



Sürekli akış koşullarında sulu çözeltilerden bor giderimi için elektrokimyasal ayırma prosesi tasarlanması ve işletilmesi

Sevgi Polat ^{1,*}

¹Marmara Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, İstanbul 34854, Türkiye

MAKALE BİLGİSİ

Makale Geçmişi:

İlk gönderi 29 Temmuz 2024
Kabul 30 Eylül 2024
Online 31 Aralık 2024

Araştırma Makalesi

DOI: 10.30728/boron.1524438

Anahtar kelimeler:

Akış hücresi tasarımı
Bor giderimi
Elektrokimyasal ayırma prosesi
Sürdürülebilirlik

ÖZET

Ülkemiz açısından stratejik öneme sahip olan bor minerali, uzay teknolojilerinden savunma endüstrisine, cam sektöründen tekstil endüstrisine pek çok alanda yaygın olarak kullanılmaktadır. Doğada genel olarak boric asit ve borat iyonu olarak bulunan bor, yüzey ve yeraltı sularına karışarak kirlenmeye yol açabilmekte ve çevre kirliliğine sebep olmaktadır. Su kaynaklarının kısıtlı olması ve yakın gelecekte dünya nüfusunun su sıkıntısı yaşama olasılığının yüksek olduğu göz önüne alındığında, su arıtımında geleneksel yöntemlerin yanı sıra bor ve borat iyonu gibi kirleticilerin sularda bulunan diğer iyonlar arasından uzaklaştırılmasını sağlayan etkili ve yenilikçi teknolojilerin geliştirilmesi gerekmektedir. Bu çalışmada, sulu çözeltilerde bulunan borat iyonlarının elektrokimyasal ayırma yöntemi kullanılarak sürekli akış koşullarında ayrılması ve geri kazanımı incelenmiştir. Bu kapsamda, öncelikle aktif karbon ile kaplı elektrotlar hazırlanmış, elektrokimyasal ve morfolojik açıdan karakterizasyonu yapılmıştır. Daha sonra sürekli akış koşullarında bor iyon gideriminin yapılabilmesi için akış hücresi tasarlanmış ve elektrokimyasal ayırma prosesine entegrasyonu sağlanmıştır. +1,0/-1,0 V adsorpsiyon ve desorpsiyon koşullarında sistem en az 5 döngü olacak şekilde çalıştırılmış ve bor iyonu giderim verimi %90,3 olarak belirlenmiştir. Ayrıca, bu çalışmada farklı voltaj değerlerinde çalışılmış ve uygulanan potansiyel değerinin 0,75'ten 1,5 V'a artırılmasıyla tutunan bor iyonu miktarını 11,5 mg/g'dan 25,7 mg/g'a çıktığı tespit edilmiştir.

Design and operation of an electrochemical separation process for boron removal from aqueous solutions under continuous flow conditions

ARTICLE INFO

Article History:

Received July 29, 2024
Accepted September 30, 2024
Available online December 31, 2024

Research Article

DOI: 10.30728/boron.1524438

Keywords:

Cell design
Boron removal
Electrochemical separation process
Sustainability

ABSTRACT

Boron mineral which has strategic importance for Türkiye, is widely used in many fields from space technology to the defense industry, from the glass industry to the textile industry. Boron, which is generally found in nature as boric acid and borate ion, can cause pollution by mixing with surface and groundwater and cause environmental pollution. Considering the dwindling sources of water and the possibility of the world population experiencing water scarcity in the near future, effective and innovative technologies need to be developed to separate and to remove pollutants such as boron ions from other ions in the water stream as well as the conventional water treatment process. In this study, the removal and recovery of borate ions in aqueous solutions using the electrochemical separation technique under continuous flow conditions were investigated. In this context, firstly, electrodes coated with activated carbon were prepared and their electrochemical and morphological characterization was performed. Then, a flow cell was designed to perform boron ion removal under continuous flow conditions and its integration into the electrochemical separation system was provided. The system was operated for at least 5 cycles under +1.0/-1.0 V adsorption and desorption conditions and the boron ion removal efficiency was determined as 90.3%. In addition, different voltage values were studied in this study and it was determined that the amount of adsorbed boron ion increased from 11.5 mg/g to 25.7 mg/g by increasing the applied potential value from 0.75 to 1.5 V.

1. Giriş (Introduction)

Bor madeni, Türkiye için ekonomik değeri ve stratejik önemi çok büyük olan bir madendir. Ülkemiz Dünya toplam bor rezervinde yaklaşık olarak %73'lük bir

paya sahiptir [1,2]. Günümüzde bor cevherleri ve türevleri, günlük yaşamın ve sanayinin her alanına girmiş olup ticari olarak çok geniş ve çeşitli alanlarda kullanılmaktadır. Kimya sanayinde en çok yararlanılan ara kimyasal maddelerden biri olarak kullanılmasının

