



Yanıt yüzey yöntemi ile bir bor fabrikası atık suyu kimyasal arıtma sürecinde optimum koşulların belirlenmesi

Murat Bilen*^{ID}, Çağlar Ateş^{ID}, Bilal Bayraktar^{ID}
Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü, Ankara, 06010, Türkiye

Ö N E Ç İ K A N L A R

- Yanıt yüzey yöntemi ile bir atık su arıtım prosesinin istatistiksel analizi
- Çöktürme ile atık sudan bor gideriminin optimizasyonu
- Çeşitli parametrelerin atık su arıtımı üzerine etkisi

Makale Bilgileri

Geliş: 31.10.2016
Kabul: 02.03.2017

DOI:
10.17341/gazimmfd.406798

Anahtar Kelimeler:

Borun uzaklaştırılması,
atık su arıtımı,
yanıt yüzey yöntemi,
pH

ÖZET

Bu çalışmada, Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü, Bandırma Bor ve Asit Fabrikaları İşletme Müdürlüğü atık suyunun derin deniz deşarj limitlerinin altına çekilmesi için kalsiyum hidroksit ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) kullanılarak borun giderilmesi yanıt yüzey yöntemi (RSM) aracılığıyla incelenmiştir. Başlangıç pH'ı, tepkime süresi, tepkime sıcaklığı ve $\% \text{Ca}(\text{OH})_2/\text{B}_2\text{O}_3$ oranı deney parametreleri olarak seçilmiştir. Yanıt yüzey yöntemi (RSM) merkezi bileşik tasarımı (CCD) önermiş ve önerilen kuadratik model, ANOVA sonuçlarına göre tasarım alanı için kullanılabilir deneysel verilere iyi uyum göstermiştir. Elde edilen bu veriler ışığında laboratuvar koşullarında atık sudaki bor miktarı ortalama 7006 mg/L' den 487 mg/L' e düşürülerek deşarj limit değerinin (Bor<500 mg/L) altına başarılı bir şekilde indirilmiştir.

Determination of optimal conditions in boron factory wastewater chemical treatment process via response surface methodology

H I G H L I G H T S

- Statistical analysis of a waste water treatment process via response surface methodology
- Optimization of boron removal by precipitation in waste water
- The effect of various parameters on waste water treatment

Article Info

Received: 31.10.2016
Accepted: 02.03.2017

DOI:
10.17341/gazimmfd.406798

Keywords:

Boron removal,
wastewater treatment,
response surface
methodology,
pH

ABSTRACT

In this study, an investigation study was undertaken to reduce the value of boron in Eti Mine Works General Directorate, Bandırma Boron and Acid Factory, in Turkey, wastewater under discharge limit by using Calcium hydroxide $\text{Ca}(\text{OH})_2$ via Response Surface Methodology (RSM) and initial pH, reaction time, reaction temperature, and the ratio of $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{B}_2\text{O}_3\%$ were selected as experimental parameters. RSM proposed quadratic model for central composite design (CCD). The proposed quadratic model fit well to the experimental data that it could be used to navigate the design space according to ANOVA results. The obtained data showed that under laboratory conditions, the value of boron in wastewater was reduced successfully under the discharge limit (Boron<500 mg/L) from average 7006 mg/L to 487 mg/L.

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Bor elementinin birçok minerali vardır. Ancak bunlar içerisinde hepsinin rezerv durumları farklıdır. Önemli bor mineralleri, boraks, kernit, üleksit, probertit, kolemanit, pandermit, hidroborasittir. Türkiye de bor madeni yatakları özellikle Kırka, Emet, Bigadiç, Kestelek' te bulunmaktadır [1]. Borun kullanım alanları arasında cam, seramik, temizlik, yarıiletken, ilaç ve kozmetik sektörleri sayılabilir [2]. Çinko borat gibi özel bor ürünleri, boyalarda yangın geciktirici olarak kullanılabilirken; elementel bor da sahip olduğu yüksek sertlik, yüksek ergime sıcaklığı, yüksek mukavemet, yüksek kimyasal direnç gibi özellikleri sayesinde birçok yerde kullanılabilir [3, 4]. Bunlara ek olarak bor, bitkiler ve hayvanlar için temel bir mikro besleyici olup gelişimlerinde önemli bir rol oynar. Öte yandan gerekli miktarlardan fazla kullanılan her kimyasal gibi borun fazlasının da kullanılması durumunda bitkilere ve insanlara toksik etki gösterebilir. Dünya Sağlık Örgütü (WHO) uzun yıllar boyunca içme suyundaki bor limitini 0,3 mg/L olarak belirlemiştir. Ancak 2011 yılında borun insan sağlığına etkilerinden ötürü bu değer 2,4 mg/L olarak revize edilmiştir [5]. Öte yandan AB içme suyundaki bor limitinin 1 mg/L olması gerektiğini söylemektedir [6]. Türk çevre mevzuatına göre ise denize deşarj edilecek sudaki bor miktarının 500 mg/L'i geçmemesi gerekmektedir [7].

