunum sistemlerine zarar vermektedir (Hou vd., 2023).

Atık bor madenciliği faaliyetlerinin çevresel etkilerini azaltmak için sıkı çevre yönetimi önlemleri alınmalı ve sürdürülebilir madencilik uygulamaları benimsenmelidir. Bor madeninin çeşitli proseslerde kullanılması sonrasında endüstriyel faaliyetler sonucu oluşan atıklardaki değerli bor bileşenlerinin geri kazanılması hem ekosistemin sürdürülebilirliği hem de daha temiz üretim açısından oldukça önemli bir noktadır.

2.3. Bor Giderim Metotları

1993 yılında Avrupa Birliği borun çevreye ve insan sağlığına verdiği riskin belirlenmesine yönelik ilk çalışmaları başlatmıştır. Aynı yıl Dünya Sağlık Örgütü (WHO) bu element için içme suyu standardını 0,3 mg/L olarak belirlemiştir. Ancak o

dönemde bu düzeyde bor içeriğine ulaşılmasını sağlayacak bir teknoloji olmamasından dolayı WHO 1998 yılında bor standardı değerini 0,5 mg/L'ye çıkarmıştır (Kabay vd., 2006; Wyness vd., 2003).

İçme suyundaki, sulama suyundaki ve atık sulardaki bor içeriği dünya çapında ayarlanmıştır. Ancak önerilen bor düzeyi farklı ülke ve bölgelere göre değişmektedir. Hilal ve ark. dünyadaki birçok bölge için içme suyundaki maksimum bor konsantrasyonlarını özetlemiştir. İngiltere'nin de aralarında bulunduğu Avrupa Birliği'nde, Güney Kore ve Japonya'da içme suyundaki maksimum bor konsantrasyonu 1,0 mg/L seviyesinde tutulmaktadır (Hilal vd., 2011). ABD'nin federal düzenlemeleri yoktur ve izin verilen seviye eyalete bağlıdır (Örneğin, Minnesota Eyaleti 0,6 mg/L, Florida Eyaleti 0,63 mg/L, Kaliforniya Eyaleti 1,0 mg/L). Yeni Zelanda'da değer 1,4 mg/L'dir. İsrail'de maksimum bor konsantrasyonu 1,5 mg/L'dir. Kanada (5 mg/L) ve Avustralya (4 mg/L), WHO kılavuzunun üzerinde maksimum bor konsantrasyonunu belirlemiştir. Kılavuzlara uyan ülke yalnızca Suudi Arabistan'dır (0,5 mg/L). Türkiye'de ise İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelik'e göre içme sularında izin verilen maksimum bor konsantrasyonu 1 mg/L'dir (Bilici Başkan ve Atalay, 2014). Kim ve ark. yaptığı çalışmada, konsantre tuzlu sulardan, deniz suyundan ve atık sulardan bor giderme yöntemleri ve bu yöntemlerin avantaj ve dezavantajlarını özetlemiş ve bu yöntemler Tablo 2.4'te verilmiştir (Kim vd., 2023).

Tablo 2.4: Sulardan bor giderim teknolojileri.

Teknoloji	Uygulanan Atık Su Türü	Giderim Verimi (%)	Avantaj	Dezavantaj	Ref.
Kimyasal Çöktürme	Atık Su	92-95	Sertlik giderme Düşük başlangıç maliyeti Yüksek bor seviyelerine uygulanabilirlik	Büyük hacimli çamur Atık suyun yüksek pH'ı Düşük bor konsantrasyonları için verimsiz Rejenerasyonun yüksek maliyeti	(Irawan vd., 2011; Nasef vd., 2014)
Ters Osmoz	Desalinasyon	40-99	Esnek çalışılabilirlik Yüksek pH'ta iyi giderim	Tıkanma nedeniyle kısa membran ömrü riski Düşük enerji verimliliği	(Ban vd., 2019; Güler vd., 2015)

Tablo 2.4: Devam.

Teknoloji	Uygulanan Atık Su Türü	Giderim Verimi (%)	Avantaj	Dezavantaj	Ref.
İleri Osmoz	Desalinasyon Atık Su	60-85	Düşük enerji tüketimi Basitlik	Saf su üretimi için ek arıtma adımları ve enerji girişi	(Darwish vd., 2020; Tang vd., 2017)
Adsorpsiyon	Desalinasyon	65-95	Basit süreç Düşük pH'ta etkili bor giderimi	Zayıf kimyasal ve termal stabilite Sınırlı yüzey alanı Yüksek fiyat	(Ban vd., 2019)
İyon Değişimi	Desalinasyon	80-87	Basit operasyon Kısa temas süresi Bor için seçicilik	Düşük tuz konsantrasyonu Reçine ve rejenerasyon için yüksek maliyet	(Ban vd., 2019; Nasef vd., 2014)
Elektrodiyaliz	Endüstriyel Atık Su Desalinasyon	40-90	Yüksek giderim verimliliği Geniş pH aralığı	Büyük miktarda Cl ⁻ Yüksek fiyat Yüksek enerji tüketimi	(Ban vd., 2019; Nasef vd., 2014)
Donnan Diyaliz	-	-	Basit ve ekonomik enerji tasarrufu süreci Harici akım kaynağı yok	Yavaş kinetik	(Akretch e ve Ne Kerdjoud j, 2000)
Elektro Koagülasyon	Atık Su Jeotermal Su	<95	Hızlı Yüksek temizleme verimliliği	Yüksek enerji tüketimi	(Nasef vd., 2014; Shocron vd., 2023)
Solvent Ekstraksiyonu	Konsantre Tuzlu Su	99,9	Yüksek temizleme verimliliği	-	(Guo vd., 2020)
Hibrit Prosesler	Jeotermal Su	90-92	Toz reçine formunun kullanım imkanı Az miktarda adsorbent	Yüksek fiyat	(Kabay vd., 2013)

2.4. Bor Geri Kazanım Metotları

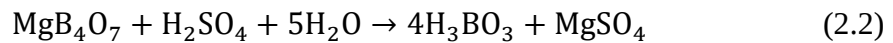
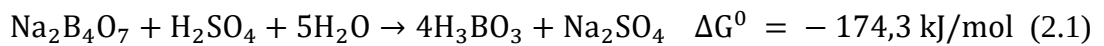
Bor geri kazanım yöntemleri kaynak verimliliğinde ve atıkların azaltılmasında önemli bir rol oynamaktadır. Bor ve bor bileşiklerinin geri kazanılması için, her biri çözeltinin konsantrasyonuna ve geri kazanılan borik asidin istenen saflığına bağlı olarak benzersiz avantajlar sunan çeşitli teknikler kullanılır (Wolska ve Bryjak, 2013).

2.4.1. Kimyasal Çöktürme

Borun çöktürme yoluyla geri kazanılması, kimyasal prensiplere dayanan metodolojik bir yaklaşım oluşturur. Burada amaç, çözünmeyen bor bileşiklerinin oluşturulması yoluyla bor iyonlarının çözüldüğüden ayrılmasıdır. Bu yöntem yalnızca çözüldüğüdeki B_2O_3 konsantrasyonu %0,3'ün üzerinde olduğunda uygulanabilir. Kalsiyum hidroksit veya kalsiyum klorür gibi uygun bir çöktürücü maddenin seçimi çok önemlidir, çünkü bu durum borun az çözünen bileşikler formunda çökelmesine yol açan reaksiyonlara neden olur. Çözüldüğünün pH'ı kritik bir rol üstlenir ve verimli bor çöktürme koşullarını optimize etmek için titiz bir ayarlama gerektirir. Karıştırma koşulları altında çöktürücü maddenin kontrollü eklenmesi, bor içeren çöktürmelerin kademeli olarak oluşmasını kolaylaştırır. Çöktürme reaksiyonlarının pH dalgalanmalarına duyarlılığı göz önüne alındığında, bu süreç boyunca sürekli pH izleme ve ayarlama zorunludur. Çöktürmenin ardından, katı fazın sıvıdan ayrılması çöktürme, santrifüjleme veya filtreleme yoluyla sağlanır ve ardından yabancı maddeleri ortadan kaldırmak için iyice yıkama yapılır. Çözüldüğünün kurutulması, konsantre bir bor ürünü verir; daha yüksek saflık bir ön koşul ise, yeniden çözündürme veya kristalleştirme gibi isteğe bağlı adımlar, daha yüksek saflık elde etmek için kullanılır. Geri kazanılan bor, özel gerekliliklere bağlı olarak sonraki işlemlerde veya uygulamalarda kullanım alanı bulabilir. Çöktürücü maddeye göre çöktürme yöntemi asidik veya alkali olarak sınıflandırılabilir (Kim vd., 2023).

2.4.2. Asidik Çöktürme

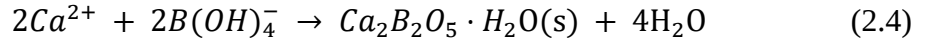
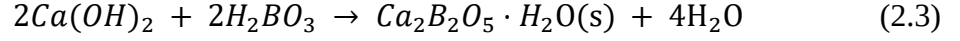
Bor, tuzlu göl suyunda esas olarak sodyum tetraborat ($Na_2B_4O_7$) ve magnezyum tetraborat (MgB_4O_7) formunda bulunur. Bor bileşikleri sülfürik asitle şu şekilde reaksiyona girer (Kim vd., 2023):



Kim ve ark. tarafından yapılan bir çalışmada, ekstrakt edilen ham borik asit, saflığı yalnızca %19,2 olduğundan ve magnezyum ve lityum gibi kirletici maddeler içerdiğinden ek saflaştırma gerektirmiştir. Borik asidin iki kez yeniden kristalleştirilmesiyle %93,5 geri kazanım verimiyle %99'dan yüksek saflıkta borik asit elde edilmiştir (Kim vd., 2023).

2.4.3. Alkali Çöktürme

Alkali koşullar altında sulu çözeltideki boratlar, magnezyum hidroksit ve kalsiyum hidroksit gibi bazik reaktiflerle reaksiyona girerek düşük çözünürlüğe sahip boratlar üretir. $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ oluşturmak için çökeltme ajanı olarak kalsiyum hidroksit kullanılarak bor gideriminin daha etkili bir yöntem olduğu kabul edilmiştir. Boratlar ve kalsiyum hidroksit sulu çözeltide aşağıdaki gibi reaksiyona girer (Kim vd., 2023):



Itakura ve ark.'nın yaptığı çalışmaya göre, borun sulu çözelti-lerden geri dönüştürülebilir bir çökelti olarak geri kazanılması için yeni bir hidrotermal arıtma tekniği geliştirilmiştir. Çöktürücü olarak kalsiyum hidroksitin ve stabilizatör olarak fosforik asidin kullanıldığı hidrotermal işlem, sulu ortamdaki boru etkili bir şekilde kalsiyum borata ($\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$) dönüştürmüştür. Optimum hidrotermal durumda, 500 mg/L atık sudan borun %99'undan fazlası geri kazanılmıştır (Itakura vd., 2005; Kim vd., 2023).

2.4.4. Adsorpsiyon

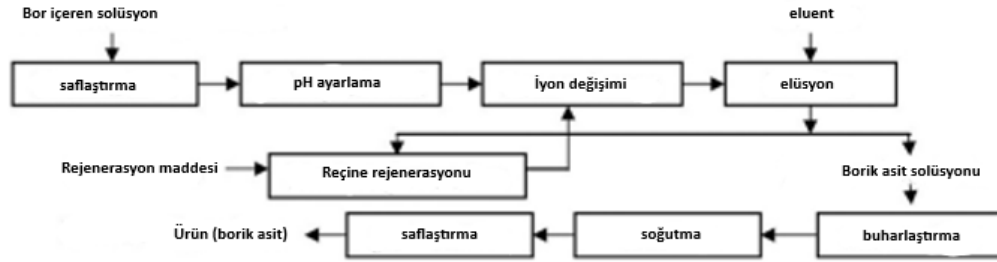
Adsorpsiyon, yüksek adsorpsiyon kapasitesi, kolay kullanımı ve düşük maliyeti nedeniyle en yaygın giderim ve geri kazanım yöntemlerinden biridir. Kalsiyum aljinat ($(\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{CaO}_{12})_n$, $\text{pH} > 9$ 'da sulu çözelti-lerden borun geri kazanılmasında etkili bir adsorbandır. Özellikle endüstriyel uygulamalara yönelik iyi bir adsorbendin geri dönüştürülebilir olması gerekir. Pek çok araştırmacı bor giderimi için adsorban üzerinde çalışmıştır, ne yazık ki adsorbanların geri dönüşümü için çok az çalışma bulunmaktadır (Kim vd., 2023).

Adsorpsiyon tekniği, yüksek pH seçiciliği, adsorbanların fiziksel bütünlüğünün zayıf olması, adsorpsiyon kapasitesinin düşük olması, ön arıtma gerekliliği ve her rejenerasyondan sonra adsorpsiyon kapasitesinin azalması gibi bazı dezavantajlara sahiptir. Adsorpsiyon yönteminin bazı eksiklikleri olmasına rağmen uçucu kül, kil, biyosorbentler, bazı inorganik malzemeler ve atıklar gibi doğal malzemelerin adsorban olarak kullanılması ileriye dönük görünmektedir (Kim vd., 2023).

Zelmanov ve Semiat (2014), Fe (III) oksit/hidroksit nanoparçacıklarını (NanoFe) emdirilmiş granüler aktif karbon ile sentezleyerek sulu çözeltilerden borun uzaklaştırılması için adsorbanlar üretmiş ve bu iki yeniden kullanılabilir adsorbanlar ile yaklaşık %95-98 geri kazanım verimi elde edilmiştir (Zelmanov ve Semiat, 2014).

2.4.5. İyon Değişimi

İyon değiştirme yöntemi, düşük bor konsantrasyonlu çözeltiler için etkilidir ve daha az geri kazanım sonu kirliliği oluşturur. Diğer yöntemlerden elde edilen ürünlere göre daha kaliteli ürünler elde etmek için kullanılabilir. Ancak bor geri kazanımı yapılacak atık sudaki katı ve yağların giderilmesi için ön arıtım gerekmektedir. İyon değiştirici reçinelerin kullanım sonrası rejenerasyonu gerekmektedir. İyon değiştirme yöntemiyle bor geri kazanımının akış şeması Şekil 2.4'te gösterilmektedir.



Şekil 2.4: İyon değişimi metodu ile bor geri kazanımı proses şeması (Kim vd., 2023).

Genel olarak borun ekstraksiyonunda kullanılan başlıca iki tür reçine vardır; bunlardan biri fonksiyonel polihidroksi gruplarına sahip şelatlayıcı reçineler, diğeri ise anyon değiştirici reçinelerdir.

Kabay ve ark. tarafından yapılan çalışmada, bir jeotermal tesisin atık sularından bor geri kazanımını laboratuvar ve saha ölçeğinde incelenmiştir. Atık sulardan bor geri kazanımı N-glukamin tipi şelatlayıcı reçineler (Diaion CRB 02) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Reçineden bor elüsyonu %5 H₂SO₄ çözeltisi ile, reçinenin rejenerasyonu ise %4 NaOH çözeltisi ile gerçekleştirilmiştir. Boru sülfürik asit çözeltilerinden ayırmak için zayıf bir bazik iyon değiştirme reçinesi (Diaion WA 30) kullanılmıştı. Yapılan çalışmalar sonucunda %99,9-100 verim ile bor geri kazanımı sağlanmıştır (Kabay vd., 2004).

2.4.6. Membran Prosesleri

Bor geri kazanımında membran teknolojilerinin kullanılması, borun sulu çözeltilerden ayrılması için ayırt edici ve kaynak açısından verimli bir yaklaşım sunmaktadır. Çeşitli membran prosesleri arasında ters osmoz (RO), basınç uygulamasının su moleküllerinin yarı geçirgen bir membrandan seçici geçişini kolaylaştırdığı ve konsantre bor ve diğer çözünen maddeleri geride bıraktığı bir prostestir. Bor iyonlarının membranda reddedilme verimi, membranın ayırt edici özelliklerine ve spesifik operasyonel parametrelere bağlıdır. Seçicilikte ters ozmoz ve ultrafiltrasyon arasında konumlanan nanofiltrasyon (NF), bor geri kazanımı için etkili bir araç olarak karşımıza çıkmaktadır. İki değerlikli ve çok değerlikli iyonları ayırma yeteneği, NF'yi bu amaç için uygun kılar. Ek olarak, bir elektrik alanının etkisi altındaki iyon seçici membranlara dayanan Elektrodializ (ED), seçici bor giderimi için kullanılabilir. Bor seçici membranların veya iyon değişim membranlarının elektrodialize entegrasyonu, ayırma işleminin verimliliğini artırır. Membran çalışmalarıyla bor geri kazanımı verimlerinin %98'e kadar ulaştığı çalışmalar literatürde yer almaktadır (Kim vd., 2023; Koseoglu vd., 2008).