*Corresponding author: sevgi.polat@marmara.edu.tr

yanı sıra, uzay teknolojisinden, bilişim sektörüne, nükleer teknolojiden savaş sanayine kadar pek çok alanda kullanılmaktadır. Ayrıca, cam ve seramik sanayi, temizleme ve beyazlatma endüstrisi, gübre, metalürji ve tekstil endüstrileri de borun yaygın olarak kullanıldığı başlıca sektörlerdir [3-5]. Bor doğada genel olarak borik asit ve borat iyonu olarak bulunur. Borik asit veya borat tuzları suda kolay çözüldükleri için yüzey ve yeraltı sularına karışarak kirlenmeye yol açabilmekte ve atık olarak çevreye verildiklerinde yeraltı sularında birikerek toksik etki göstermektedirler. Bu nedenle, belirli konsantrasyon değerlerinin üzerinde çevresel olarak risk oluştururlar [6,7]. Örneğin, Dünya Sağlık Örgütü içme suları için bor limitini maksimum 2,4 mg/L olarak belirlemişken, bu değer Avrupa Birliği Mevzuatı'na göre 1 mg/L'dir [8]. Daha yüksek bor konsantrasyonu kardiyovasküler, koroner, sinir ve üreme sistemlerinde hasara sebep olmaktadır [5,8,9]. Türk Çevre Mevzuatı'na göre denize deşarj edilecek sudaki bor miktarının 500 mg/L'i geçmemesi gerekmektedir [10]. Ayrıca, kullanım alanına bağlı olarak bor konsantrasyonun belirli değerlerde olması gerektiği bilinmektedir. Örneğin, yarı iletken endüstrisinde, özellikle çip üretimi için yüksek miktarlarda saf su kullanılmakta olup, bu suyun içerdiği bor miktarının da (çiplerin yüzeylerinde kontaminasyon oluşmasını engellemek için) $\mu\text{g/L}$ düzeyinde olması gerekmektedir [11]. Diğer bir kullanım alanı incelendiğinde ise bitkilerin sulama sularında bor konsantrasyonunun 1 mg/L'den yüksek olmamalıdır [12]. Özetle, belirli ve düşük konsantrasyonlarda borun ortamda bulunması insan ve çevre sağlığı açısından olumlu etkiler yaratsa da yüksek miktarlarda bulunması ciddi sorunlara neden olmaktadır. Ayrıca, su ihtiyacının artışı buna karşın su kaynaklarının giderek azalması ve kullanılabilir su kaynaklarının kirlenmeye devam edilmesinden dolayı dünya genelinde yaşanan su sıkıntısı günümüzde üzerinde durulması gereken önemli bir sorun haline gelmiştir. Özellikle su sistemlerinde kirlenmelerin varlığı hem insan sağlığını olumsuz yönde etkilemekte hem de suda yaşayan canlı türleri ve ekosistem dengesi için ciddi sorunlar yaratarak suyun kullanılamaz hale gelmesine sebep olmaktadır [13,14]. Bu kapsamda, sulardaki bor kirliliği oldukça önemli bir çevre problemi haline gelmektedir. Bu nedenle, su sistemlerinde çözülmüş halde bulunan bor iyon derişiminin çevre açısından tehlike oluşturmayacak değerlere düşürülmesi ve geri kazanımın sağlanması gerekmektedir. Bor giderimi ile ilgili literatürde koagülasyon ve sedimentasyon [15], adsorpsiyon [16,17], evaporasyon, ekstraksiyon [18], kristalizasyon [19], iyon değiştirme [20], membran prosesleri [21-24] ve elektrokoagülasyon [25,26] gibi farklı arıtım yöntemleri kullanılan birçok sayıda çalışma mevcuttur. Bu yöntemlerden bazıları bor giderimi alanında başarılı sonuçlar vermekte ve günümüzde halen sıklıkla kullanılmalarına rağmen, adsorbentlerin rejenerasyon süreçlerindeki zorluk ve maliyet, iyon değiştirici reçine ihtiyaçları, membran maliyetlerinin pahalı olması, sürekli bakım gerektirmeleri gibi nedenlerle

çeşitli dezavantajlara da sahip olabilmektedirler [15-26]. Bu nedenle, alternatif ve yenilikçi proseslerin geliştirilmesine ihtiyaç duyulmaktadır. Sulu çözeltilerden bor iyonlarının ekonomik ve yüksek verimle ayrılması/geri kazanımındaki gelişmeler hem ekonomik fayda açısından hem de insan sağlığı ve çevre açısından oldukça önemlidir [27]. Borun yüksek verimle ayrılması işlemi hızlı dönüşüm, elektriksel potansiyel ile kontrol ve tekrar kullanılabilirlik sağlanması açısından elektrokimyasal ayırma yöntemiyle yapılabilir. Ayrıca, elektrokimyasal ayırma işlemi rejenerasyon prosesi sırasında ilave kimyasallara ihtiyaç duyulmaması nedeniyle su ekonomisi ve atık sürdürülebilirliği açısından diğer yöntemlerle kıyaslandığında son derece avantajlıdır [28-31]. Elektrokimyasal ayırma kapsamında bulunan kapasitif deiyonizasyon (KDI) teknolojisi, düşük basınç gerektiren kapasitörlerin kullanılması ile iyonların ayrılması esaslı üzerine çalışan önemli bir prosestir [32,33]. KDI prosesi, düşük elektrik potansiyelinin aralarında su akışı olan iki paralel elektrot plakasına uygulanması sonucu suda bulunan iyonların zıt yüklü elektrotların yüzeyinde oluşan elektrik çift tabakanın içine adsorbe olması prensibiyle çalışmaktadır. Bu prosesin en önemli avantajı oldukça düşük enerji tüketimidir [34]. Bu kapsamda bu çalışmada, ülkemiz açısından stratejik öneme sahip borun sürekli akış koşullarında tasarlanan akış hücresi ve kurulan yenilikçi elektrokimyasal ayırma prosesi kullanılarak adsorpsiyon ve desorpsiyon süreci incelenmiştir.

2. Yöntemler (Methods)

2.1. Elektrotların Hazırlanması ve Karakterizasyonu (Preparation and Characterization of Electrodes)

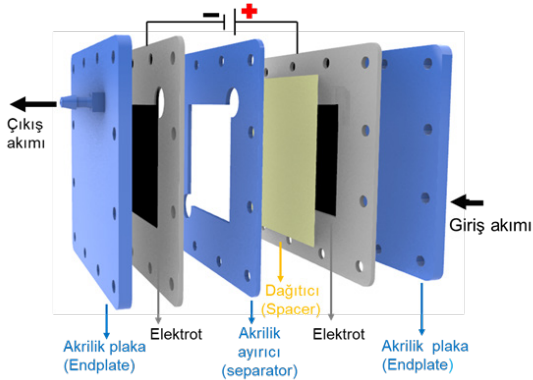
Bu çalışma kapsamında, 1×2 cm (aktif yüzey alanı olarak 1×1 cm²) ve 8×8 cm (aktif yüzey alanı 5×5 cm²)'lik olmak üzere iki farklı ölçekte elektrotlar hazırlanmıştır. Elektrotların hazırlanmasında Toray karbon kağıdı (TGP-H-60, Toray, Japonya), aktif karbon (Merck, ABD), karbon siyahı (Nanografi, Türkiye), poliviniliden florür (PVDF, Nanografi, Türkiye) ve çözücü olarak da aseton (Merck, ABD) kullanılmıştır. Besleme çözeltilerinin hazırlanmasında ise Merck firmasından temin edilen sodyum tetraborat dekahidrat kullanılmıştır. Ağırlıkça aktif karbon: karbon siyahı: PVDF oranı 85:10:5 olacak şekilde tartılmış ve 20 ml aseton eklenerek hazırlanan karışımın 2 saat karıştırılması sağlanmıştır. Daha sonra elde edilen bu süspansiyon daldırılmalı ultrasonik prob kullanılarak 1 saat ultrasonikasyon işlemine tabi tutulmuştur. Damlatma (drop casting) yöntemi kullanılarak elektrotlar hazırlanmıştır. Hazırlanan elektrotlar döngüsel voltametri, yüzey alanı ölçümü (BET) ve taramalı elektron mikroskopu (SEM, Zeiss EVO LS 10, Almanya) analiz yöntemleri kullanılarak karakterize edilmiştir. Elektrokimyasal karakterizasyon işlemi döngüsel voltametre kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Döngüsel voltammogramlar üç elektrotlu sistem kullanılarak 5 mV/s tarama hızında 5 döngü olacak şekilde kaydedilmiştir. Referans elektrot olarak Ag/

AgCl ve karşıit elektrot olarak da platinyum plaka kullanılmıştır.

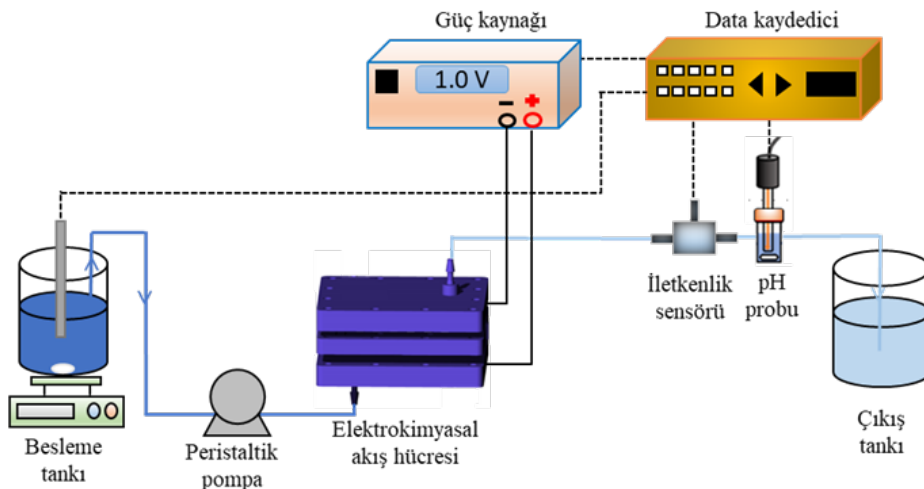
Elektrotların morfolojik özellikleri SEM, yüzey alanı ise Quantachrome marka Quadrosorb SI cihazı (ABD) kullanılarak belirlenmiştir. Elektrotların yüzeyini kaplayan aktif karbon numunesine ilk olarak 8 saat boyunca 120°C'de gaz giderme işlemi uygulanmış, ardından örneklerin 77 K'de azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi alınmıştır. Yüzey alanı hesaplamasında Brunauer-Emmett-Teller (BET) eşitliği kullanılmıştır.

2.2. Elektrokimyasal Hücre Tasarımı (Electrochemical Cell Design)

Bu çalışmada, sürekli akış koşullarında borat iyonu giderimi deneyleri için Rhinoceros 3D (Robert McNeel & Associates, ABD) yazılımı kullanılarak elektrokimyasal akış hücre tasarımı yapılmıştır. Şekil 1'de deneylerde kullanılan akış hücresinin temel parçalarını gösteren 3 boyutlu çizimi verilmiştir. Elektrokimyasal hücre (8×8 cm) 2 adet akrilikten oluşan plaka, 2 adet simetrik aktif karbon ile kaplı elektrot, 2 adet titanyum kollektör, 1 adet akrilikten yapılmış ayırıcı plaka ve 1 adet akışın hücre içerisinden homojen ve etkin olarak geçişini sağlayacak polimer dağıtıcıdan (spacer) oluşmaktadır.



Şekil 1. Elektrokimyasal akış hücresinin 3 boyutlu görseli (3-dimensional image of the electrochemical flow cell)



Şekil 2. Elektrokimyasal ayırma sistemi düzeneğinin şematik gösterimi (Schematic representation of electrochemical separation system's setup)

2.3. Elektrokimyasal Proses/Deney Düzeneği (Electrochemical Process/Experimental Setup)

Proses besleme tankı, besleme çözeltisini elektrokimyasal hücreye farklı akış hızlarında besleyecek peristaltik pompa, elektrokimyasal hücre, güç kaynağı, iletkenlik sensörü (eDAQ, Avustralya), pH probu (eDAQ, Avustralya) ve kaydedicileri ve çıkış tankından oluşmaktadır. Şekil 2'de deney düzeneğinin şematik gösterimi verilmiştir.

Deneylerde beş döngü olacak şekilde adsorpsiyon ve desorpsiyon çalışmaları yürütülmüştür. Bor çözeltisi hücreye peristaltik pompa aracılığıyla 1 ml/dk akış hızında beslenmiş ve 0,75, 1,0, 1,25 ve 1,5 V olmak üzere dört farklı voltaj değerinde çalışılmıştır. Öncelikle besleme çözeltisi prosese beslenmiş ve bu çözelti elektrokimyasal hücreye girdiği an itibariyle sisteme voltaj uygulanarak iyonların elektrot yüzeylerine tutunması sağlanmıştır. Elektrokimyasal hücreyi terk eden çözeltinin inline olarak iletkenlik ve pH değerleri sürekli olarak kaydedilmiştir. Adsorpsiyon ve desorpsiyon prosesi boyunca, belirli zaman aralıklarında çıkış akımından numuneler alınmış, iyon derişimi indüktif eşleşmiş plazma atomik emisyon spektroskopisi (ICP-OES, Spectro Analytical Instruments, Almanya) kullanılarak belirlenmiş ve verim hesaplanmıştır.