Bor geri kazanımı arayışındaki kritik hususlar, membran malzemesi özelliklerini, gözenek boyutunu, basınç ve sıcaklık gibi operasyonel parametreleri ve besleme çözeltisinin kimyasal bileşimini kapsar. Belirli bir uygulama bağlamında bor geri kazanımı için en uygun ve uygun maliyetli membran prosesini tanımlamak için pilot çalışmalar ve optimizasyon prosedürleri zorunludur (Kim vd., 2023; Koseoglu vd., 2008).

Uygulamaları hakkında detaylı bilgi verilen ve literatürde daha sık karşılaşılan bor geri kazanım metotları dışında başka metotlar da vardır. Bunlar solvent ekstraksiyonu, seyreltme, fraksiyonel kristalizasyon ve elektrokoagülasyon gibi metotlardır. Belirli bir borik asit geri kazanım yönteminin seçimi, çözelti konsantrasyonu, istenen saflık seviyeleri ve belirli endüstriyel bağlamda ekonomik fizibilite gibi faktörlere bağlıdır. Her yöntem, yaklaşımın belirli uygulama gereksinimlerini karşılayacak şekilde uyarlanmasının önemini vurgulayan farklı avantajlar ve hususlar sunar (Kim vd., 2023).

2.5. Kromatografik Metotları

Kromatografi, niteliksel ve nicel analiz için bir karışımı oluşturan bileşenlerin izolasyonunu, ayrılmasını ve saflaştırılmasını sağlayan fiziksel bir tekniktir (Coskun, 2016; Coskun ve Öztöpez, 2019). Bu teknik ilk kez 1872-1919 yılları arasında yaşayan Rus bitki bilimci Tswett tarafından tanımlanmıştır. Tswett bu tekniği ilk olarak renkli bitkilerin pigmentlerini ayırmak için geliştirmiştir. Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği kromatografinin tanımını şu şekilde yapmıştır; "Kromatografi, öncelikle bir numunenin bileşenlerinin ayrılması için kullanılan, bileşenlerin biri sabit, diğeri hareket eden iki faz arasında dağıtıldığı bir yöntemdir. Sabit faz, bir katı, katı üzerinde desteklenen bir sıvı veya jel olabilir. Sabit faz bir sütun içinde paketlenir, bir tabaka halinde yayılabilir veya bir film halinde dağıtılabilir. Hareketli faz gaz veya sıvı olabilir." (Robards vd., 2004). Tswett tarafından geliştirilen bu yöntem başlangıçta renkli maddelerin pigmentlerini ayırmak için kullanılmış olsa da daha sonra renksiz maddelerin ayrılmasında da kullanılabileceğini bildirmiştir (Robards vd., 2004).

Genel olarak kromatografi, molekül içeren bir akışkanın katı bir yüzeyden, gözenekli yataktan veya bir katmandan geçmesi prensibine dayanır (Wilson, 1966). Akışkan bu yüzeylerle temas halinde hareket ederken, akışkanın içindeki moleküller kendilerine özgü özellikleri sayesinde birbirlerinden ayrılırlar. Bu ayırma işlemini etkileyen faktörler molekül ağırlıkları, afinite, hidrofobiklik, adsorpsiyon (sıvı-katı) ve bölünme (sıvı-katı) arasındaki farktır. Moleküllerin bu farklılıkları sayesinde bazı moleküller sıvıyla birlikte daha hızlı hareket ederken bazıları daha uzun süre durağan fazda kalırlar (Coskun, 2016). Bu durumda kromatografik tekniklere dayalı üç farklı bileşen şu şekilde özetlenebilir;

- Sabit Faz: Bir katı faz tarafından adsorbe edilen katı veya sıvı bir katmandan oluşur.
- Mobil Faz: Gaz veya sıvı olabilen bir akışkandır.
- Ayrılmış moleküller (Coskun, 2016)

Kromatografide molekül taşıyıcısı olarak kullanılan hareketli faz gaz ise gaz kromatografisi (GC), sıvı ise sıvı kromatografisi (LC) olarak adlandırılır (Coskun, 2016). Sıvı kromatografisinde, sıvı içerisindeki moleküller temas halinde oldukları katı yüzeye tamamen inert ise moleküller bulundukları sıvı ile aynı hızda hareket ederler ve moleküller arasında herhangi bir ayrılma meydana gelmez. Ancak

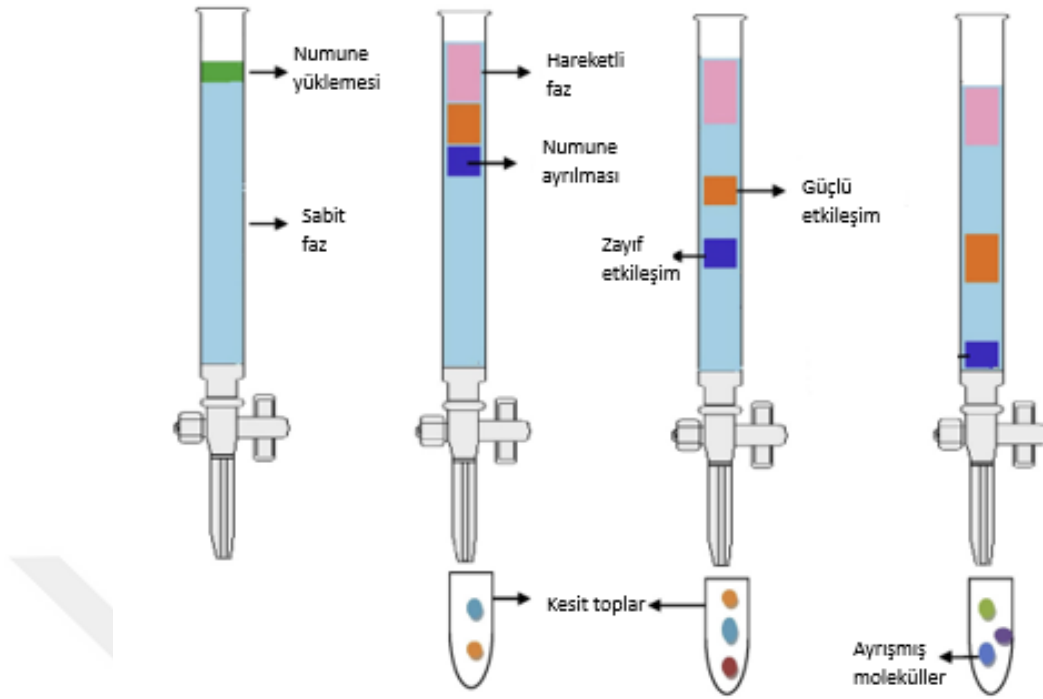
moleküller ile sabit faz arasında adsorpsiyon veya kimyasal bağlanma gibi herhangi bir etkileşim meydana gelirse moleküllerin hızı yavaşlar ve gecikme meydana gelir. Bu olay sayesinde moleküller arasında ayrılma meydana gelir. Aynı durumlar gaz kromatografisi için de geçerlidir. Gaz kromatografisinde taşıyıcı gaz hidrojen, helyum, nitrojen veya argon olabilir (Wilson, 1966).

Molekülleri birbirinden ayırmak için farklı kromatografik yöntemler geliştirilmiştir. Bu yöntemler;

- Kolon kromatografisi
- İyon değiştirme kromatografisi
- Yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC)
- Jel geçirgenliği (moleküler elek) kromatografisi
- Afinite kromatografisi
- Hidrofobik etkileşim kromatografisi
- İnce tabaka kromatografisi
- Kağıt kromatografisi
- Gaz kromatografisi (Coskun, 2016)

2.5.1. Kolon Kromatografisi

Bir sıvıdaki moleküller net yük, şekil, boyut ve bağlanma kapasitesi gibi farklı karakteristik özelliklere sahiptir. Moleküllerin bu özellikleri kromatografik yöntemlerle birbirlerinden ayrılmalarına olanak tanır ve böylece saflaştırma sağlanır. Saflaştırmayı sağlayan kromatografik yöntemler arasında en yaygın kullanılanı kolon kromatografisidir. Bir kolon içerisine sabit fazı oluşturacak katı bir malzeme (adsorban) doldurulur. Daha sonra mobil faz adı verilen taşıyıcı çözelti kolonun üst kısmından geçirilir ve kolondan aşağı süzülür. Daha sonra taşıyıcı akışkanda (mobil faz) ayrıştırılacak numune kolona verilir. Numunenin ayrılmasının ardından kolona tekrar mobil faz uygulanır. Numuneler zamana ve hacme bağlı olarak kolonun alt kısmından toplanır. Böylece numunedeki bileşenler adsorpsiyon kapasitelerine bağlı olarak kolondan farklı zaman aralıklarında ayrılırlar (Coskun, 2016; Robards vd., 2004). Bu yöntemin özet Şekil 2.5'te verilmiştir.

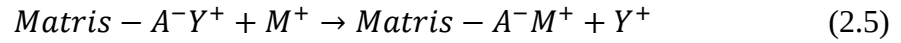


Şekil 2.5: Kolon kromatografisi (Srivastava vd., 2020).

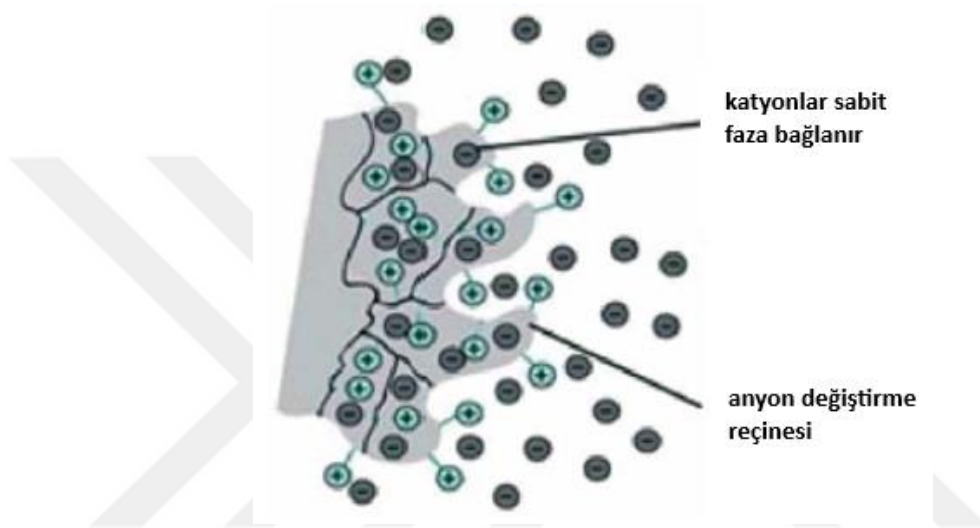
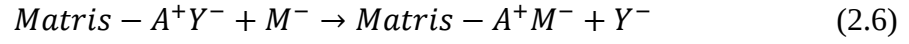
2.5.2. İyon Değişimi Kromatografisi

İyon değiştirme kromatografisi, hareketli fazdaki yüklü moleküller ile katı sabit faz arasındaki elektrostatik etkileşime dayanmaktadır (Coskun, 2016). Sabit faz, yüzeyi negatif veya pozitif yüklü fonksiyonel grupları (A) taşıyan bir matristir. Matrisin her bir kısmı zıt yüklü karşı iyonları (Y) içerir. Hareketli fazdaki iyonlar (M), sabit fazın karşı iyonlarıyla zıt yüklere sahiptir. İyon değiştirme yöntemiyle ayırmanın gerçekleştirilebilmesi için, sabit faz matrisinin hareketli faz iyonlarına afinitesinin olması gerekir. Reçine üzerindeki iyonlar reçine tarafından çok güçlü tutulursa iyon değişimi sağlanamaz. Matris negatif fonksiyonel gruplar içeriyorsa buna katyon değiştirici denir ve üzerinde bulunan katyonları mobil fazdaki katyonlarla değiştirebilir. Matris pozitif fonksiyonel gruplar içeriyorsa buna anyon değiştirici denir ve üzerindeki anyonları mobil fazdaki anyonlarla değiştirebilir (Robards vd., 2004). İyon değişim kromatografisi Şekil 2.6'daki gibidir. Bu iyon değişimleri aşağıdaki denklemle ifade edilir;

Kasyon Değiştirici



Anyon Değiştirici



şekil 2.6: İyon değiştirme kromatografisi (Coskun, 2016).

İyon değiştirme kromatografisinde kullanılan anyonik ve katyonik reçinelerin fonksiyonel grupları farklılık gösterebilir. Reçinelerin fonksiyonel grupları Tablo2.5'te verilmiştir.

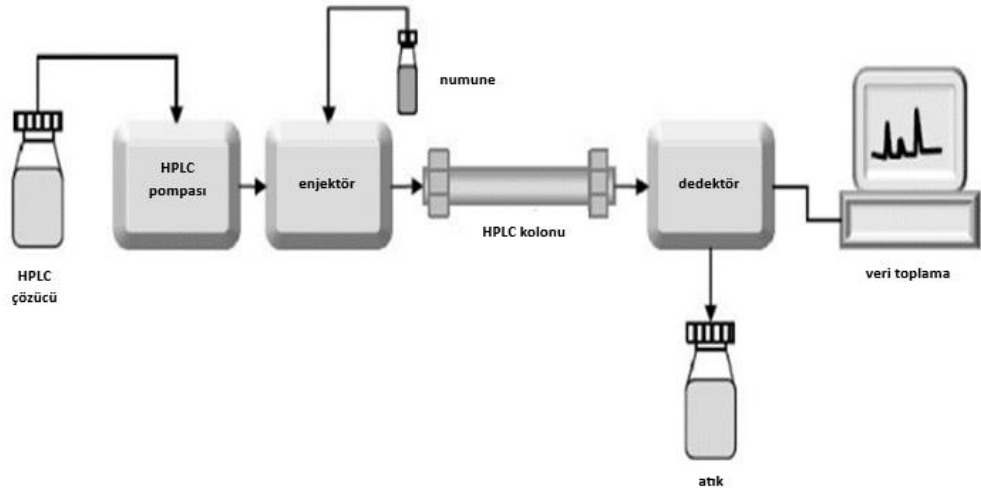
Tablo 2.5: İyon değiştirme reçinesi fonksiyonel grupları (Web 11, 2012).

	Kasyon Değiştirici Reęineler	Anyon Değiştirici Reęineler
Kuvvetli	$-\text{SO}_3^- \text{H}^+$	$-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3 \text{Cl}^-$
	$-\text{COO}^- \text{H}^+$	$-\text{N}^+(\text{CH}_3)_2 \text{CH}_2\text{OH} \text{Cl}^-$
	$-\text{CH}_2\text{SO}_3^- \text{H}^+$	$-\text{NR}_2\text{H} \text{Cl}^-$
	$-\text{O}^- \text{H}^+$	$-\text{NRH}_2 \text{Cl}^-$
Zayıf	$-\text{HPO}_2^- \text{H}^+$	$-\text{N}^+\text{H}_3 \text{Cl}^-$

2.5.3. Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi (HPLC)

Yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) tekniği, birçok molekülün yapısal analizi, fonksiyonel analizi ve saflaştırılmasında kullanılan hızlı ve yüksek performanslı bir tekniktir. Kolon kromatografisinde olduğu gibi bu teknik de adsorpsiyona dayanmaktadır. Sıvı fazdaki analitler pompa yardımıyla HPLC kolonuna aktarılır. Kolonun içi katı adsorban malzeme ile doldurulur. Bu sayede kolona ulaşan analitler kolonla farklı şekillerde etkileşime girer ve kolondan dedektöre farklı zamanlarda geçer. Sonuç olarak analitler kromatografik olarak ayrılır (Coskun, 2016).

HPLC kolonuna beslenen mobil faz, yüksek akış hızı (0,1-5 cm/sn) ve 10-400 atm basınç altında HPLC kolonundan geçirilir. HPLC tekniği ile ayrılacak parçacıkların boyutunun küçük olması ve kolondan geçirilecek solvente uygulanan yüksek basınç, HPLC tekniğinin ayırma gücünü arttırmakta ve bu sayede analiz kısa sürede tamamlanmaktadır. HPLC cihazının parçaları aşağıdaki gibidir; solvent tankı, kolon, yüksek basınç pompası, kaydedici ve dedektör. Bu teknik bilgisayarlı bir sistem tarafından kontrol edilir (Coskun, 2016). Sistemin parçaları Şekil 2.7'de gösterildiği gibidir.



Şekil 2.7 Yüksek performanslı sıvı kromatografisi (Czaplicki, 2013).