Elektrot yüzeyine kaplanan aktif karbonun birim kütlesi başına tutunan borat iyonu miktarı (q_e) ve adsorplanan borat iyonu yüzdesi (verim) Eşitlik 1 ve 2 kullanılarak hesaplanmıştır. C_i başlangıç konsantrasyonunu, C_t çıkış akımındaki borat konsantrasyonunu (mg/L), V çözeltinin hacmini (L), w ise aktif karbon elektrotun kütlesini (g) göstermektedir.

$$q_e = \frac{(C_i - C_t) \times V}{w} \quad (1)$$

$$\text{Verim (\%)} = \frac{(C_i - C_t)}{C_i} \times 100 \quad (2)$$

3. Sonuçlar ve Tartışma (Results and Discussion)

3.1. Elektrot Karakterizasyonu (Electrode Characterization)

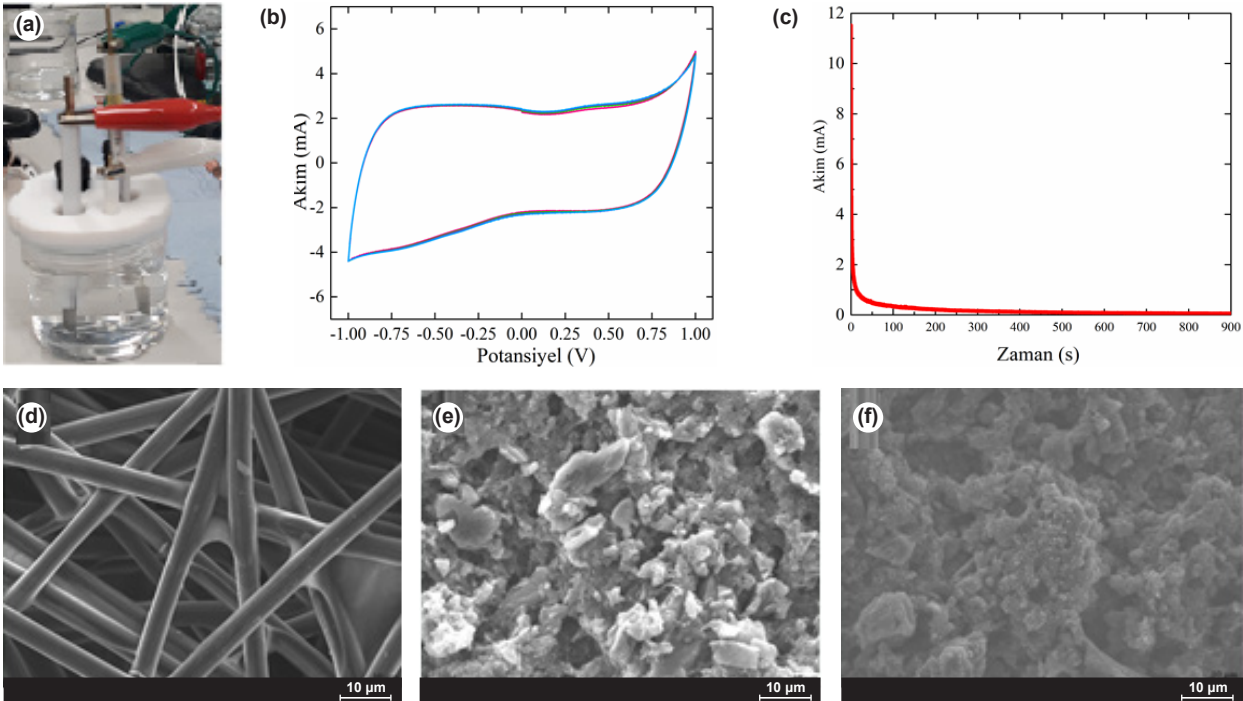
Bu çalışmada aktif karbon ile kaplanmış elektrotların elektrokimyasal olarak karakterizasyonu için döngüsel voltametri (CV) yararlanılmıştır. Ölçümlerde Şekil 3a'da verilen üç elektrot konfigürasyonu kullanılmış, yüzeyi aktif karbon ile kaplanmış Toray karbon kâğıdı, platin plaka ve Ag/AgCl sırasıyla çalışma, karşıt ve referans elektrot olarak kullanılmıştır. CV ölçümleri için potansiyel aralığı -1V ile +1V arasında seçilmiş olup, en az 5 döngü olacak şekilde 5 mV/s tarama hızında 0,1M potasyum sülfat (K_2SO_4) çözeltisi kullanarak analiz yapılmış ve elde edilen CV eğrisi Şekil 3b'de verilmiştir. Ayrıca, çalışma elektrodunun borat iyonunu adsorpsiyonu açısından performansı kronoamperometri kullanarak belirlenmiş, ölçümler 900 saniye 0,8 V potansiyel uygulanarak alınmış ve elde edilen sonuç Şekil 3c'de verilmiştir.

Şekil 3'te verilen elektrokimyasal karakterizasyon sonuçları incelendiğinde, CV eğrisinin beş döngü için de aynı eğilimi gösterdiği yani elektrokimyasal olarak kararlı olduğu ve literatürdeki çalışmalarla [35,36] da uyumlu olarak dikdörtgensel davranış gösterdiği belirlenmiştir. Şekil 3d-f'de verilen SEM analiz görüntüleri incelendiğinde Toray karbon kâğıdının yüzeyinin yaklaşık 10 μm çapa sahip karbon fiber

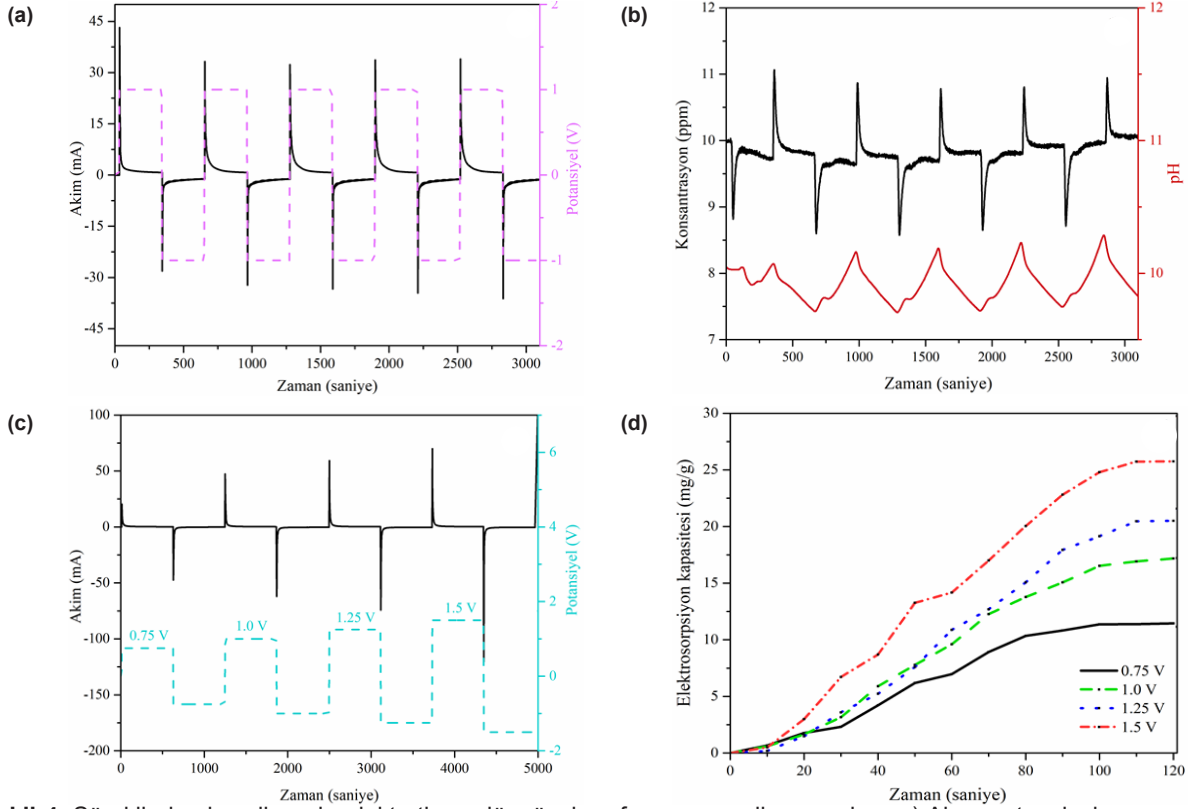
yapılarından oluştuğu belirlenmiştir. Yüzeyin aktif karbon ile kaplanmasından sonra elektrot yüzeyi tamamen değişerek, homojen olmayan daha gözenekli yapıya sahip bir morfolojiye sahip olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, aktif karbon ile kaplanmış yüzeydeki BET spesifik yüzey alanı 694 m^2/g olarak ölçülmüştür. Borat iyonlarının adsorpsiyonu sonucunda elektrot yüzeyinin değiştiği, boşlukların azaldığı ve daha homojen yüzeye sahip olduğu tespit edilmiştir.

3.2. Sürekli Akış Koşullarında Bor Adsorpsiyon ve Desorpsiyon Sonuçları (Boron Adsorption and Desorption Results under Continuous Flow Conditions)

Aktif yüzey alanı $1 \times 1 \text{ cm}^2$ olan çalışma elektrodunun elektrokimyasal ve morfolojik karakterizasyon işleminin tamamlanmasından sonra, aktif yüzey alanı $5 \times 5 \text{ cm}^2$ olan elektrotlar hazırlanmış ve elektrokimyasal akış hücresine yerleştirilmiştir. 10 mg/L boraks dekahidrat çözeltisi 1,0 ml/dakika akış hızında peristaltik pompa aracılığıyla ayırma sistemine 5 döngü adsorpsiyon-desorpsiyon olacak şekilde sürekli olarak beslenmiştir. Her bir döngü için 10 ml besleme çözeltisi kullanılmıştır. Çıkış akımının iletkenlik ve pH değerleri inline olarak ölçülmüş, adsorpsiyon deneylerinde +1,0 V, desorpsiyon deneylerinde ise -1,0 V potansiyel sürekli olarak uygulanmıştır. Şekil 4a ve 4b'de zamana bağlı olarak değişen akım değerleri ve akış hücresini terk eden çözeltinin iletkenliğe bağlı olarak hesaplanan konsantrasyon ve pH değerleri verilmiştir.



Şekil 3. a) Elektrokimyasal karakterizasyon işleminde kullanılan elektrot hücresi, çalışma elektrodunun b) dönüşümlü voltametri (CV) eğrisi ve c) kronoamperometrik (CA) eğrisi, d) Toray karbon kâğıdı, e) aktif karbon ile kaplanmış çalışma elektrodu, f) bor adsorpsiyonu sonrasında çalışma elektrodunun 1000X büyütmede elde edilen SEM görüntüleri (Ölçek çubuğu: 10 μm) (a) Electrode cell used in the electrochemical characterization process, b) cyclic voltammetry (CV) curve and c) chronoamperometric (CA) curve of the working electrode, SEM images obtained at 1000X magnification of d) Toray carbon paper electrode, e) working electrode coated with activated carbon, f) working electrode after boron adsorption (Scale bar: 10 μm)

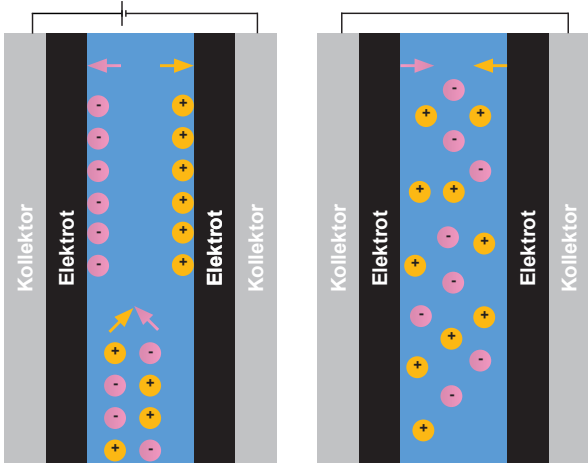


Şekil 4. Sürekli akış koşullarında elektrotların dögüsel performans analiz sonuçları. a) Akım-potansiyel-zaman grafiği, b) zamana bağlı olarak konsantrasyon ve pH değişim grafikleri, c) farklı potansiyel değerlerinde zamana bağlı akım değişimi grafiği d) farklı potansiyel değerleri için zamana bağlı olarak hesaplanan elektrosorpsiyon kapasitesi değerleri (Cyclic performance analysis results of electrodes under continuous flow conditions. a) Current-voltage-time profiles, b) Concentration and pH change profiles with time, c) current change profile with time at different applied potentials, d) electrosorption capacity values calculated as a function of time for different applied potentials)