2.5.4. Afinite Kromatografisi

Afinite kromatografisi tekniği spesifik proteinlerin, hormonların, antikorların, enzimlerin ve nükleik asitlerin saflaştırılmasında kullanılır (Coskun, 2016). Ligandlar proteinlerle kompleks oluşturabilen yapılardır. Bu kompleks kolonun içindeki dolgu malzemesine bağlanır ve kolon tarafından tutulurken serbest proteinler kolondan ayrılır. Daha sonra kolon içindeki katı yüzeye bağlanan proteinin iyonik kuvveti, kolon içi pH değıştirilerek veya kolon içersine tuz çözeltisi ilave edilerek değıştirilir ve böylece bağlanan protein de kolondan ayrılır. Bu şekilde kromatografik ayırma gerçekteşir (Coskun, 2016; Robards vd., 2004). Bu yöntem Şekil 2.8'de gösterilmektedir.



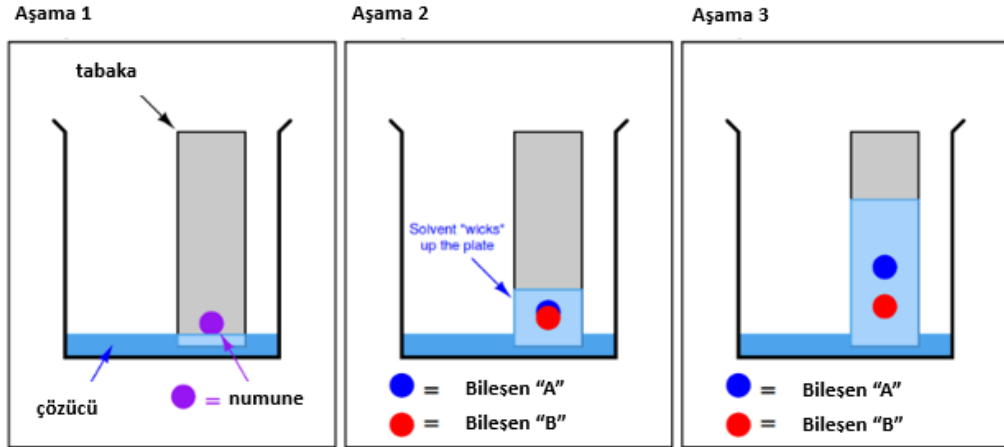
Şekil 2.8: Afinite kromatografisi (Coskun, 2016).

2.5.5. Gaz Kromatografisi

Gaz kromatografisi hareketli akışkanın gaz olmasından dolayı bu ismi alır. Bu teknikte kullanılan kolondaki sabit fazda, katı üzerine adsorbe edilmiş bir sıvı sabit faz bulunmaktadır (gaz-sıvı kromatografisi). Bu kolondan taşıyıcı gaz olarak geçirilecek akışkan, inert He veya N₂ gazlarıdır. Taşıyıcı gaz yüksek basınçlı kromatografi kolonundan geçirilir. Daha sonra analiz edilecek numune buharlaştırılır. Bu numune buharı da gaz hareketli fazıyla birlikte kolon içersinde dağılarak taşınır. Bu teknik, küçük moleküllerin ayrılmasında oldukça kullanışlı, hızlı ve basit bir yöntemdir (Coskun, 2016).

2.5.6. İnce Tabaka Kromatografisi

İnce tabaka kromatografisi bir katı-sıvı adsorpsiyon kromatografisidir (Coskun, 2016). Bu yöntem, ince bir adsorban tabakanın bir cam plaka üzerine yayılmasına dayanmaktadır. Bu film su veya başka bir solvent içinde süspanse edilir. Cam plaka üzerine yayılan adsorban malzeme alümina gibi aktif bir adsorban olmalıdır (Wilson, 1966). Bu kromatografi yönteminin temeli, farklı bileşenlerin taşıyıcı faz ve adsorban için farklı afinitelere sahip olmasıdır. Bu farklı ilgiler sayesinde bileşenler birbirinden ayrılır. Ayrılacak numune ince tabaka üzerinde belli bir noktaya uygulandıktan sonra ince tabaka üzerinden geçirilen taşıyıcı faz sisteme dahil edilir. Bu hareket sırasında adsorban faza ilgisi yüksek olan bileşenler ince tabaka üzerinde daha yavaş taşınırken, mobil faza ilgisi yüksek olan bileşenler akışkanla birlikte daha hızlı taşınır. Bu afinite farklılığından dolayı bileşenlerin ayrılması ince tabaka üzerinde gerçekleşir. Ayrılan bileşenlerin renksiz olması durumunda ince tabaka UV ışık altında incelenebilir ve tabaka üzerinde renk oluşumları gözlemlenebilir. Moleküllerin ince tabaka üzerindeki konumları belirlendikten sonra ayrıldıkları yola bağlı olarak aralarındaki mesafeler ölçülür ve birbirlerine göre geciktirme faktörleri (R_f) belirlenebilir (Masoodi vd., 2021). Bu yöntemi özetleyen görsel Şekil 2.9'da verilmiştir



Şekil 2.9: İnce tabaka kromatografisi.

Şekil 2.9'da görüldüğü gibi taşıyıcı faza afinitesi ince tabakaya uygulanan bileşenlere göre daha yüksek olan bileşen A bileşenidir. B bileşeninin adsorban faza afinitesi daha yüksektir. Bu nedenle A bileşeninin kat ettiği mesafe, B bileşeninin kat ettiği mesafeden daha büyüktür.

2.6. Matematiksel Modelleme

Günümüzde birçok alanda laboratuvar çalışmaları sonucu elde edilen sonuçlar matematiksel modellerden yararlanılarak da elde edilebilmektedir. Güvenilirliği oldukça yüksek olan bu modeller çalışmanın optimizasyonu, deneysel verilerin kontrolü ve proseslerin tasarımı gibi birçok alanda kullanılabilmektedir (Rischawy vd., 2019). Matematiksel modellerin kullanılması uzun vakit ve yüksek maliyet gerektiren deneysel çalışmaların yerini tutabilmesi açısından umut verici bir alternatiftir (Gallant vd., 1995; Rischawy vd., 2019). Buna ek olarak çeşitli çalışma koşullarında deneysel maliyetler olmadan değerlendirilmesini sağlar (Bai vd., 2022; Uliana vd., 2018).

Sabit yataklı kromatografik kolon reçineleri için geliştirilen matematiksel modeller, değiştirilen çalışma koşulları sonucu elde edilecek verilerin tahmin edilmesi için kullanılır. Örneğin reçine kolonunun uzunluğunun değiştirilmesi, kolona beslenen çözeltinin miktarının veya akış hızının değiştirilmesi sonucu kolon çıkışındaki konsantrasyon profillerinin elde edilmesini sağlar. Sabit yataklı kromatografi kolonunun farklı koşullardaki davranışını düzgün bir biçimde modellenebilmesi için kısmi diferansiyel ve cebirsel denklemler kullanılır. Bu denklem kütle korunumunun, denge izotermi ve taşıma hızı denklemleri ile zenginleştirilmesiyle oluşturulmuştur.

Bir adsorpsiyon kolonun matematiksel modellemesinde kullanılacak olan sırasıyla eksenel adsorpsiyon, konveksiyonel akış ve birikim terimlerini içeren diferansiyel denklem aşağıdaki gibidir (Shafeeyan vd., 2014);

$$-D_z \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} + \frac{\partial}{\partial z}(uC_i) + \frac{\partial C_i}{\partial t} + \left(\frac{1-\varepsilon_b}{\varepsilon_b}\right) \rho_p \frac{\partial q_i}{\partial t} = 0 \quad (2.7)$$

Burada D_z eksenel dispersiyon katsayısını, z yatak uzunluğunu, C akışkan içindeki çözünmüş madde konsantrasyonunu, u akışkanın hızını, t zamanı, ε_b yatak porozitesini, ρ_p partikül yoğunluğunu, q_i adsorbent üzerindeki ortalama partikül konsantrasyonunu ifade etmektedir.

Adsorpsiyon kolonu diferansiyel denkleminin başlangıç ve sınır koşulları aşağıdaki gibidir:

- Başlangıç koşulları:

$$C_i = 0 \quad t = 0 \quad (2.8)$$

- Üst sınır koşulu:

$$C(x, t) = C_0(x, t) \quad @ x = 0 \quad (2.9)$$

- Alt sınır koşulu:

$$D \frac{\partial C}{\partial x} = 0 \quad @ x = L \quad (2.10)$$



3. MATERİYAL VE METOT

Materyal ve metot bölümü, çalışmanın ayrıntılı bir açıklamasını sunup, gerçekleştirilen özgün süreçlerin özelliklerini belirtmektedir. Kullanılan malzemelerin genel bir özetinden başlayarak, sonraki bölümlerde kromatografik ayırma, borik asit kristalleşmesi, analitik teknikler ve matematiksel modellemeye değinilmiştir.

3.1. Materyal

Bu çalışmanın atık suyu Kütahya'da bulunan Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü'nden temin edilmiştir. Şirket, bor madenlerini katma değeri yüksek bor ürünlerine dönüştürmektedir. Endüstriden yüksek konsantrasyonda bor (7.480 ± 920 mg/L), sertlik (16.200 ± 350 mg CaCO_3 /L) ve sülfat (18.880 ± 2500 mg/L) içeren önemli miktarda atık su üretilmektedir. Deneysel çalışmalar iki farklı reçine ile gerçekleştirilmiştir:

(1) Na^+ formunda Finex CS10GC katyon değiştirici reçine

(2) $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ formunda Finex CS10GC katyon değiştirici reçine

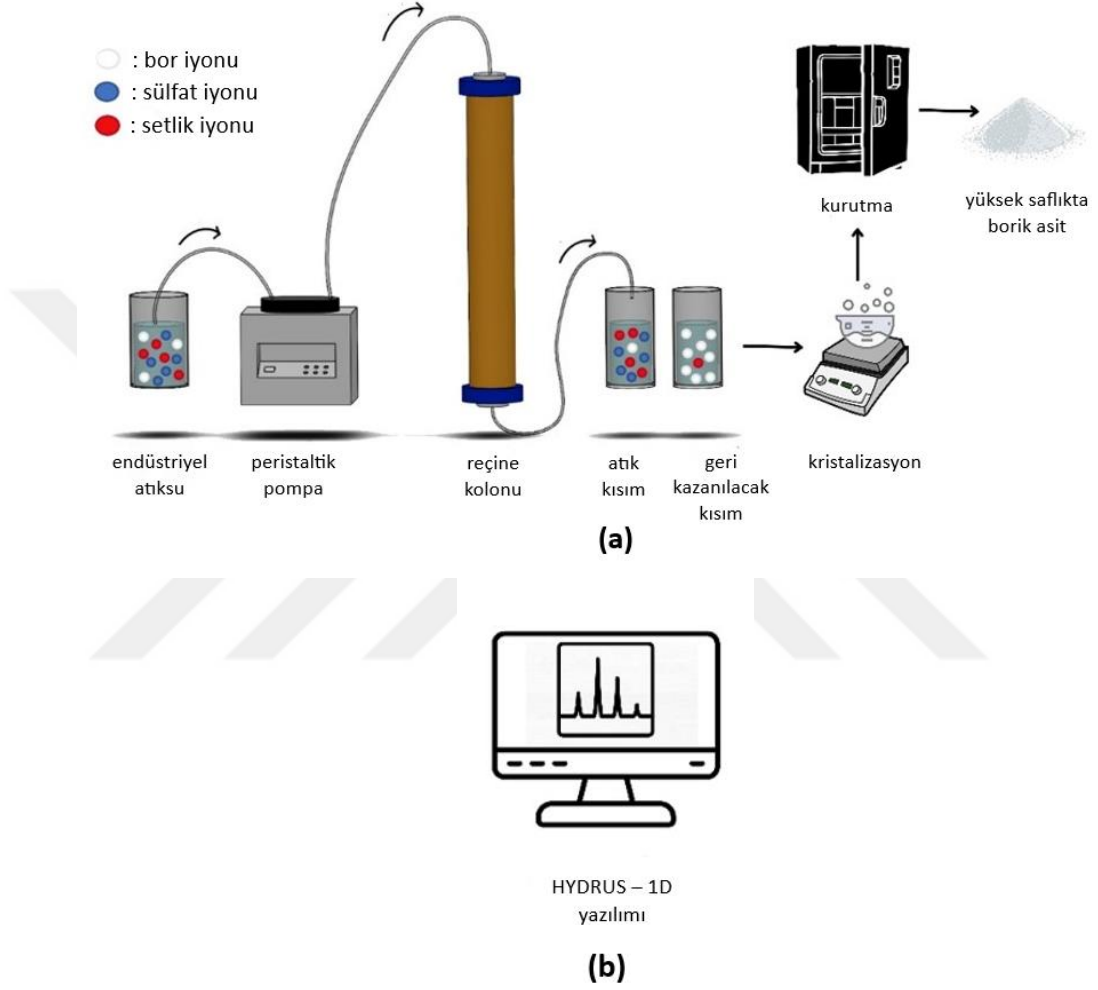
Reçinelerin göze çarpan özellikleri Tablo 3.1'de sunulmaktadır.

Tablo 3.1: Çalışmada kullanılan reçinelerin başlıca özellikleri.

Özellik	Reçine Tipi
Tip	Finex CS10GC
	Güçlü katyon değiştirici
Yapı	Jel form
Reçine Formu	Na^+
Kullanılan Formlar	Na^+ ve $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$
Aktif Grup	$-\text{SO}_3\text{H}$
Matris Türü	Styrene-divinylbenzene (gel)
Kapasite	1.5 (equiv/L)
Üretici	Finex

3.2. Metot

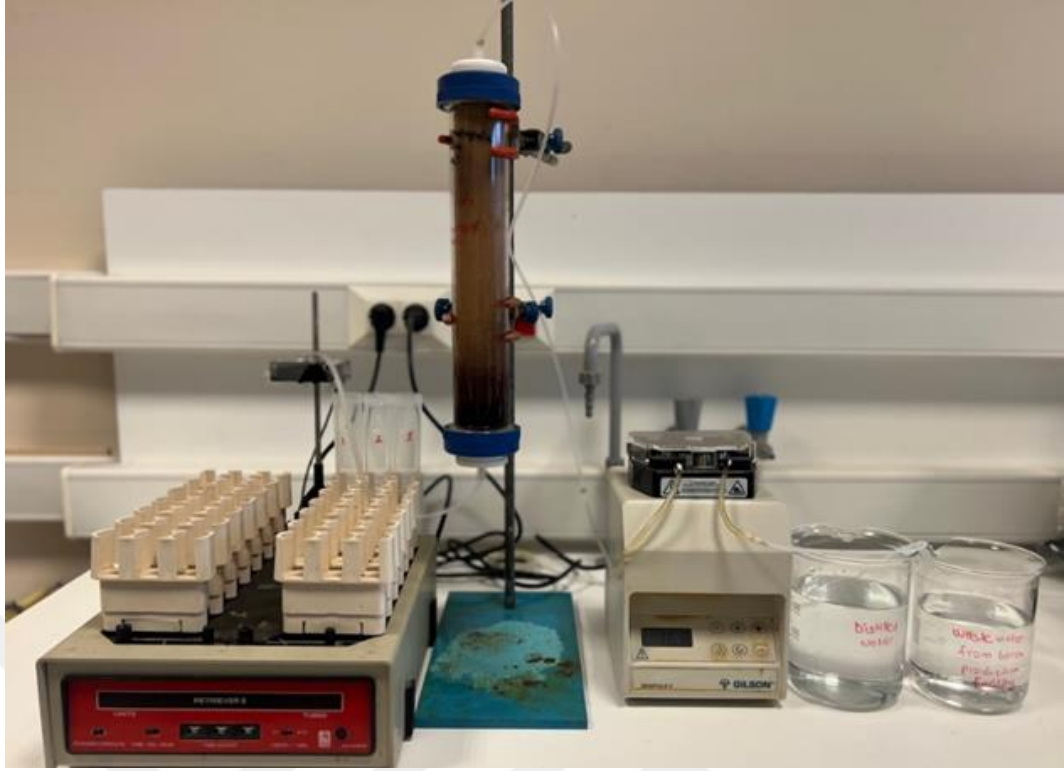
Çalışmada sırasıyla kolon çalışması ve matematiksel modelleme aşamaları ve bu çalışmaların detayları yer almaktadır. Yöntemin akış şeması Şekil 3.1'de gösterildiği gibidir.



Şekil 3.1: Çalışma akım şeması; (a) deneysel kısım, (b) matematiksel modelleme.

3.2.1. Kromatografik Ayırım

Kromatografik ayırma, peristaltik bir pompa (Gilson) ve bir fraksiyon toplayıcı (Retriver II) ile donatılmış 500 mL yatak hacimli (BV) bir cam kolonda (iç çap 4,61 cm ve yükseklik 30 cm (KONTES Chromaflex)) gerçekleştirilmiştir. Deney düzeneği Şekil 3.2'de gösterilmektedir.



Şekil 3.2: Deney düzeneği.

Deneysel prosedür, kromatografik ayrımın gerçekleştirileceği atık suyun önceden belirlenmiş yükleme dozu ve akış hızlarında aşağı akış modunda kolona enjekte edilmesini ve ardından bileşenlerin kolondan ayrıştırılması için saf suyun enjekte edilmesini içermektedir.

Laboratuvar çalışmaları farklı akış hızı ve yükleme dozlarında 10 set halinde gerçekleştirilmiştir. Her bir deney seti sonunda çalışılan reçine kolonunun rejenerasyonunun yapılması önemlidir. Kromatografik reçine kolonunun rejenerasyonu saf su ile yapılmaktadır.

İlk olarak, reçine kolonundan saf su geçirilmiştir. Saf su geçirme işlemine reçine kolonundan çıkan suyun iletkenliği yaklaşık olarak saf suyun iletkenliğine ($5,4 \mu\text{S}/\text{cm}$) eşit oluncaya kadar devam edilmiştir. Reçinenin saf su ile yıkanmasının ardından endüstriyel atık su %10, %15 ve %20 oranında, 3 ml/dk, 5 mL/dk ve 10 mL/dk akış hızlarında reçine kolonuna gönderilmiştir. (Yapılan çalışma deney seti boyunca sabit akış hızı ile gerçekleştirilmiştir.). Kolona dozlanan atık suyun ardından, atık su içinde bulunan bileşenlerin (bor, sülfat, sertlik iyonları vb.) reçine üzerinde taşınması için kolona tekrar saf su verilmiştir. Yapılan bu çalışmalar esnasında reçine kolonu çıkışından her 0,1 yatak hacmi (BV) fraksiyonları halinde numune toplanmıştır.

Reçine kolonuna saf su verme işlemine, kolon çıkışından toplanan numunenin iletkenliği saf suyun iletkenliğine yakın olana kadar devam edilmiştir. Tüm çalışmalar oda sıcaklığında (yaklaşık 20°C) gerçekleştirilmiştir (Hamdaoui, 2009).

Deneysel çalışma, farklı akış hızlarının ve farklı yükleme dozlarının kromatografik ayırım üzerindeki etkisinin gözlemlenebilmesi için farklı koşullarda tekrarlanmıştır. Deneysel matris Tablo 3.2'deki gibidir:

Tablo 3.2: Deneysel matris.

Reçine Tipi	Akış Hızı	Yükleme Dozu
Na ⁺ formunda Finex CS10GC katyon değiştirici reçine	3 mL/dk	%20
	5 mL/dk	%20
	10 mL/dk	%20
	5 mL/dk	%10
	5 mL/dk	%15
Ca ⁺² /Mg ⁺² formunda Finex CS10GC katyon değiştirici reçine	3 mL/dk	%20
	5 mL/dk	%20
	10 mL/dk	%20
	5 mL/dk	%10
	5 mL/dk	%15

3.2.2. Borik Asit Kristalizasyonu

Reçine çıkışından toplanan numunelerin analizleri yapıldıktan sonra içerisinde sertlik ve sülfat iyonları bulunmayıp yalnızca bor içeren numuneler bir araya getirilerek, IKA C-MAG HS7 ısıtıcı ve karıştırıcı kullanılarak 90 °C'de buharlaştırıldı. Buharlaştırma işlemine, borik asit konsantrasyonu doyma sınırının hemen altına inip, soğudukça borik asit kristalleri oluşana kadar devam edilmiştir. Elde edilen kristaller içeren karışım filtrelenip oda sıcaklığına soğutularak borik asit kristalleri elde edilmiştir. Oda sıcaklığında kurutulan kristaller saf su ile yıkanıp Whatman No. 1 filtre kağıdından süzölmüş ve Heraeus Kelvitron fırınında 60°C'de 24 saat kurutulmuştur.

3.2.3. Analitik Yöntemler ve Veri Analizi

Kolon çalışmasında her 0,1 BV fraksiyon ile toplanan tüm numunelerin karakterizasyonunu belirlemek için, pH, iletkenlik, bor, sertlik ve sülfat analizleri yapılmıştır. Ölçülen parametrelerin ölçüm metotları Tablo 3.3'te verilmiştir

Tablo 3.3: Takip edilen parametreler ve analiz yöntemleri (Eaton vd., 2005).

Parametre	Ölçüm Metodu
pH	Hach HQ40D – pH probu
İletkenlik	Hach HQ40D – iletkenlik probu
Sülfat	4500-SO ₄ 2– E Türbidimetrik Metot
Sertlik	2340 B – EDTA Titrimetrik Metot
Bor	ICP-OES – Method 3120 A

“Borik Asit Kristalizasyonu” başlığında anlatılan, elde edilen borik asit kristallerinin saflığını ve standart borik asit ile uyumunun belirlenmesi için XRD ve FT-IR analizleri gerçekleştirilmiştir. XRD analizi (Rigaku X-Işını Difraktometresi D-Max 2200 PCI), FT-IR analizi (Perkin Elmer 100 21) kurutulmuş kristal üzerinde gerçekleştirilmiştir. Diğer safsızlıkların analizleri, üretilen borik asit kristallerinin saf suda çözülmesinden sonra gerçekleştirilmiştir.

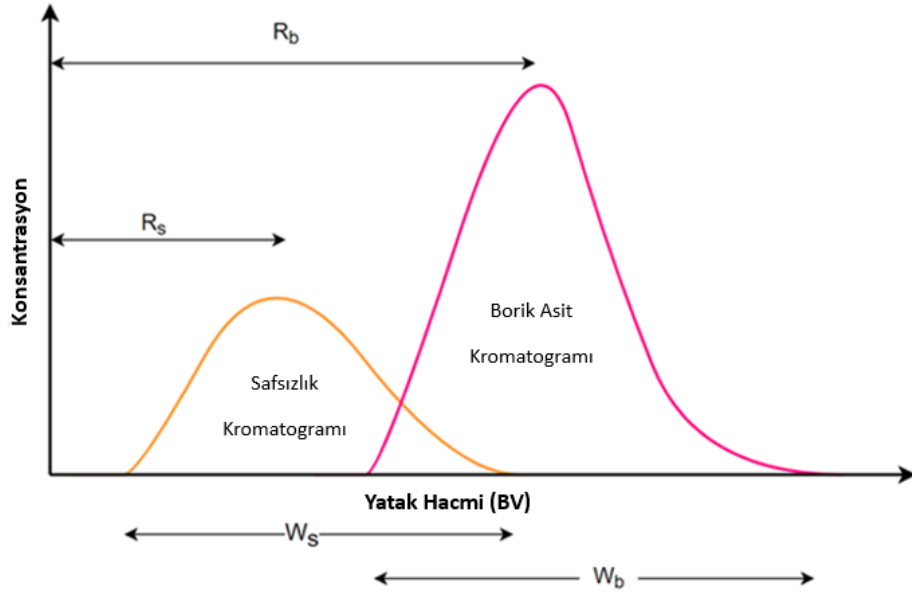
Yüzde borik asit ayırma verimliliği (η), borik asidin diğer safsızlıklarla karışımından geri kazanılmasına dayanarak belirlenmiştir.

$$\eta = \frac{\text{bor kromatogramının ayrılmış alanı}}{\text{bor kromatogramının toplam alanı}} \times 100(\%) \quad (3.1)$$

Borik asit kromatogramının safsızlıklardan ayrılmasını ifade etmek için kromatografik ayırma (R) ifadesi kullanılmıştır. Ayırma değeri her bir pikin genişliğine ve maksimum konsantrasyon noktaları arasındaki mesafeye bağlıdır. Kromatografik ayırma Denklem 3.2'de hesaplanmıştır (Houghton vd., 1998).

$$R = \frac{2(R_b - R_s)}{(w_b - w_s)} \quad (3.2)$$

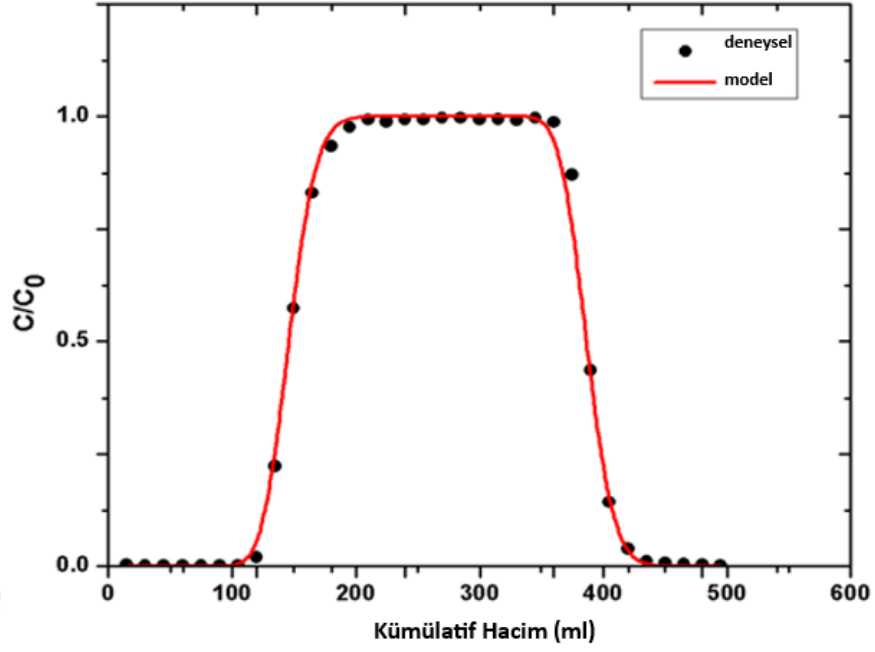
Burada R_b ve R_s , enjeksiyon noktasından (yatak hacminde, BV) sırasıyla borik asit ve safsızlık kromatogramlarının zirvelerine kadar olan mesafeyi temsil eder. $R_b - R_s$ değeri kolon seçiciliği ile ilgilidir ve kolon bileşenlerinin dağılım katsayısına bağlıdır (Şekil 3.3). $R_b - R_s$ değeri ne kadar büyük olursa ayırma (R) da o kadar yüksek olmaktadır. Parametre w_b ve w_s , sırasıyla safsızlıkların ve borik asit kromatogramlarının pik genişliğini belirtir. w_b ve w_s değerleri kolon verimliliğiyle ilişkilidir. Terimler ne kadar küçük olursa ayırma o kadar iyi olmaktadır.



Şekil 3.3: Kromatogramlardan ayırma verimi hesaplamasının şematik gösterimi.

3.2.4. Matematiksel Modelleme

Eksenel dispersiyon katsayısını belirlemek için Na^+ formdaki reçinede 1 g/L NaCl çözeltisi ile bir izleyici testi yapılmıştır. İlk olarak kolon, kolon çıkışından toplanan numunenin iletkenliği $5,4 \mu\text{S}/\text{cm}$ 'ye düşene kadar saf su ile yıkanmıştır. Ardından Na^+ reçinesine 240 mL NaCl çözeltisi enjeksiyonu yapılmıştır. Çözeltinin tamamının kolona verilmesinin ardından kolondan saf su geçirilmiştir. Belirlenen zaman aralıklarında kolonun çıkışından atık su numuneleri toplanmış ve toplanan numunelerde iletkenlik ölçülmüştür. İzleyici deneyleri 10 mL/dk akış hızında gerçekleştirilmiş ve kolonun gözenek hacmi kırılma eğrilerinden hesaplanmıştır. Şekil 3.4 izleyici testinde elde edilen numunelerin iletkenliğinin NaCl çözeltisinin başlangıç iletkenliğine (C/C_0) oranına karşı hacim grafiği yer almaktadır.



Şekil 3.4: Na²⁺ reçinesi izleyici testi.

Şekil 3.4'te yer alan grafiğe göre, C/C_0 'ın 0,5 olduğu noktadaki kümülatif hacim, gözenek hacmini (V_p) vermektedir. Elde edilen değer doğrultusunda, kolon porozitesi (n), suyun gözenek etkili hızı (v) gibi parametreler hesaplanır. Suyun gözenek etkili hızı hesaplanırken Darcy akış hızı (q') ve poroziteye (n) ihtiyaç vardır. Darcy akış hızı, kolon içindeki akış hızının (Q) kolonun kesit alanına (A) bölünmesi ile hesaplanır. Porozite ise gözenek hacminin (V_p) toplam kolon hacmine (V_c) bölünmesiyle elde edilir (Tokoro & Kato, 2021). Elde edilen Darcy akış hızı, poroziteye bölünür ve suyun gözenek etkili hızı (v) elde edilir (Web 12, 2021). Ayrıca izleyici çalışması esnasında kolon üzerinden geçirilen toplam izleyici çözelti hacmi gözenek hacmine bölündüğünde de yatak hacmi porozitesi hesaplanmış olur. Hesaplama kullanılan denklemler Denklem (3.3), (3.4) ve (3.5)'te verilmiştir.

$$q' = \frac{Q}{A} \quad (3.3)$$

$$n = \frac{V_p}{V_c} \quad (3.4)$$

$$v = \frac{q'}{n} \quad (3.5)$$

Elde edilen değerler dispersiyon katsayısı (D_d) ve dispersivite (α) sabitlerini hesaplamak için kullanılmaktadır. Dispersiyon katsayısı, daha önce izleyici çalışması sonucu elde edilen değerler kullanılarak CFITM programında elde edilen dispersiyon katsayısı akışkanın gözenek etkili hızına bölünerek dispersivite değeri hesaplanmıştır. Hesaplama Denklem 3.6’da verilmiştir.

$$D_d = \alpha * v \quad (3.6)$$

Kolon deneylerinin sonuçları, deneysel kırılma eğrilerini Denklem 3.7’ye uyarlayarak adsorpsiyon katsayısını tahmin etmek için kullanılmıştır. Adsorpsiyonun aşağıdaki gibi doğrusal olduğu varsayılmıştır:

$$q_i = K_d C_i \quad (3.7)$$

Adsorpsiyon katsayısını (K_d) tahmin etmek için HYDRUS-1D yazılımı kullanılmıştır. HYDRUS-1D, çözünen madde taşıma parametrelerinin ters tahmini için Marquardt-Levenberg tipi parametre tahmin tekniğini kullanır. Taşıma denklemi (Denklem (2.7)), verilen sınır ve başlangıç koşulları altında, uzaysal türevleri ayırklaştırmak için Galerkin Sonlu Elemanlar Yöntemi kullanılarak, zaman türevlerini yaklaşık olarak hesaplamak için Sonlu Farklar Yöntemi kullanılarak çözülmektedir (Vogel ve Zhang, 1996). Tüm simülasyonlarda Crank-Nicholson zamanlı ayırklaştırma tercih edilmiştir. HYDRUS 1D, doymamış toprakta kirletici madde taşınması için geliştirilmiş olmasına rağmen, kimyasal taşıma denklemi (Denklem (2.7)) hem reçinede hem de toprakta aynı olduğundan kolon taşıma çalışmalarının simüle edilmesinde de kullanılabilir.