Şekil 4a'da verilen sonuçlar incelendiğinde, her bir adsorpsiyon-desorpsiyon dögüsü için benzer akım değişimi eğilimi belirlenmiştir. Şekil 4b'de verilen zamana bağlı konsantrasyon değişimi grafiği incelendiğinde, başlangıçta çözeltili derişimi 10 mg/L olarak ölçülmüştür. 5 dögü olacak şekilde elektrotlara 5 dakika 1,0 V ve 5 dakika -1,0 V uygulanmıştır. Sistem +1,0 V koşullarında çalıştırıldığında, çıkış akımındaki borat iyonu konsantrasyonunun besleme çözeltilisine göre düştüğü tespit edilmiştir. Elektrotlara gerilim uygulanmasıyla besleme akımında bulunan borat iyonları aktif karbon ile kaplanmış elektrot yüzeylerine adsorbe olmuştur (Şekil 4a). Yüzeye tutunan bu iyonlar çözeltildeki iyon miktarının düşmesine ve buna bağlı olarak da çıkış akımında ölçülen iletkenlik değerinin yani iyon konsantrasyonunun azalmasına sebep olmuştur. Daha sonra aktif karbonla kaplanmış elektrotlar doğgunluk seviyesine ulaşıp ve çıkış akımında ölçülen konsantrasyon, başlangıç besleme çözeltili konsantrasyonunun değerine geri dönmüştür. Hem elektrotların rejenerasyonu hem de borat iyonlarının geri kazanılması için sisteme adsorpsiyon işleminde uygulanan gerilime eşit ancak negatif değer olan -1,0 V uygulanmıştır. Desorpsiyon sürecinde, elektrot yüzeyine adsorplanmış olan borat iyonları çözeltiliye geri dönmüş ve bu durum da çıkış akımında ölçülen konsantrasyon değerinin artışına neden olmuştur (Şekil 4b). Bu süreç 5 dögü olacak

şekilde yapılmış ve tüm dögüler için benzer sonuçlar elde edilmiştir. Bu çalışmada ayrıca 0,75, 1,0, 1,25 ve 1,5 V olmak üzere dört farklı voltaj değerinde çalışılmış ve sonuçlar Şekil 4c ve 4d'de verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde uygulanan potansiyel değerinin 0,75'ten 1,5 V'a artırılmasıyla tutunan bor iyonu miktarı 11,5 mg/g'dan 25,7 mg/g'a çıkmıştır. Ayrıca, Şekil 4d incelendiğinde, zamana bağlı olarak adsorbe edilen bor iyonu konsantrasyonu artığı belirlenmiştir. Literatürde aktif karbon kullanılarak KDI prosesi ile bor iyon giderimi üzerine yapılan çalışmalar incelendiğinde, Kluczka ve arkadaşları [37] tarafından modifiye edilmiş aktif karbon kullanıldığında adsorpsiyon kapasitesi 1,5 mg/g, Halim ve arkadaşları [38] tarafından ise maksimum adsorpsiyon kapasitesi 5,0 mg/g olarak hesaplanmıştır.

Adsorpsiyon ve desorpsiyon süresince çıkış çözeltilisinin pH'ı 10,29 ile 9,71 arasında değişmiş, adsorpsiyon aşamasında pH değerleri artarken desorpsiyon aşamasında ise bu değer azalmıştır. Ayrıca, adsorplanan ve geri kazanılan iyon miktarının kantitatif olarak belirlenmesi için belirli zaman aralıklarında çıkış akımından numuneler alınmış ve analiz edilmiştir. Adsorpsiyon ve desorpsiyon sürecinde akış hücrelerinin şematik gösterimi Şekil 5'de verilmiştir. 5. dögü sonunda adsorpsiyon ve desorpsiyon verimi %90,3 ve %88,7 olarak hesaplanmıştır.

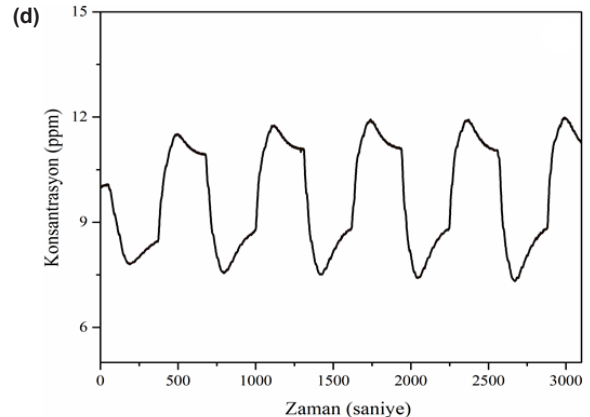
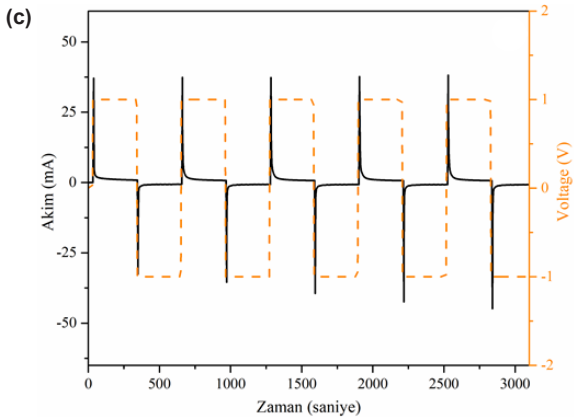
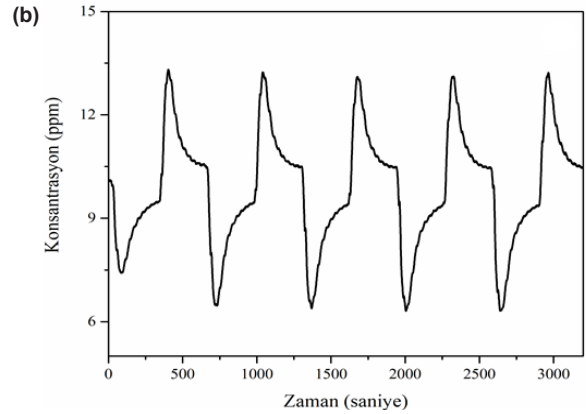
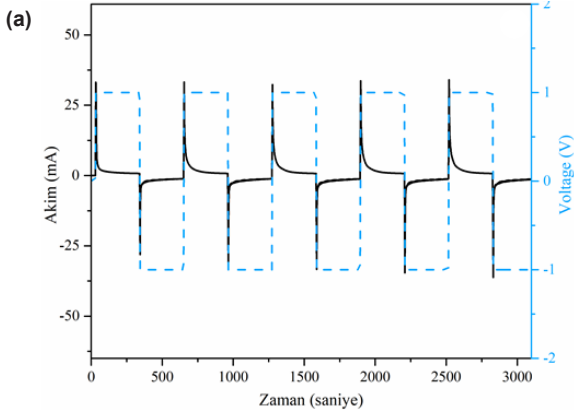


Şekil 5. Adsorpsiyon ve desorpsiyon sürecinde akış hücresinin şematik gösterimi (Schematic representation of the flow cell during adsorption and desorption)

Bu çalışmada ayrıca akış hızının adsorpsiyon ve desorpsiyon verimine etkisi incelenmiştir. Bu kapsamda, sabit potansiyel değerinde (+1,0/-1,0 V) 4 ve 10 ml/dk akış hızı olmak üzere iki farklı akış hızında ölçümler alınmış ve sonuçlar Şekil 6'da verilmiştir. 5. döngü sonunda elde edilen bor giderim verimi 4 ve 10 ml/dk akış hızı için sırasıyla %81,6 ve %67,1 olarak hesaplanmıştır.