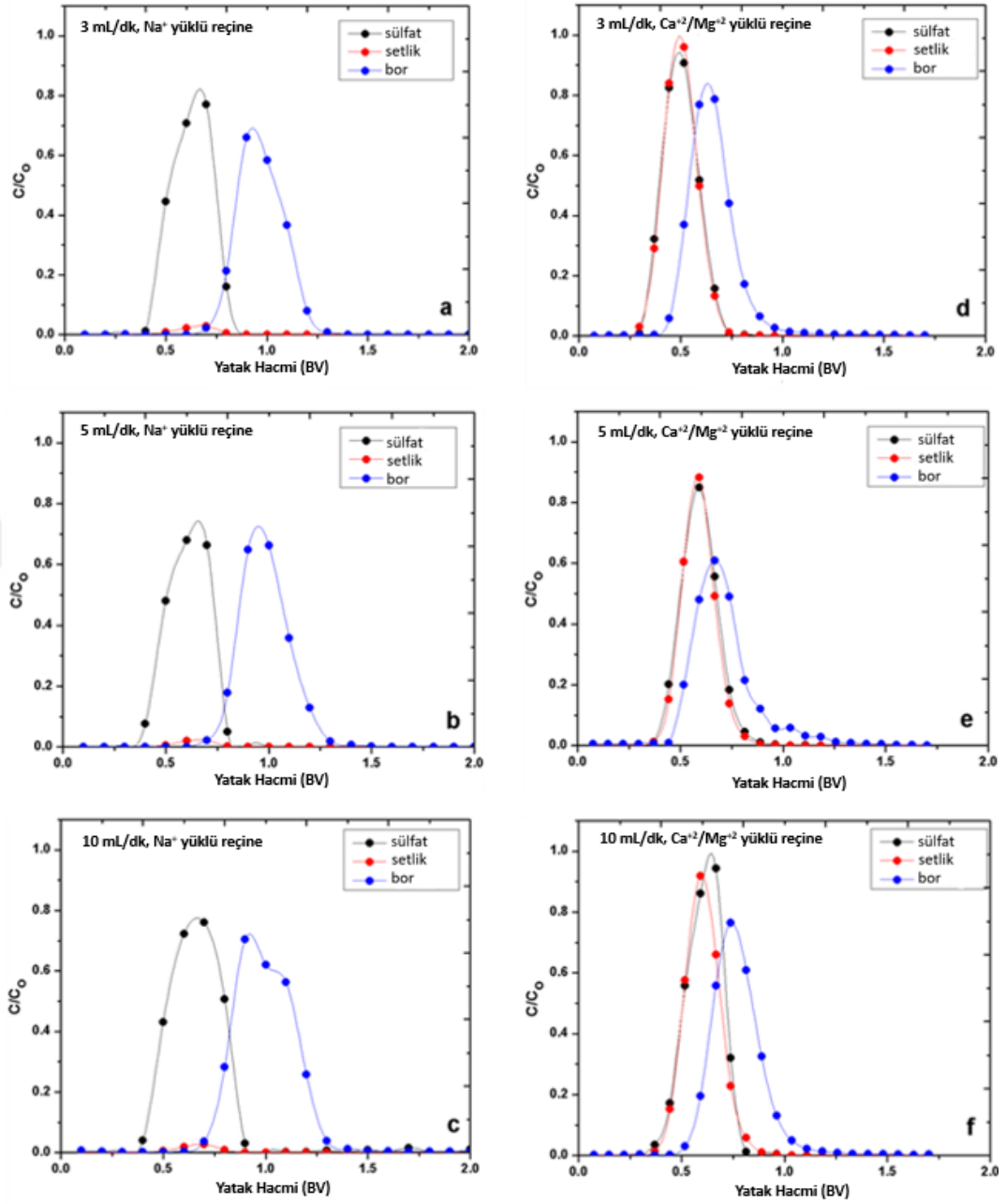
Kullanılan adsorpsiyon kolonu laboratuvar çalışmalarından elde edilen sonuçlar doğrultusunda simüle edilmiştir. Öncelikle HYDRUS-1D yazılımı ile laboratuvar çalışmalarından elde edilen veriler kullanılarak çalışılan her bir analiz seti için adsorpsiyon katsayıları hesaplanmıştır. Elde edilen adsorpsiyon katsayıları, kullanılan modelde iyonların reçinelere ne ölçüde adsorbe edileceğini göstermektedir. Bir sonraki aşamada model, gerekli kolon özelliklerini, gerekli atık su karakterizasyonunu ve atık suyun içerdiği parametrelerin K_d değerlerini kullanarak kolon çalışmasını simüle etmiştir. Bu sayede deneysel çalışmaya gerek kalmadan farklı akış hızları ve yükleme dozları için elüsyon eğrileri elde edilmiştir.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

4.1. Borik Asit Ayırımında Akış Hızının Etkisi

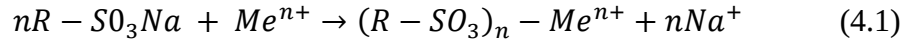
Akış hızı eksenel dispersiyonu etkiler ve bu da borik asidin ayırma verimliliğini belirler. Pratik uygulamalarda sonlu bir kolon uzunluğu vardır ve kolon verimliliği hareketli fazın hızına bağlıdır (Biagioni ve Cerbelli, 2022). Bu bağlamda, reçine kolonuna %20 yükleme dozunda farklı akış hızlarının kromatografik ayırım üzerindeki etkisi gözlemlenmiştir. Akış hızı 3, 5, 10 mL/dk olarak çalışılmıştır. Şekil 4.1, akış hızının reçine kolonunda bor, sülfat ve sertlik iyonlarının taşınması üzerindeki etkisini göstermektedir. Finex CS10GC- Na^+ iyon değiştirici için ayırma verimlilikleri 3, 5 ve 10 mL/dk akış hızlarında sırasıyla %93,3, %95,5 ve %73,2 olarak hesaplanırken, $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ formu için ilgili akış ayırma verimliliklerinin 27,7, 23,3 ve 20,9 % olduğu görülmüştür.

Na^+ formundaki Finex CS10GC iyon değiştirici, bir miktar Ca^{2+} ve Mg^{2+} 'un Na^+ iyonu ile değiştirilmesi nedeniyle en yüksek ayırma verimliliğini (Şekil 4.1 (a,b,c)) göstermiştir. Na^+ formundaki katyonik değiştirici için sülfat iyonu ve sertlik profilleri benzer bir eğilim izlemiş ve 0,3 BV-0,9 BV fraksiyon aralığında gözlemlenmiştir. Hemen hemen tüm SO_4^{2-} iyonlarının ilk 1 BV hacimde kolonu terk ettiği görülmüştür. Bor iyonlarının ve çözeltide bulunan diğer iyonların, Na^+ reçinesi için 0,65-0,85 BV arasında kolon çıkışında birlikte bulundukları gözlemlenmiştir. Bu olay, iyonların kolon boyunca hareket ederken ikinci bileşenin (bor) gecikmesinden kaynaklanmaktadır. Bor elüsyon eğrileri yaklaşık olarak 0,7 BV ile 1,3 BV aralığında görülmüştür.



Şekil 4.1: Bor içeren atık sudaki borik asidin farklı akış hızları ve %20 yükleme dozunda kromatografik ayırım eğrileri (Na^+ yüklü reçine için: C_0 , sülfat: 16.505 mg/L, C_0 , sertlik: 16.110 mg $CaCO_3/L$, C_0 , bor: 6.776 mg/L; Ca^{+2}/Mg^{+2} yüklü reçine için: C_0 , sülfat: 21330 mg/L, C_0 , sertlik: 16833 mg $CaCO_3/L$, C_0 , bor: 8394 mg/L).

Na⁺ formundaki reçinenin iyon değişim prosesi Denklem (4.1)'de gösterilmektedir. Reçinedeki Na⁺ iyonları çözeltideki metal iyonlarıyla yer değiştirmiştir.



Sıvı faz bileşeninin ayrılması, çeşitli iyonların reçineye göre değişen değişim potansiyeline bağlıdır. Anyonik kompleksler oluşturan iyonlar reçine kolonu tarafından adsorbe edilmez, bu da sıvı ve sabit fazlar arasındaki dağılım katsayısına bağlı olarak metallerin elüsyonunu sağlar. Borik asit ayrımı için elde edilen kromatografik verilerin özeti Tablo 4.1'de sunulmuştur.

Tablo 4.1: Kromatografik borik asit ayrımı veri özeti.

Na ⁺ Reçinesi Kolon Parametreleri										
		SO ₄ maks	Sertlik maks	B maks	R _s	R _b	W _s	W _b	R	η
		(c/c ₀)			(BV)				-	(%)
Akış Hızının Etkisi	3 mL/dk	0,77	0,028	0,66	0,67	0,93	0,52	0,65	4,00	93,3
	5 mL/dk	0,64	0,021	0,61	0,65	0,95	0,48	0,60	4,00	95,5
	10 mL/dk	0,76	0,027	0,70	0,67	0,92	0,53	0,70	2,94	73,2
Yükleme dozunun etkisi (BV)	10 %	0,58	0,016	0,36	0,5	0,90	0,40	0,52	6,67	91,1
	15 %	0,61	0,022	0,70	0,60	1,00	0,50	0,70	5,00	93,5
	20 %	0,64	0,021	0,61	0,65	0,95	0,48	0,60	4,00	95,5
Ca ²⁺ ve Mg ²⁺ Reçinesi Kolon Parametreleri										
		SO ₄ maks	Serlik maks	B maks	R _s	R _b	W _s	W _b	R	η
		(c/c ₀)			(BV)				-	(%)
Akış Hızının Etkisi	3 mL/dk	0,91	0,96	0,79	0,49	0,63	0,47	0,67	1,40	27,7
	5 mL/dk	0,85	0,88	0,61	0,58	0,68	0,52	0,76	0,91	23,3
	10 mL/dk	0,94	0,92	0,76	0,59	0,74	0,52	0,72	1,50	20,9
Yükleme dozunun etkisi (BV)	10 %	0,59	0,57	0,39	0,52	0,67	0,44	0,67	1,30	42,6
	15 %	0,71	0,86	0,55	0,59	0,74	0,45	0,68	1,30	40,2
	20 %	0,85	0,88	0,61	0,58	0,68	0,52	0,76	0,91	23,3

Kromatografik ayrışma (R), her bileşenin saflığı ve kolon ayrımının tamamlanma derecesi ile ilgilidir. Kromatografik ayrışma değeri, maksimum bor konsantrasyonu ile en uygun deneysel koşulları belirlemek için kullanılmıştır. Tablo 4.1’de görüldüğü gibi, kromatografik ayrışma değeri (R), Finex CS10GC iyon değiştiricisinde Na^+ formunda artan akış hızı ve yükleme ile azalmıştır. Bu durum, artan madde dağılımı ve pik genişliği nedeniyle karışımındaki bileşenler arasında düşük ayrım neden olur. Ayrıca, ayrılmış kromatogramlardaki bor konsantrasyonu sonraki akış şemalarını etkiler. Ek olarak, konsantrasyon ne kadar yüksekse arıtma maliyeti o kadar düşük olmaktadır.

Na^+ yüklü reçineye benzer şekilde, Ca^{2+} ve Mg^{2+} yüklü reçinede, SO_4^{2-} ve sertlik iyonları tüm akış hızlarında (3, 5 ve 10 mL/dk) benzer profil göstermiştir (Şekil 4.1 (d,e,f)). Ancak, bu reçine için bor ve çözeltide bulunan diğer iyonlar arasında iyonların aynı anda kolonu terk ettikleri süre artmıştır ve 0,4 ila 0,75 BV arasındaki zamanı kapsamaktadır, bu da ayrım verimini ve kromatografik ayrışma verimini büyük ölçüde düşürmektedir. Bu durum, kolon boyunca akış yapan sertlik iyonlarının daha yüksek konsantrasyonundan kaynaklanmaktadır. Akış hızı 3 ila 10 mL/dk arasında arttıkça, Ca^{2+} ve Mg^{2+} yüklü reçinedeki kromatografik ayrışma (R) ve borik asit ayırma veriminde (η (%)) bir azalma görülmüştür. Bu oranlar sırasıyla 0,91 ila 1,50 arasında ve 27,7 ila 20,9 arasında düşmüştür.

İki reçine arasındaki temel fark, Ca^{2+} ve Mg^{2+} yüklü reçinede borun daha hızlı elüsyonudur. Bu reçine için bor iyonlarının kolonu terk etme aralığı 0,15 ila 0,3 BV daha erken meydana geldiği görülmüştür. SO_4^{2-} ve sertlik iyonlarının kolonu terk etmesi de daha hızlı (yaklaşık 0,1 BV) gerçekleşmektedir. Bu durumun borun reçinedeki SO_3 grupları ile etkileşiminden kaynaklandığı düşünülmektedir. Reçine Na^+ iyonları ile yüklendiğinde sertlik iyonları ile Na^+ arasında bir değişim gerçekleşir ve bu da SO_3 ’ün bor iyonları ile etkileşimi için daha elverişli bir ortam sunar. SO_3 ve bor iyonları arasındaki zayıf etkileşim, düşük enerji ile adsorpsiyona neden olur ve bu, bor iyonlarının reçinede gecikmesine neden olur ve değişim gerçekleştiğinde daha belirgin hale gelir (Rad et al., 2016). Ca^{2+} ve Mg^{2+} yüklü reçinede daha düşük ayrım verimlerinin ana nedeni, Na^+ yüklü reçineye göre bor iyonlarının daha az gecikmesidir. Bor iyonlarının reçine kolonunda gecikmesi, çift yüklü iyonlarla yüklenmiş reçinelerde (örneğin, Ca^{2+} ve Mg^{2+}) tek yüklü iyonlara (örneğin, Na^+) göre daha azdır. Bu durum, çift yüklü iyonların reçinenin fonksiyonel grupları ile daha güçlü

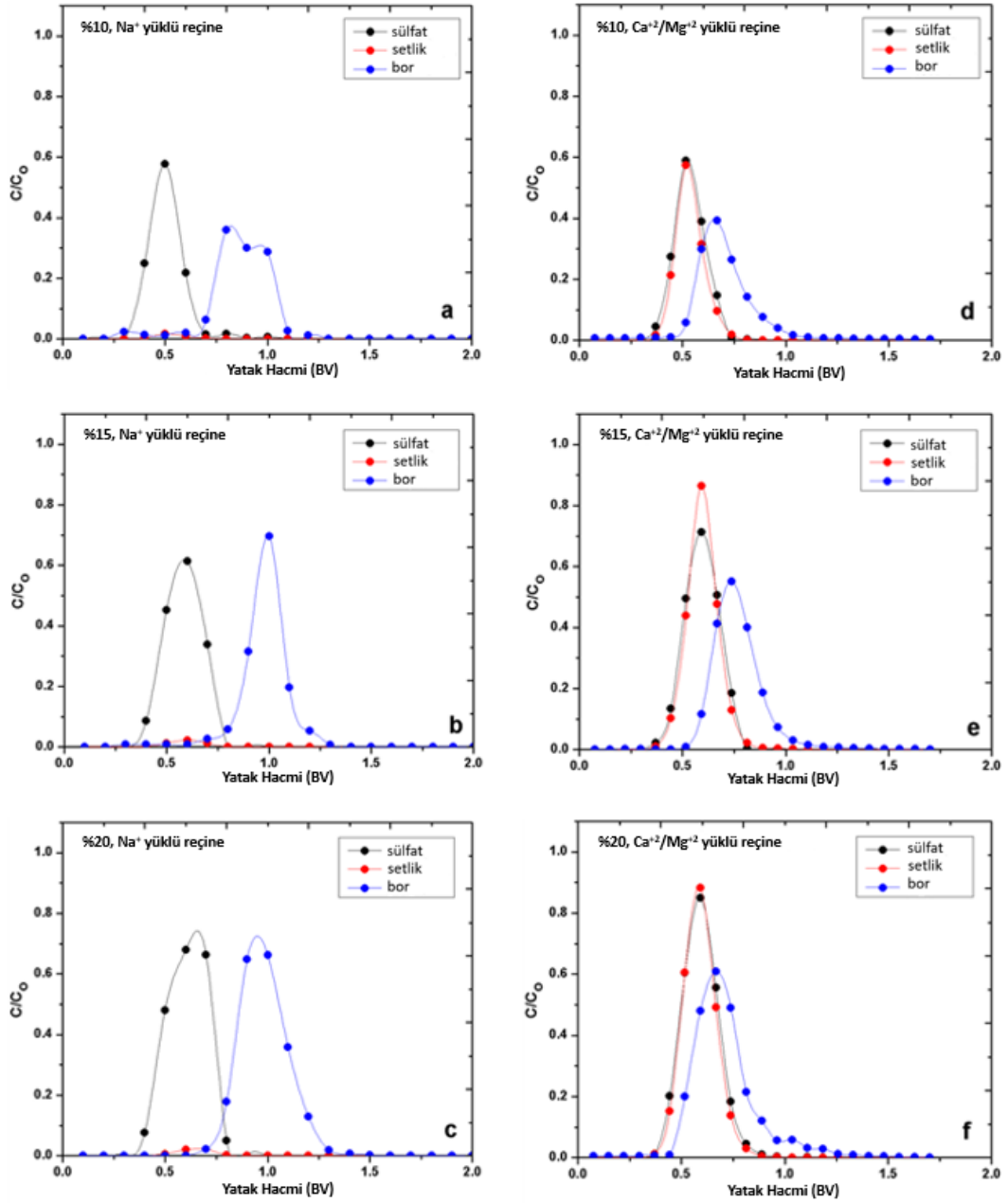
elektrostatik etkileşimler oluşturabilmesinden kaynaklanmaktadır (Indarawis ve Boyer, 2012), bu da bor iyonlarının reçine matrisi içinde daha hızlı hareket etmesine ve kolonda daha kısa süre kalmasına neden olur (Wang vd., 2012).

4.2. Borik Asit Ayrımında Kolon Besleme Dozunun Etkisi

Reçine kolonuna besleme girişinin hacmi, atık su içindeki bileşenlerin ayrılmasını etkiler. Difüzyona bağlı pik genişliğini azaltmak için kolon yatağına optimum bir yükleme uygulayarak iyi bir kromatografik ayırım elde edilebilir. Besleme dozunun etkisi, 5 mL/dk sabit akış hızında %10 BV, %15 BV ve %20 BV’de incelenmiştir. Şekil 4.2 (a-f)’de görüldüğü gibi, sistemden alınan ilk 0,3 BV’lik kolon çıkışı numuneler, numunenin iletkenliği ölçülerek yapılan doğrulamaya göre saf su olduğu belirlenmiştir (veriler grafikte gösterilmemiştir).