4. Sonuçlar (Conclusions)

Bu çalışmada, sürekli akış koşullarında bor iyonlarının sulu çözeltilerden elektrokimyasal ayırma yöntemi ile giderilmesi ve geri kazanımı incelenmiştir. Bu kapsamda, ilk olarak aktif karbon ile kaplanmış elektrotlar hazırlanmış ve karakterize edilmiştir. Dönüşümlü voltametri sonuçları elektrokimyasal açıdan kararlı elektrotların elde edildiği ve SEM görüntüleri elektrot yüzeylerinin gözenekli bir yapıya sahip olduğunu göstermiştir. Ayrıca, elektrotların BET spesifik yüzey alanı 694 m²/g olarak ölçülmüştür. Daha sonra akış ortamında adsorpsiyon ve desorpsiyon çalışmalarının yürütülebilmesi için akış hücresi tasarlanmıştır. Sürekli akış koşullarında, 0,75, 1,0, 1,25 ve 1,5 V voltaj değerlerinde tutunan bor iyonu miktarı sırasıyla 11,5, 17,2, 20,5 ve 25,7 mg/g olarak hesaplanmıştır. Tasarlanan elektrokimyasal ayırma prosesi sulu çözeltilerde bulunan bor iyonlarının hem adsorpsiyon hem de desorpsiyonunun başarıyla gerçekleştirilmesini sağlamıştır. Bu proses kullanılarak sürekli akış koşullarında %90'nın üzerinde bor giderimi sağlanmıştır. Bu çalışmadan elde edilen sonuçların hem bor iyonlarının giderimi ve geri kazanımı açısından yenilikçi teknolojiler geliştirmesine hem de su kirliliği, çevrenin korunumu ve su sürdürülebilirliğine katkı sağlayacağı düşünülmektedir.



Şekil 6. Farklı akış hızlarında elektrotların dögüsel performans analiz sonuçları. 4 ml/dk akış hızı için a) akım-potansiyel-zaman ve b) konsantrasyon-zaman grafiği, 10 ml/dk akış hızı için c) akım-potansiyel-zaman ve d) konsantrasyon-zaman grafiği (Cyclic performance of analysis results of electrodes at different flow rates. a) Current-voltage-time profiles and b) concentration-time profiles for 4 ml/min, c) current-voltage-time profiles and d) concentration-time profiles for 10 ml/min)

5. Teşekkürler (Acknowledgements)

Bu çalışma, Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) tarafından 123M952 numaralı proje ile desteklenmiştir. Projeye verdiği destekten ötürü TÜBİTAK'a teşekkürlerimi sunarım.

Kaynaklar (References)

- [1] Çelen, Y. Y., Evcin, A., Akkurt, I., Bezir, N. Ç., Günoğlu, K., & Kutu, N. (2019). Evaluation of boron waste and barite against radiation. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 16, 5267-5274. <https://doi.org/10.1007/s13762-019-02333-3>
- [2] Eti Maden. (2024, October). *Boron as the rising value of Turkey*. <https://www.etimaden.gov.tr/en/boron-in-turkey>
- [3] Yu, N., Jiang, H., Luo, Z., Geng, W., & Zhu, J. (2023). Boron adsorption using NMDG-modified polypropylene melt-blown fibers induced by ultraviolet grafting. *Polymers*, 15(10), 2252. <https://doi.org/10.3390/polym15102252>
- [4] Altınbaş, B. F., & Yüksel, A. (2024). Synthesis of a novel cellulose-based adsorbent from olive tree pruning waste for removal of boron from aqueous solution. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 14, 20117-20127. <https://doi.org/10.1007/s13399-023-04147-3>
- [5] Kim, K. C., Kim, N., Jiang, T., Kim, J. C., & Kang, C. I. (2023). Boron recovery from saltlake brine, seawater, and wastewater-A review. *Hydrometallurgy*, 218, 106062. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2023.106062>
- [6] Vasudevan, S. & Lakshmi, J. (2012). Electrochemical removal of boron from water: Adsorption and thermodynamic studies. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 90(4), 1017-1026. <https://doi.org/10.1002/cjce.20585>
- [7] Avraham, E., Noked, M., Soffer, A., & Aurbach, D. (2011). The feasibility of boron removal from water by capacitive deionization. *Electrochimica Acta*, 56(18), 6312-6317. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.05.037>
- [8] Goren, A. Y., 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, 133587. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.133587>
- [9] Bryjak, M., Wolska, J., & Kabay, N. (2008). Removal of boron from seawater by adsorption-membrane hybrid process: Implementation and challenges. *Desalination*, 223(1-3), 57-62. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2007.01.202>
- [10] Bilen, M., Ateş, Ç., & Bayraktar, B. (2018). Determination of optimal conditions in boron factory wastewater chemical treatment process via response surface methodology. *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 33(1), 267-278. <https://doi.org/10.17341/gazimmfd.406798>
- [11] Tanaka, Y. (2007). Electro-deionization. *Membrane Science and Technology*, 12, 437-460. [https://doi.org/10.1016/S0927-5193\(07\)12018-0](https://doi.org/10.1016/S0927-5193(07)12018-0)
- [12] Meng, X., Luo, R., Guo, G., Li, Y., Fang, H., Bai, P., ... & Guo, X. (2022). Boron adsorption and isotopic separation from water by isostructural metal-organic frameworks MIL-100(M). *Desalination*, 541, 116038. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2022.116038>
- [13] Guo, Z., Wang, R., Ren, W., Cheng, M., Wang, Z., Li, W., & Zhang, M. (2022). Synthesis of distorted octahedral C-doped nickel nanocrystals encapsulated in CNTs: A highly active and stable catalyst for water pollutions treatment. *Chemical Engineering Journal*, 446, 136805. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.136805>
- [14] Zhu, W., Li, Y., Dai, L., Li, J., Li, X., Li, W., ... & Chen, T. (2018). Bioassembly of fungal hyphae/carbon nanotubes composite as a versatile adsorbent for water pollution control. *Chemical Engineering Journal*, 339, 214-222. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.01.134>
- [15] Lin, J. Y., Mahasti, N. N., & Huang, Y. H. (2021). Recent advances in adsorption and coagulation for boron removal from wastewater: A comprehensive review. *Journal of Hazardous Materials*, 407, 124401. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124401>
- [16] Xia, N. N., Zhang, H. Y., Hu, Z. H., Kong, F., & He, F. (2021). A functionalized bio-based material with abundant mesopores and catechol groups for efficient removal of boron. *Chemosphere*, 263, 12820. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128202>
- [17] Qiu, X., Sasaki, K., Hirajima, T., Ideta, K., & Miyawaki, J. (2014). One-step synthesis of layered double hydroxide-intercalated gluconate for removal of borate. *Separation and Purification Technology*, 123, 114-123. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2013.12.031>
- [18] Wolska, J., & Bryjak, M. (2013). Methods for boron removal from aqueous solutions-A review. *Desalination*, 310, 18-24. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2012.08.003>
- [19] Lin, J. Y., Mahasti, N. N. N., & Huan, Y. H. (2021). Fluidized-bed crystallization of barium perborate for continuous boron removal from concentrated solution: Supersaturation as a master variable. *Separation and Purification Technology*, 278, 119588. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.119588>
- [20] Biçak, N. Bulutçu, N. Şenkal, B. F. & Gazi, M. (2001). Modification of crosslinked glycidyl methacrylate-based polymers for boron-specific column extraction. *Reactive & Functional Polymers*, 47(3), 175-184. [https://doi.org/10.1016/S1381-5148\(01\)00025-6](https://doi.org/10.1016/S1381-5148(01)00025-6)
- [21] Wang, S., Bing, S., Zhang, H., Zhou, Y., Zhang, L., & Gao, C. (2022). Surface engineering design of polyamide membranes for enhanced boron removal in seawater desalination. *Journal of Membrane Science*, 651, 120425. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2022.120425>
- [22] Ghiasi, S., Mohammadi, T., & Tofighy, M. A. (2022). Hybrid nanofiltration thin film hollow fiber membranes with adsorptive supports containing bentonite and LDH nanoclays for boron removal. *Journal of Membrane Science*, 655, 120576. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2022.120576>
- [23] Tang, Y. P., Luo, L., Thong, Z., & Chung, T. S. (2017). Recent advances in membrane materials and technologies for boron removal. *Journal of Membrane Science*, 541, 434-446. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.07.015>