Na^+ yüklü reçine için %10 BV yükleme, sülfat ve bor iyonlarının net bir şekilde birbirinden ayrılmasını sağlamıştır. Sertlik iyonları katyonik (Na^+) reçine tarafından tutulduğu için kolon çıkışında düşük sertlik konsantrasyonu gözlemlenmiştir. SO_4^{2-} ’ın maksimum değerleri sırasıyla %10, %15 ve %20 yükleme oranları için 0,5, 0,60 ve 0,65 BV’de gözlemlenmiştir. Ancak, bor iyonu için %15 BV yükleme dozunda daha belirgin bir pik elde edilmiştir. Kolon %20 BV ile yüklendiğinde sülfat iyonlarında bir artış gözlemlenip, bor ve SO_4^{2-} iyonlarının kolondan beraber çıktığı fraksiyondaki birleşim bölgesi yaklaşık 0,1 BV kadar artmıştır. Yük miktarına göre oluşturulan profiller genellikle benzer olsa da iyonların kolondan ayrılma süresinin yükleme dozuyla arttığı görülmektedir. Ayrıca, Şekil 4.2’de görüldüğü gibi, bor iyonları için elüsyon tepe noktası, reçine yükleme dozu arttıkça sağa doğru kaymıştır.

Şekil 4.2 (d,e,f), Ca^{2+} ve Mg^{2+} ile yüklenmiş Finex CS10GC reçinesinin sonuçlarını 5 mL/dk akış hızı için %10, %15, %20 yükleme dozları için göstermektedir. Na^+ yüklü reçineden farklı olarak, sertlik iyonları Ca^{2+} ve Mg^{2+} yüklü reçine tarafından tutulmaz, bu nedenle SO_4^{2-} ile birlikte sertlik iyonlarının kromatogramı gözlemlenir. Bor iyonlarının pik genişliğinin yükleme miktarındaki artışla birlikte arttığı görülmüştür. Genellikle, yükleme miktarına göre oluşturulan profiller benzer olsa da kolondan ayrılma süresi ve çıkış örneklerindeki iyon konsantrasyonları yükleme dozuyla birlikte artmıştır.



Şekil 4.2: Bor içeren atık sudaki borik asidin farklı yükleme dozu ve 5 ml/dk akış hızında kromatografik ayırma eğrileri (Na^+ yüklü reçine için: C_0 , sülfat: 17.593 mg/L, C_0 , sertlik: 16.160 mg CaCO_3/L , C_0 , bor: 7.322 mg/L; $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ yüklü reçine için: C_0 , sülfat: 20.115 mg/L, C_0 , sertlik: 15.655 mg CaCO_3/L , C_0 , bor: 7.433 mg/L).

Genel olarak, kolona verilen yükleme dozunun artması, reçinenin ayırım performansı üzerinde önemsiz bir etkiye sahip olduğu görülmüştür. Örneğin, Na^+ yüklü reçinenin %10 yükleme oranında kromatografik ayrışım değeri $R = 6,67$ 'ye karşılık gelirken, aynı reçine için %20 yükleme oranında bu değer $R = 4,00$ 'e düşmüştür. Ayırım verimleri sırasıyla %91,1, %93,5 ve %95,5 olup, Ca^{2+} ve Mg^{2+} yüklü reçinenin R değerleri 0,91 ila 1,3 arasında değişirken, ayırım verimleri sırasıyla %42,6, %40,2 ve %23,3'tür. Açıkça görülmektedir ki, yükleme dozu azaldıkça ayırım veriminde bir artış olmuştur. Bununla birlikte, yükleme dozu azaldıkça daha fazla seyreltme meydana gelmiştir (daha düşük maksimum C/C_0), bu durum da daha yüksek işletim maliyetine yol açmaktadır.

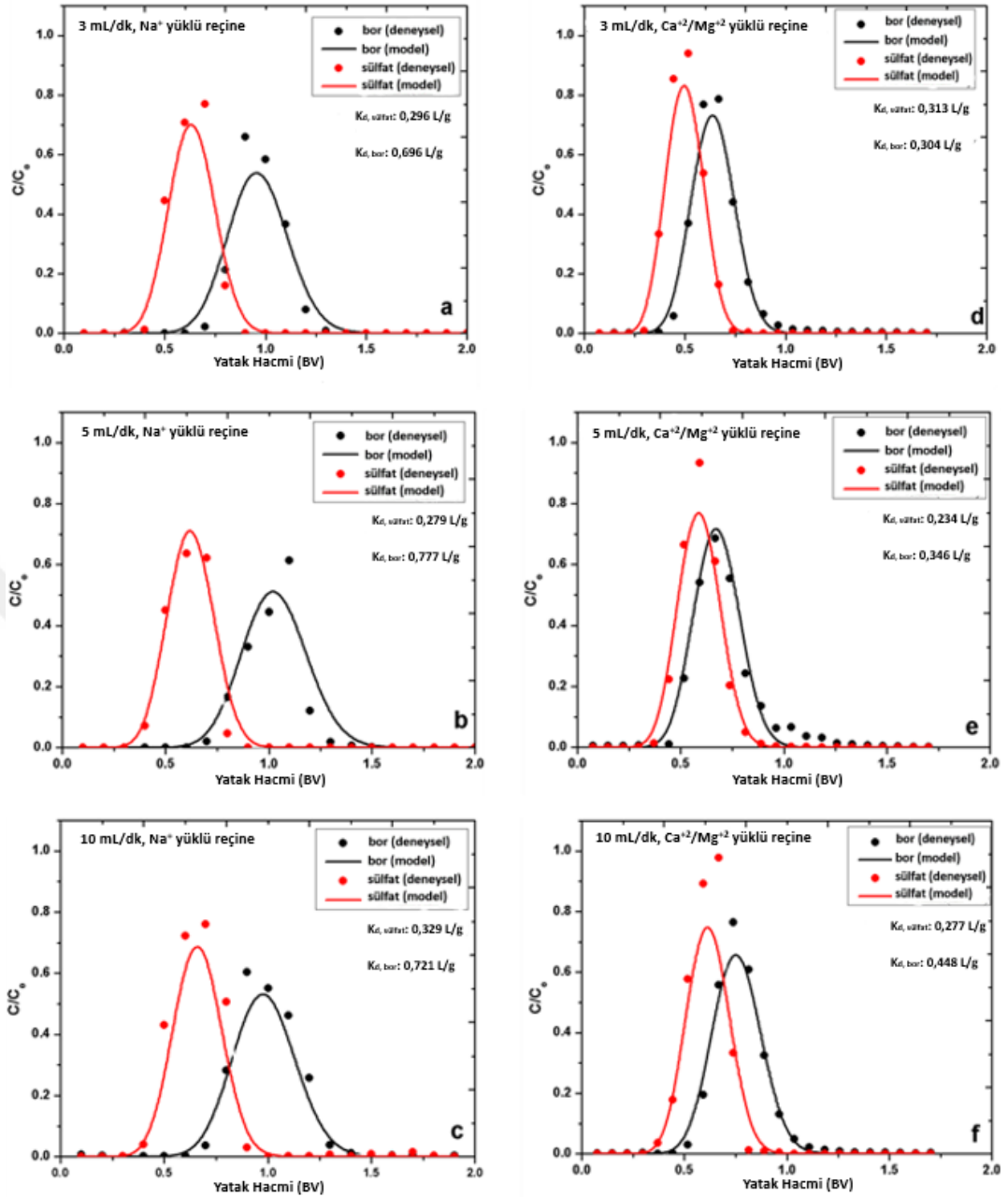
Ca^{2+} ve Mg^{2+} ile yüklenmiş reçinede bor iyonlarının daha hızlı elüsyonu, farklı akış hızlarında elde edilen verilerle uyumlu olarak tüm yüklemelerde gözlemlenmiştir (Şekil 4.2). Bor iyonlarının reçine sütunundaki gecikmesi, reçine Ca^{2+} ve Mg^{2+} ile yüklendiğinde daha azdır. Her iki reçinede sülfat için benzer elüsyon süresi verildiği göz önüne alındığında, bu farkın, SO_3 fonksiyonel grubu ile değiştirilen iyonların etkisinden kaynaklandığı açıktır.

4.3. Matematiksel Modelleme Uygulaması

Bor iyonlarının ve safsızlıkların davranışlarını tahmin etmek için matematiksel bir model geliştirilmiştir. Bu çalışmada, sadece bor ve SO_4^{2-} iyonlarının taşınımı hakkında çalışılmıştır, çünkü katyonik safsızlıklar, elektronötrallite prensibine göre SO_4^{2-} ile birlikte hareket etmektedir. Bu durum Şekil 4.1 ve Şekil 4.2'de sunulan deneysel veriler tarafından desteklenmektedir.

Öncelikle, kolonun dispersiyon katsayısını elde etmek için bir izleme testi yapılmıştır. Modelin çıktısına göre, reçine kolonunun dispersiyon katsayısı $470 \text{ cm}^2/\text{gün}$ olarak, dispersivite ise $0,16 \text{ cm}$ olarak hesaplanmıştır. Dispersivite, reçinenin özelliklerinin bir fonksiyonudur ve akış hızından bağımsızdır. Bu nedenle, $0,16 \text{ cm}$ dispersivitesi, çeşitli akış hızlarıyla yapılan deneylerde Dispersiyon katsayısını belirlemek için kullanılmıştır.

Endüstriyel atıktan borik asit geri kazanımı için reçine kolonuyla yapılan deneylerden elde edilen veriler metot bölümünde açıklandığı gibi modele uyarlanmıştır. Deneysel verilerin (Şekil 4.1, Şekil 4.2), modele geri fit ettirilmesi ile lineer adsorpsiyon katsayısı (K_d) belirlenmiştir. Her bir deneme setindeki parametrelerin (bor, sülfat) deneysel ve fit ettirilmiş elüsyon eğrileri, Şekil 4.3'te farklı akış hızındaki çalışmalar için ve Şekil 4.4'te ise farklı yükleme dozundaki çalışmalar için verilmiştir. SO_4^{2-} ve bor iyonları için elüsyon eğrilerinin davranışları, yüksek C/C_0 değerlerinde birkaç veri noktası hariç başarıyla temsil edildiği görülmektedir. Na^+ yüklü reçineli kolon sisteminde, SO_4^{2-} ve bor iyonları için K_d değerleri çeşitli akış hızlarında önemli ölçüde değişmemektedir ve sırasıyla SO_4^{2-} için $0,28$ ila $0,33 \text{ L/g}$, bor için $0,70$ ila $0,78 \text{ L/g}$ arasında değişmektedir. Ca^{+2} ve Mg^{+2} yüklü reçinede sülfat için K_d değerleri, Na^+ yüklü reçine için hesaplanan değerler ile benzer olarak $0,24$ ila $0,31 \text{ L/g}$ arasında değişmektedir. Bununla birlikte, bor için K_d değerleri $0,31$ ila $0,45 \text{ L/g}$ arasında değişmektedir.

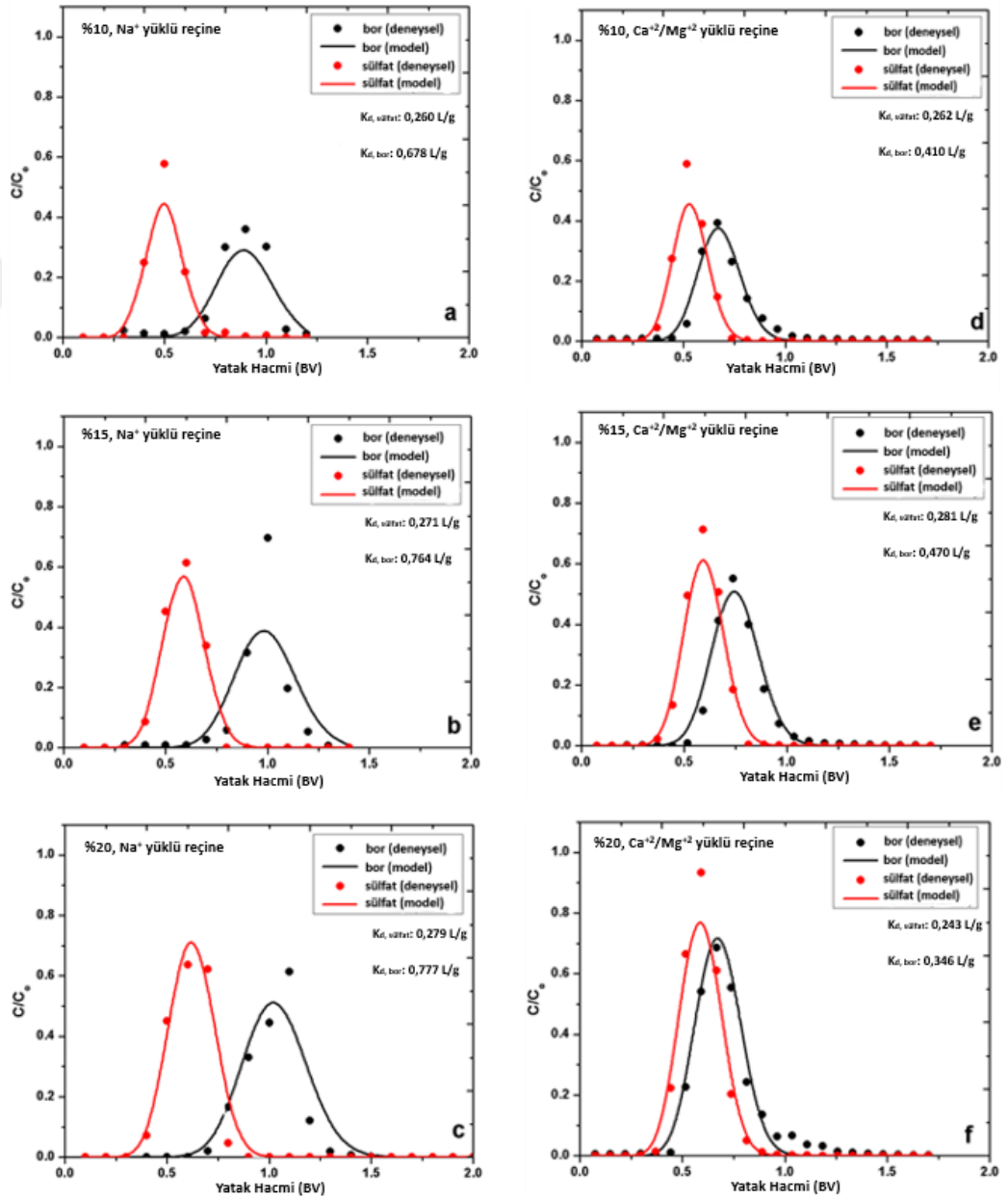


Şekil 4.3: Farklı akış hızları ve %20 yükleme dozunda deneysel ve matematiksel model verileri (Na⁺ yüklü reçine için: C_0, sulfat : 16.505 mg/L, C_0, bor : 6.776 mg/L; Ca²⁺/Mg²⁺ yüklü reçine için: C_0, sulfat : 21330 mg/L, C_0, bor : 8394 mg/L).

Benzer değerler farklı yükleme dozu ile çalışılan setlerde de elde edilmiştir (Şekil 4.4). Modelden elde edilen lineer adsorpsiyon katsayıları Tablo 4.2’de verilmiştir.