- [24] Guesmi, F., Louati, I., Hannachi, C., & Hamrouni, B. (2020). Optimization of boron removal from water by electro dialysis using response surface methodology. *Water Science and Technology*, 81(2), 293-300. <https://doi.org/10.2166/wst.2020.105>
- [25] Isa, M. H., Ezechi, E. H., Ahmed, Z., Magram, S. F., & Kutty, S. R. M. (2014). Boron removal by electrocoagulation and recovery. *Water Research*, 51, 113-123. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.12.024>
- [26] Ezechi, E. H., Isa, M. H., Kutty, S. R. M., & Yaqub, A. (2014). Boron removal from produced water using electrocoagulation. *Process Safety and Environmental Protection*, 92(6), 509-514. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2014.08.003>
- [27] Haddadi, E., Gujar, J. G., & Sonawane, S. S. (2023). Kinetics and isotherm studies for the adsorption of boron from water using titanium dioxide. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 101(3), 1335-1344. <https://doi.org/10.1002/cjce.24429>
- [28] Su, X., Kushima, A., Halliday, C., Zhou, J., Li, J., & Hatton, T. A. (2018). Electrochemically-mediated selective capture of heavy metal chromium and arsenic oxyanions from water. *Nature Communications*, 9, 4701. <https://doi.org/10.1038/s41467-018-07159-0>
- [29] Dash, A., & Chakravarty, R. (2014). Electrochemical separation: Promises, opportunities, and challenges to develop next-generation radionuclide generators to meet clinical demands. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53, 3766-3777. <https://doi.org/10.1021/ie404369y>
- [30] Su, X. (2020). Electrochemical interfaces for chemical and biomolecular separations. *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, 46, 77-93. <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2020.04.005>
- [31] Su, X., & Hatton, T. A. (2017). Redox-electrodes for selective electrochemical separations. *Advances in Colloid and Interface Science*, 244, 6-20. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2016.09.001>
- [32] Porada, S., Zhao, R., Van der Wal, A., Presser, V., & Biesheuvel, P. M. (2013). Review on the science and technology of water desalination by capacitive deionization. *Progress in Materials Science*, 58(8), 1388-1442. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2013.03.005>
- [33] Anderson, M. A., Cudero, A. L. & Palma, J. (2010). Capacitive deionization as an electrochemical means of saving energy and delivering clean water. Comparison to present desalination practices: Will it compete? *Electrochimica Acta*, 55(12), 3845-3856. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.02.012>
- [34] Subramani, A., Badruzzaman, M., Oppenheimer, J., & Jacangelo, J. G. (2011). Energy minimization strategies and renewable energy utilization for desalination: a review. *Water Research*, 45(5), 1907-1920. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.12.032>
- [35] Shabeeba, P., Thayyila, M. S., Pillaic, M. P., Soufeenaa, P. P., & Niveditha, C. V. (2018). Electrochemical investigation of activated carbon electrode supercapacitors. *Russian Journal of Electrochemistry*, 54, 302-308. <https://doi.org/10.1134/S1023193517120096>
- [36] Gurten Inal, I. I., & Aktas, Z. (2020). Enhancing the performance of activated carbon based scalable supercapacitors by heat treatment. *Applied Surface Science*, 514, 145895. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.145895>
- [37] Kluczka, J., Pudło, W., & Krukiewicz, K. (2019). Boron adsorption removal by commercial and modified activated carbons. *Chemical Engineering Research and Design*, 147, 30-42. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2019.04.021>
- [38] Halim, A. A., Roslan, N. A., Yaacob, N. S., & Latif, M. T. (2013). Boron removal from aqueous solution using curcumin-impregnated activated carbon. *Sains Malaysiana*, 42(9), 1293-1300. Retrieved from https://www.ukm.my/jsm/pdf_files/SM-PDF-42-9-2013/13%20Azhar%20Abdul%20Halim.pdf