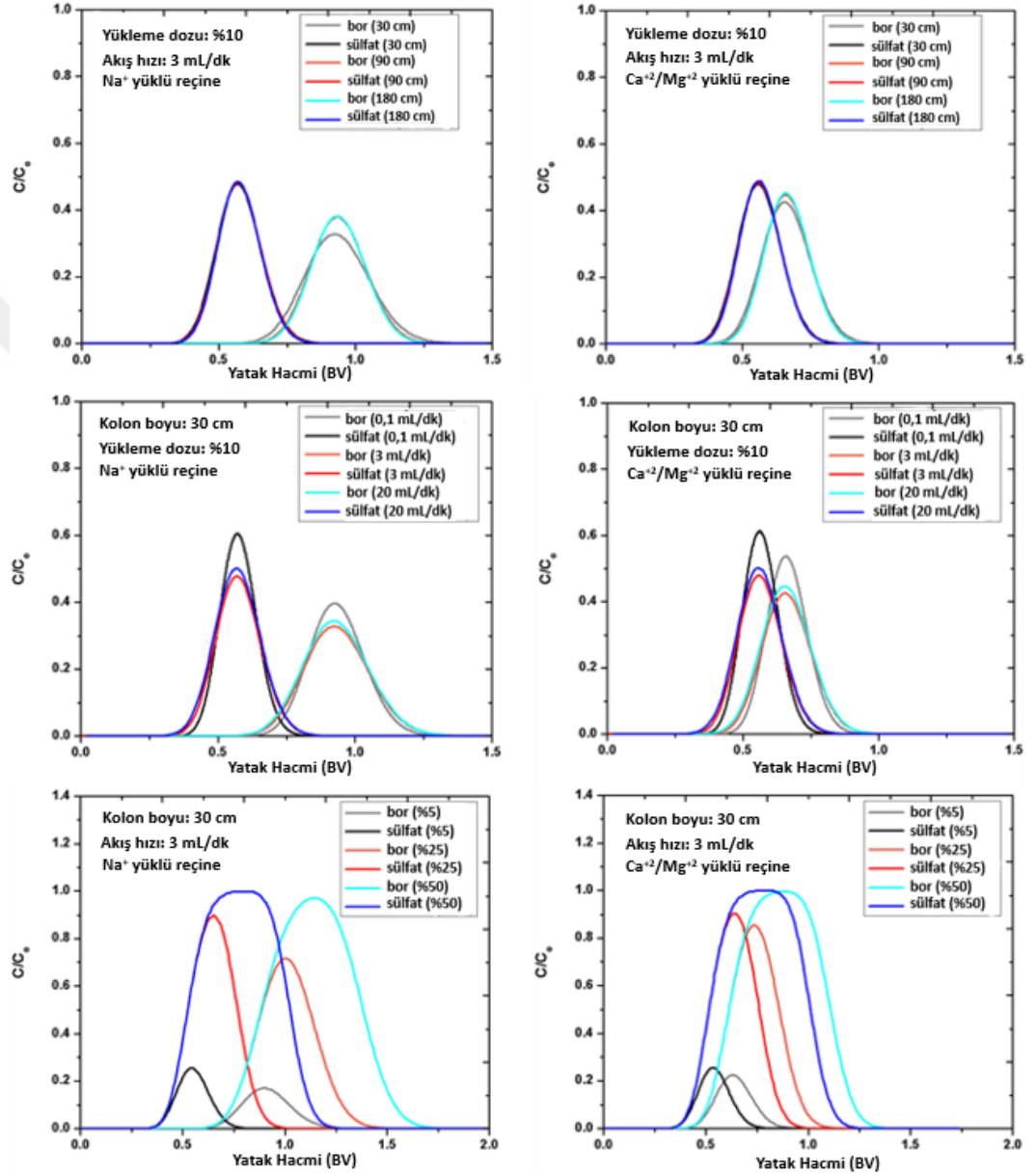
Tablo 4.2: Modelden elde edilen lineer adsorpsiyon katsayıları

Reçine Adı	Parametre	Elde edilen K_d Değeri (L/g)
Finex CS10GC Na^+ formunda kation değiştirici	Bor	$0,727 \pm 0,043$
	Sülfat	$0,287 \pm 0,027$
Finex CS10GC Ca^{+2} ve Mg^{+2} formunda kation değiştirici	Bor	$0,395 \pm 0,070$
	Sülfat	$0,275 \pm 0,026$



Şekil 4.4: Farklı yükleme dozu ve 5 ml/dk akış hızında deneysel ve matematiksel model verileri (Na^+ yüklü reçine için: C_0 , sülfat: 17.593 mg/L, C_0 , bor: 7.322 mg/L; $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ yüklü reçine için: C_0 , sülfat: 20.115 mg/L, C_0 , bor: 7.433 mg/L).

İzleyici çalışması ve deneysel verilere uygun olarak yürütülen çalışmalardan elde edilen verilerin sonucunda, matematiksel modelleme kullanılarak farklı koşullarda deneysel bir düzenek olmadan veri elde edilebilmiştir. Şekil 4.5, çeşitli akış hızları, sütun uzunlukları ve yükleme dozlarında elüsyon eğrilerini içermektedir.



Şekil 4.5: Na⁺ ve Ca²⁺/ Mg²⁺ yüklü reçinenin farklı koşullarda simülasyonu (Na⁺ yüklü reçine için: C₀, sülfat: 17.049 mg/L, C₀, bor: 7.049 mg/L; Ca²⁺/Mg²⁺ yüklü reçine için: C₀, sülfat: 20.723 mg/L, C₀, bor: 7.913 mg/L).

Simülasyonlarda ortalama K_d değerleri (Tablo 4.2) kullanılmıştır. Kolon içindeki akış hızı azaldıkça, dispersiyon etkisi nedeniyle her iki reçinede de biraz daha iyi bir ayrılma gözlenmiştir. Gözenekler içindeki hız azaldıkça, dispersiyon daha az belirgin hale gelmiş, bu durum kolon çıkışında daha keskin bir çıkışa neden olmuştur. Bu nedenle, elüsyon eğrilerinde maksimum C/C_0 , azalan akış hızları ile artmıştır. Daha yüksek çıkış bor konsantrasyonu (daha yüksek C/C_0 ve dar pik genişliği), borik asit kristallerini geri kazanmak için ilerleyen aşamalarda daha az buharlaşma ve dolayısıyla daha az işletim maliyeti gerektirmektedir.

Kolon boyu arttığında, SO_4^{2-} ve borun ayrılması neredeyse aynıdır. Ayrılma üzerindeki ana etki, yükleme dozunda gözlemlenmiştir. Yükleme dozu azaldıkça, ayrılma artmıştır. Ancak, seyrelme nedeniyle C/C_0 önemli ölçüde düşmektedir. Bu noktada, simüle edilen hareketli yatak reaktörlerinin kullanılmasıyla ayrılma verimini artırmak ve çıkış ürün konsantrasyonunu artırmak mümkündür (Corrêa vd., 2023).

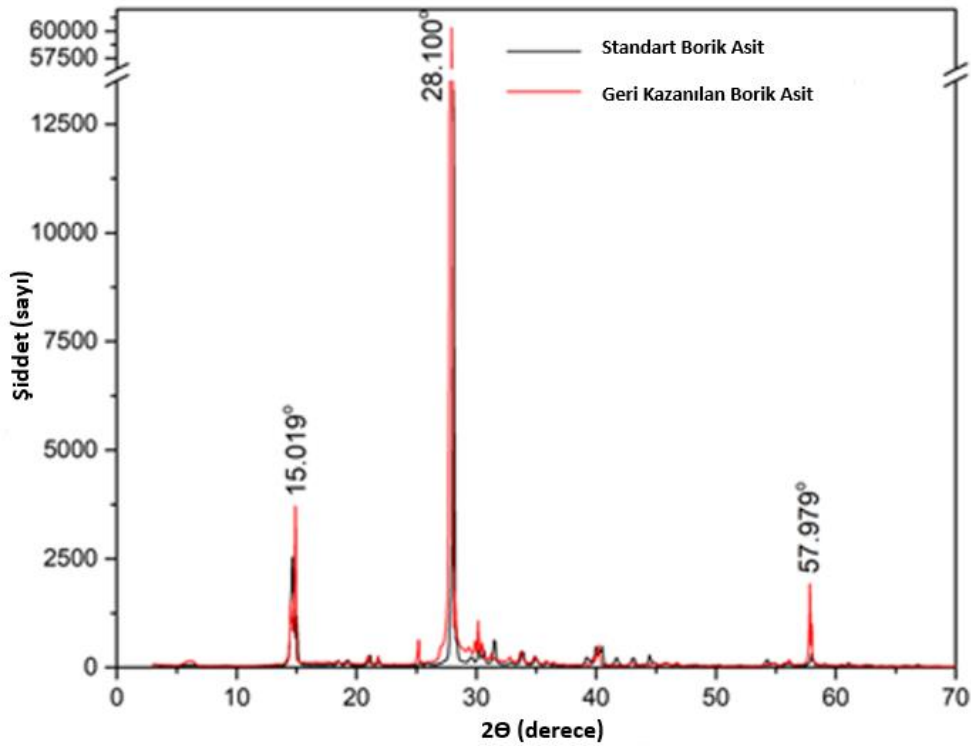
4.4. Saf Borik Asit Karakterizasyonu

Na^+ yüklü reçine kullanıldığında, borun ve safsızlıkların ayrılması neredeyse tam olarak gerçekleşmekte ve %95'in üzerine çıkmaktadır. Bu şekilde, kolon çıkışında toplanan sadece bor içeren numunelerin bir araya getirilmesi ve bu kısmın buharlaştırma ve kristalleşme işlemlerinin gerçekleştirilmesi ile yüksek saflıkta borik asit elde edilebilir.

Ca^{+2} ve Mg^{+2} yüklü reçine kullanıldığında, borun ve safsızlıkların ayrılması Na^+ yüklü reçine kadar belirgin değildir. Ancak, bu aşamada saf bor fazını toplamak yerine çözünmeyen bazı kalsiyumun bor ile birlikte toplanması mümkündür. Kalsiyum sülfat üç farklı formda bulunur: alçı ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$), susuz kalsiyum sülfat (anhidrit, $CaSO_4$) ve kalsiyum sülfat hemihidrat ($CaSO_4 \cdot 1/2H_2O$) (Najibi vd., 1997). Her bir formun sıcaklıkla değişen çözünürlükleri vardır. Ayrıca, magnezyum sülfatın varlığı da $CaSO_4$ 'ın çözünürlüğünü etkiler (Lisitsin-Shmulevsky vd., 2020).

Bu nedenle, $CaSO_4$ 'ın çözünürlüğü deneysel olarak belirlenmiştir. Atık su $90^\circ C$ 'de borik asit konsantrasyonu bu sıcaklıkta çözünürlük sınırının hemen altına ulaşınca kadar buharlaştırılmıştır (23.3 g $B(OH)_3$ / 100 g su). Daha sonra karışım aynı sıcaklıkta süzölmüş ve kalsiyum konsantrasyonu belirlenmiştir.

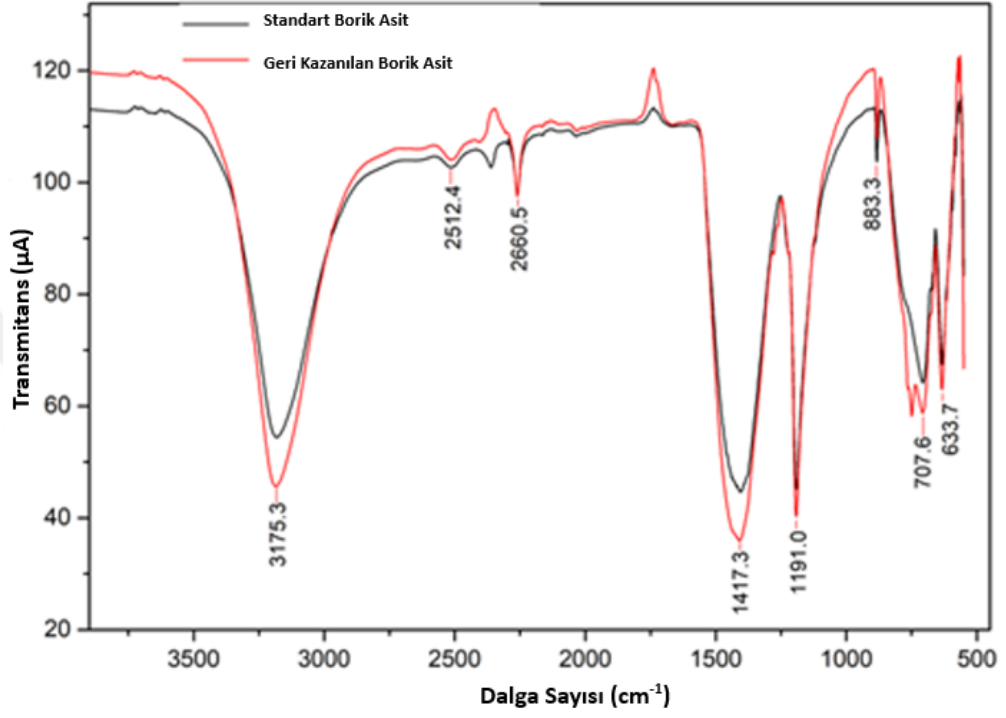
Saflaştırılmış borik asit içeren yatak hacmi fraksiyonları buharlaştırılmış ve 60 °C'de fırınlanarak borik asit kristalleri elde edilmiştir. Şekil 4.6, kromatografik ayrılma deneylerinden elde edilen borik asit kristallerinin XRD görüntüsünü sunmaktadır. Geri kazanılan saflaştırılmış borik asit örneği 10°–60° aralığındadır ve elde edilen bu sonuç standart borik asitle (%99,5-100 saf, Merck KGaA) uyumludur. Elde edilen borik asidin kristal yapısı, XRD sonucundaki belirgin ve keskin piklerle doğrulanmıştır. ICP-OES ile yapılan elementel analiz sonuçları kristal yapısı ile desteklendiğinde numunenin %99,9 borik asit ve %0,1 diğer safsızlıkları içerdiği tespit edilmiştir.



Şekil 4.6: Geri kazanılan ve standart borik asidin toz X-ışını kırınım spektrumu.

Geri kazanılan borik asidin standart borik asit kristalleri ile karşılaştırılan FTIR spektrumu Şekil 4.7'de sunulmaktadır. O-H için genişletilmiş gerilme titreşimleri 3175 cm^{-1} 'de gözlemlenmiştir (Kayı et al., 2018), bu durum yapısal olarak bağlı suyu göstermektedir. 3200-2030 cm^{-1} spektrumundaki titreşim bantları, farklı su formlarını temsil etmektedir. B-O germe titreşimi bandı 1417 cm^{-1} civarında (trigonal düzlemsel borik asit) görülmüştür (Mondal ve Banthia, 2005). Düzlem içi B–O–H bükülmesi 1191 cm^{-1} 'de izlenmiştir ve 883 cm^{-1} 'deki titreşim, asimetrik B–O germe (tetrahedral

borate) olarak atfedilmiştir (Schmidt vd., 2021). Şekil 4.7'de görülebileceği gibi, geri kazanılan asidin IR bantları standart borik asidinkilerle belirgin şekilde eşleşmektedir (%99,5-100 saf, Merck KGaA), bu da atık sudan elde edilen borik asidin önemli bir ekonomik değere sahip olabileceğini düşündürmektedir.



Şekil 4.7: Geri kazanılan ve standart borik asidin kristalin FTIR spektrumu.

5. SONUÇ VE TARTIŞMALAR

Bu çalışmada, borik asidin geri kazanımı için (1) Na^+ formundaki Finex CS10GC katyon değiştirici ve (2) Ca^{2+} ve Mg^{2+} formundaki Finex CS10GC katyon değiştirici ile kromatografik ayırma yöntemi kullanılmıştır. Akış hızının etkisi, 3 ila 10 mL/dk arasında değişen akış hızlarında 0,20 yatak hacmi (BV) için yapılan kolon yükleme miktarı ile gözlemlenmiştir. Ayırma verimleri, sırasıyla 3, 5 ve 10 mL/dk akış hızlarında Finex CS10GC iyon değiştiricide Na^+ formunda %93,3, %95,5 ve %73,2 olarak hesaplanmıştır. Diğer yandan, $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ yüklenmiş reçine sırasıyla %27,7, %23,3 ve %20,9 ayırma verimlerine ulaştığı gözlemlenmiştir. Her iki tür reçine formu birbiri ile kıyaslandığında, Na^+ formundaki Finex CS10GC iyon değiştirici reçinenin en yüksek ayrılma verimine sahip olduğu tespit edilmiştir. Bor iyonlarının Na^+ formundaki reçine üzerindeki gecikmesinin, $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ yüklenmiş reçine üzerindeki gecikmesinden büyük olduğu, bu durumun bor iyonlarının reçinedeki SO_3 grupları ile etkileşiminden kaynaklandığı ve bu etkileşim nedeniyle daha iyi bir ayrılmaya yol açtığı sonucuna varılmıştır. Matematiksel bir model, bor ve sülfatın elüsyon eğrilerini başarıyla modellemiştir. Simülasyonlar, kolon yüksekliğinin artırmasının ayrılma verimini hafifçe artırabileceğini göstermiştir. Atıksudan elde edilen borik asidin kalitesi, X-ışını kırınım spektrumu tekniği (XRD) ve Fourier dönüşümü kızılötesi (FTIR) kullanılarak karakterize edilmiştir. Geri kazanılan borik asidin XRD deseni ve FTIR bantları, belirgin bir şekilde standart kalite borik asitle (%99,5-100 saf, Merck KGaA) eşleşmektedir.

Sonuçlar, atıksu içinde yüksek bor konsantrasyonlu saf borik asidin elde edilmesi için kromatografik ayrılmanın bir hibrit geri dönüş sürecinde uygulanabilirliğini göstermektedir. Yöntemin bir sınırlamalarından biri, Ca^{2+} ve Mg^{2+} yüklü reçine kullanıldığında borun kısmi olarak geri kazanılmasıdır. Öte yandan, Na^+ form reçine kullanıldığında mükemmel bir ayrılma elde edilir; ancak bu reçine için sık rejenerasyon gereklidir. Bu nedenle, gelecekteki çalışmalar, daha iyi ayrılmalar sağlamak için yeni reçinelerin geliştirilmesini gerektirecektir.

KAYNAKLAR

- Akretche, D.-E., Ne Kerdjoudj, H. (2000). Donnan dialysis of copper, gold and silver cyanides with various anion exchange membranes. In *Talanta*, 51.
- Ay E., (2006), “Bazı Magnezyum Boratlı Bileşiklerin Katı-Hal Kimyasal Yöntemlerle Sentezlenmesi ve Karakterizasyon Çalışmaları”, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi.
- Bai, S., Li, J., Ding, W., Chen, S., ve Ya, R. (2022). Removal of boron by a modified resin in fixed bed column: Breakthrough curve analysis using dynamic adsorption models and artificial neural network model. *Chemosphere*, 296.
- Ban, S. H., Im, S. J., Cho, J., Jang, A. (2019). Comparative performance of FO-RO hybrid and two-pass SWRO desalination processes: Boron removal. *Desalination*, 471.
- Biagioni, V., Cerbelli, S. (2022). 50-Fold Reduction of Separation Time in Open-Channel Hydrodynamic Chromatography via Lateral Vortices. *Analytical Chemistry*, 94(27), 9872–9879.
- Bilgin Simsek, E., Beker, U., 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.
- Bilici Baskan, M., Atalay, N. (2014). Boron contamination in drinking- irrigation water and boron removal methods. *Pamukkale University Journal of Engineering Sciences*, 20(3), 78–84.
- Bolan, S., Wijesekara, H., Amarasiri, D., Zhang, T., Ragályi, P., Brdar-Jokanović, M., Rékási, M., Lin, J. Y., Padhye, L. P., Zhao, H., Wang, L., Rinklebe, J., Wang, H., Siddique, K. H. M., Kirkham, M. B., Bolan, N. (2023). Boron contamination and its risk management in terrestrial and aquatic environmental settings. In *Science of the Total Environment*, 894.
- Corrêa, I., Faria, R. P. V., Rodrigues, A. E. (2023). Enhanced simulated moving bed reactor performance for the synthesis of solketal by implementing the ModiCon strategy. *Adsorption*, 79-93.
- Coskun, O. (2016). Separation Techniques: CHROMATOGRAPHY. *Northern Clinics of Istanbul*, 156-160.
- Coskun, O., Öztöpez, Ö. (2019). Chromatographic Applications in Medicine. *European Journal of Science and Technology*, 522–529.
- Czaplicki, S. (2013). Chromatography in Bioactivity Analysis of Compounds. In *Column Chromatography*, 99-112.

- Darwish, N. Bin, Alkhudhiri, A., AlAlawi, A., AlRomaih, H., Hilal, N. (2020). Experimental investigation of forward osmosis process for boron removal from water. *Journal of Water Process Engineering*, 38.
- Eaton, A. D., Clesceri, L. S., Rice, E. W., Greenberg, A. E., Franson, M. A. (2005). Standard methods for the examination of water and wastewater, 21st edn. American Public Health Association, American Waterworks Association, Water Environmental Federation. *Federation. Washington DC*.
- Gallant, S. R., Kundu, A., Cramer, S. M. (1995). Modeling non-linear elution of proteins in ion-exchange chromatography. In *Journal of Chromatography A*, 702.
- Güler, E., Kaya, C., Kabay, N., Arda, M. (2015). Boron removal from seawater: State-of-the-art review. In *Desalination*, 356, 85–93.
- Guo, J., Yang, Y., Gao, X., Yu, J. (2020). Boron extraction from lithium-rich brine using mixed alcohols. *Hydrometallurgy*, 197.
- Hamdaoui, O. (2009). Removal of copper(II) from aqueous phase by Purolite C100-MB cation exchange resin in fixed bed columns: Modeling. *Journal of Hazardous Materials*, 161(2–3), 737–746.
- Helvacı, C. (2004). Minerals: Borates. In *Encyclopedia of Geology*, 510–522.
- Hilal, N., Kim, G. J., Somerfield, C. (2011). Boron removal from saline water: A comprehensive review. In *Desalination*, 273, 23–35.
- Hou, Y., Zhao, Y., Lu, J., Wei, Q., Zang, L., Zhao, X. (2023). Environmental contamination and health risk assessment of potentially toxic trace metal elements in soils near gold mines – A global meta-analysis. In *Environmental Pollution*, 330.
- Houghton, P. J., Raman, A., Houghton, P. J., Raman, A. (1998). Chromatographic fractionation procedures. In *Laboratory Handbook for the Fractionation of Natural Extracts*, 66–81.
- Sahin, S. (2002). A mathematical relationship for the explanation of ion exchange for boron adsorption. *Desalination*, 35-43.
- Indarawis, K., Boyer, T. H. (2012). Alkaline earth metal cation exchange: Effect of mobile counterion and dissolved organic matter. *Environmental Science and Technology*, 46(8), 4591–4598.
- Irawan, C., Kuo, Y. L., Liu, J. C. (2011). Treatment of boron-containing optoelectronic wastewater by precipitation process. *Desalination*, 280(1–3), 146–151.
- Itakura, T., Sasai, R., Itoh, H. (2005). Precipitation recovery of boron from wastewater by hydrothermal mineralization. *Water Research*, 39(12), 2543–2548.

Kabay, N., Köseoğlu, P., Yapici, D., Yüksel, Ü., Yüksel, M. (2013). Coupling ion exchange with ultrafiltration for boron removal from geothermal water-investigation of process parameters and recycle tests. *Desalination*, 316, 17–22.

Kabay, N., Yilmaz, I., Bryjak, M., Yüksel, M. (2006). Removal of boron from aqueous solutions by a hybrid ion exchange-membrane process. *Desalination*, 198(1–3), 158–165.

Kabay, N., Yilmaz, I., Yamac, S., Yuksel, M., Yuksel, U., Yildirim, N., Aydogdu, O., Iwanaga, T., Hirowatari, K. (2004). Removal and recovery of boron from geothermal wastewater by selective ion-exchange resins - II. Field tests. *Desalination*, 167(1–3), 427–438.

Kayı, H. (2018). Theoretical investigation of carbon dioxide capture by aqueous boric acid solution: A termolecular reaction mechanism. *Journal of Boron*, 1-7.

Kim, K. C., Kim, N. Il, Jiang, T., Kim, J. C., Kang, C. I. (2023). Boron recovery from salt lake brine, seawater, and wastewater – A review. In *Hydrometallurgy*, 218.

Kochkodan, V., Darwish, N. Bin, Hilal, N. (2015). *The Chemistry Of Boron in Water*, Boron Separation Processes, 35-62.

Koçyiğit Candar G., (2018), “Bor Cevheri Yıkama Atık Suyundan Çöktürme ve Elektrokoagülasyon Yöntemleri ile Borun Giderimi ve Geri Kazanımı”, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi.

Koseoglu, H., Kabay, N., Yüksel, M., Sarp, S., Arar, Ö., Kitis, M. (2008). Boron removal from seawater using high rejection SWRO membranes - impact of pH, feed concentration, pressure, and cross-flow velocity. *Desalination*, 227(1–3), 253–263.

Kuru, R., Yarat, A. (2017). Boron and a Current Overview of its Effects On Health. *Clinical and Experimental Health Sciences*, 7(3), 107–114.

Li, J., See, K. F., Chi, J. (2019). Water resources and water pollution emissions in China's industrial sector: A green-biased technological progress analysis. *Journal of Cleaner Production*, 229, 1412–1426.

Lisitsin-Shmulevsky, M., Li, X., Hasson, D., Shemer, H., Semiat, R. (2020). Solubility limits of CaSO₄ polymorphs in seawater solutions. *Desalination*, 475.

Masoodi, K. Z., Lone, S. M., Rasool, R. S. (2021). Thin layer chromatography (TLC). In *Advanced Methods in Molecular Biology and Biotechnology*, 143–146.

Melnyk, L., Goncharuk, V., Butnyk, I., Tsapiuk, E. (2005). Boron removal from natural and wastewaters using combined sorption/ membrane process. *Desalination*, 185(1–3), 147–157.

Mondal, S., Banthia, A. K. (2005). Low-temperature synthetic route for boron carbide. *Journal of the European Ceramic Society*, 25(2-3 SPEC. ISS.), 287–291.

- Mutlu-Salmanli, O., Kazak, A., Turken, T., Pasaoglu, M. E., Zeytuncu, B., Koyuncu, I. (2023). Boron removal and recovery via vacuum assisted air gap membrane distillation-crystallization (VAGMD-C): A pilot-scale study. *Desalination*, 547.
- Najibi, S. H., Miiller-Steinhagen, H., Jamialahmadi, M. (1997). *Calcium sulphate scale formation during subcooled flow boiling*, 52.
- Nasef, M. M., Nallappan, M., Ujang, Z. (2014). Polymer-based chelating adsorbents for the selective removal of boron from water and wastewater: A review. In *Reactive and Functional Polymers*, 85, 54–68.
- Öcal, Z. B., Öncel, M. S., Keskinler, B., Khataee, A., Karagündüz, A. (2024). Sustainable treatment of boron industry wastewater with precipitation-adsorption hybrid process and recovery of boron species. *Process Safety and Environmental Protection*, 182, 719–726.
- Omwene, P. I., Öncel, M. S., Çelen, M., Kobya, M. (2018). Heavy metal pollution and spatial distribution in surface sediments of Mustafakemalpaşa stream located in the world's largest borate basin (Turkey). *Chemosphere*, 208, 782–792.
- Özyurt, B., Camcıoğlu, Ş., Fırtın, M., Ateş, Ç., Hapoglu, H. (2019). Boron removal from industrial wastewaters by means of optimized sequential chemical precipitation and coagulation processes. *Desalination and Water Treatment*, 172, 292–300.
- Procházková, M., Touš, M., Horňák, D., Miklas, V., Vondra, M., Máša, V. (2023). Industrial wastewater in the context of European Union water reuse legislation and goals. *Journal of Cleaner Production*, 426.
- Rad, A. S., Shabestari, S. S., Mohseni, S., Aghouzi, S. A. (2016). Study on the adsorption properties of O₃, SO₂, and SO₃ on B-doped graphene using DFT calculations. *Journal of Solid State Chemistry*, 237, 204–210.
- Rischawy, F., Saleh, D., Hahn, T., Oelmeier, S., Spitz, J., Kluters, S. (2019). Good modeling practice for industrial chromatography: Mechanistic modeling of ion exchange chromatography of a bispecific antibody. *Computers and Chemical Engineering*, 130.
- Robards, K., Haddad, P. R., Jackson, P. E. (2004). Introduction and Overview. In *Principles and Practice of Modern Chromatographic Methods*, 1–34.
- Schmidt, M. P., Siciliano, S. D., Peak, D. (2021). The role of monodentate tetrahedral borate complexes in boric acid binding to a soil organic matter analogue. *Chemosphere*, 276.
- Shafeeyan, M. S., Wan Daud, W. M. A., Shamiri, A. (2014). A review of mathematical modeling of fixed-bed columns for carbon dioxide adsorption. In *Chemical Engineering Research and Design*, 961–988.

Shocron, A. N., Uwayid, R., Guyes, E. N., Dykstra, J. E., Suss, M. E. (2023). Order-of-magnitude enhancement in boron removal by membrane-free capacitive deionization. *Chemical Engineering Journal*, 466.

Singh, B. J., Chakraborty, A., Sehgal, R. (2023). A systematic review of industrial wastewater management: Evaluating challenges and enablers. In *Journal of Environmental Management*, 348.

Srivastava, N., Singh, A., Kumari, P., Nishad, J. H., Gautam, V. S., Yadav, M., Bharti, R., Kumar, D., Kharwar, R. N. (2020). Advances in extraction technologies: Isolation and purification of bioactive compounds from biological materials. In *Natural Bioactive Compounds: Technological Advancements*, 409–433.

Tagliabue, M., Reverberi, A. P., Bagatin, R. (2014). Boron removal from water: Needs, challenges and perspectives. In *Journal of Cleaner Production*, 56–64.

Tang, Y. P., Luo, L., Thong, Z., Chung, T. S. (2017). Recent advances in membrane materials and technologies for boron removal. In *Journal of Membrane Science*, 434–446.

Tokoro, C., Kato, T. (2021). Arsenate removal by resin-supported ferric ions: Mechanism, modeling, and column study. *Advanced Powder Technology*, 32(6), 1943–1950.

Tong, Y., Huang, Z., Janssen, A. B. G., Wishart, M., He, W., Wang, X., Zhao, Y. (2022). Influence of social and environmental drivers on nutrient concentrations and ratios in lakes: A comparison between China and Europe. *Water Research*, 227.

Topuz, (2016). DIN 1.2842 çeliğinin borlanması ile oluşan borür tabakası üzerine borlama sıcaklık ve süresinin etkileri. *Journal of Boron*, 15 – 19.

Uliana, N. R., Kuhl, L. A., Quadri, M. B., Oliveira, J. V. (2018). Model and simulation of a packed resin column for biodiesel purification. *Renewable Energy*, 126, 1074–1084.

Yiğitbaşıoğlu, H. (2004). *TÜRKİYE İÇİN ÖNEMLİ BİR MADEN: BOR*. *Coğrafi Bilimler Dergisi*, 2(2), 13-25.

Vogel, T., Zhang, R. (1996). *The HYDRUS Code for Simulating One-Dimensional Water Flow, Solute Transport, and Heat Movement in Variably-Saturated Media*. Version 5.0, 1-131.

Wang, W., Yu, Y., An, T., Li, G., Yip, H. Y., Yu, J. C., Wong, P. K. (2012). Visible-light-driven photocatalytic inactivation of *E. coli* K-12 by bismuth vanadate nanotubes: Bactericidal performance and mechanism. *Environmental Science and Technology*, 46(8), 4599–4606.

Web 1, (2023), <https://www.etimaden.gov.tr/bor-elementi>. (Erişim Tarihi: 26/11/2023).

- Web 2, (2023), <https://www.mta.gov.tr/v3.0/bilgi-merkezi/uleksit>. (Erişim Tarihi: 16/12/2023).
- Web 3, (2023), <https://www.mta.gov.tr/v3.0/bilgi-merkezi/kolemanit>. (Erişim Tarihi: 16/12/2023).
- Web 4, (2023), <https://www.mta.gov.tr/v3.0/bilgi-merkezi/pandermit>. (Erişim Tarihi: 16/12/2023).
- Web 5, (2023), <https://www.mta.gov.tr/v3.0/bilgi-merkezi/hidrobor>. (Erişim Tarihi: 16/12/2023).
- Web 6, (2022), <https://boren.tenmak.gov.tr/tr/calisma-alanlari/rezervler.html>. (Erişim Tarihi: 16/12/2023).
- Web 7, (2023), <https://enerji.gov.tr/bilgimerkezi-tabiikaynaklar-bor>. (Erişim Tarihi: 16/12/2023).
- Web 8, (2018), <https://imib.org.tr/wp-content/uploads/bor.pdf>. (Erişim Tarihi: 16/12/2023).
- Web 9, (2020), <https://stockhouse.com/news/newswire/2020/04/30/the-fifth-element-uncovering-boron-identity>. (Erişim Tarihi: 16/12/2023).
- Web 10, (2023), <https://www.etimaden.gov.tr/>. (Erişim Tarihi: 26/11/2023).
- Web 11, (2012), <https://zaferbayhan.files.wordpress.com/2012/04/iyon-dec49fic59ftirme-prosesi.pdf>. (Erişim Tarihi: 16/12/2023).
- Web 12, (2021), <https://geo.libretexts.org/@go/page/3528>. (Erişim Tarihi: 15/11/2023)
- Wilson, C. L. (1966). Chromatography, An Approach to Chemical Analysis, 192-221.
- Wolska, J., Bryjak, M. (2013). Methods for boron removal from aqueous solutions - A review. In *Desalination*, 310, 18–24.
- Wyness, A. J., Parkman, R. H., Neal, C. (2003). A summary of boron surface water quality data throughout the European Union. *Science of the Total Environment*, 314–316, 255–269.
- Yagmur Goren, A., Recepoglu, Y. K., Karagunduz, A., Khataee, A., Yoon, Y. (2022). A review of boron removal from aqueous solution using carbon-based materials: An assessment of health risks. *Chemosphere*, 293.
- Zelmanov, G., Semiat, R. (2014). 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.

ÖZGEÇMİŞ

Zehra KÖLE lisans eğitimine 2016 yılında Gebze Teknik Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümünde başladı ve eğitimini 2021 yılında bölüm ikinciliği derecesiyle tamamladı. 2021 yılında Gebze Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında yüksek lisans eğitimine başladı. 2022 yılından bu yana Gebze Teknik Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümünde araştırma görevlisi olarak görev yapmaktadır.



TEZ ÇALIŞMASI KAPSAMINDA YAPILAN YAYINLAR

Köle Z., Karagündüz A., (2023), “Atık sulardan borik asit eldesi için kromatografik yöntemlerin kullanılması ve modellenmesi”, 7. Lisansüstü Araştırmalar Sempozyumu, 31 Mayıs-01 Haziran 2023- Kocaeli.