Sudaki fazla bor miktarının her kimyasal gibi doğaya verebileceği muhtemel olumsuz etkilerin önüne geçebilmek için çeşitli su kaynaklarındaki bor miktarı kontrol altında tutulmalıdır ve bu nedenle günümüzde suların bor giderimi önemli bir araştırma konusu olmuştur. Bor bileşiklerinin antiseptik özelliğe sahip olmasından ötürü konvansiyonel biyolojik arıtma yöntemleri atık sudan bor gideriminde kullanılamamaktadır [8]. Ancak borun çeşitli suların giderilmesi konusunda literatürde; adsorpsiyon [9], iyon değiştirme [10], ters osmoz [11], elektrokoagülasyon [12, 13], elektrodializ [14] ve Ca(OH)₂ ile MgO kullanılarak yapılan çöktürme yöntemleriyle giderimine dair birçok çalışma yer almaktadır [8, 15]. Adsorpsiyon, elektrokoagülasyon ve elektrodializ ile bor giderimine dair yapılan çalışmalarda başarılı sonuçlara ulaşılma ile beraber çoğunlukla düşük miktarda bor içeren sentetik çözeltilerle çalışılmıştır ve endüstride bu yöntemlerle arıtım kendisine geniş bir kullanım alanı şimdilik bulamamıştır. Adsorpsiyon ile bor giderim çalışmalarında şelatlayıcı reçineler, aktif karbon, uçucu kül gibi adsorbantlar kullanılarak %99,8'e varan bor giderim verimlerine ulaşılmasına rağmen bu giderim verimlerine çok düşük derişimli bor çözeltilerinde ulaşılması ve kullanılan adsorbant miktarının tutulan bor miktarına oranının çok olması bu yöntemin endüstriyel anlamda uygulanabilirliği noktasındaki en büyük dezavantajdır [9]. Elektrokoagülasyon ile bor giderim yöntemi son zamanlarda ortaya çıkmış yeni bir yöntem olup, temelde kimyasal koagülasyon ile aynı tepkimeler üzerinden gerçekleşmekte; ancak düşük çamur miktarı, çözeltiye fazladan anyon vermeme ve yüksek verim ile bor giderimi gibi avantajları ile dikkat çekmektedir [12].

Bu avantajlar sentetik çözeltiler için geçerli olmakla beraber gerçek çözeltilerde bu avantajlı durum ortadan kalkmakta ve özellikle endüstriyel uygulamalarda yüksek enerji sarfiyatlarından dolayı bor giderimi için uygun bir yöntem olmaktan çıkmaktadır [12, 13]. Elektrodializ yöntemi ile bor giderimi, düşük bor derişimlerine sahip sentetik çözeltilerde kısmen başarılı sonuçlar vermiştir [14]. Ancak gerçek çözeltilerde yüksek bor derişimi, yüksek iletkenlik ve diğer iyonların etkilerinden dolayı uygulama alanı oldukça kısıtlıdır ve genellikle ters osmoz ile arıtım proseslerinin temiz çıkış akımlarında son arıtım ünitesi olarak kullanılır. İyon değiştirme çalışmalarında %90-98 aralığında bor giderimi verimleri elde edilmiştir ancak bu yöntemde de rejenarasyon maliyeti genel olarak önemli bir sorun olarak karşımıza çıkmaktadır [10]. Ters osmozla yapılan çalışmalarda giderim verimi ise ortalama %63-82 olarak bulunmuş pH'ın 10,5'e çıkarılması ile verimin %99'a kadar çıktığı görülmüştür. Ters osmoz yönteminde membranın stabilitesi, maliyeti ve membranın CaCO₃ ile kaplanması gibi konular yöntemin etkinliği konusunda soru işaretleri oluşturmaktadır. Ayrıca bu yöntemde daha kirli bir atık akımı çıkmaktadır ve bununla beraber bertaraf edilmesi ayrı bir problem teşkil etmektedir [11]. Çöktürme yöntemi ise basit, endüstriyel anlamda kolay kurulum, geniş uygulama alanı ve çöktürme sonucu ortaya çıkan bor içeren katı atığın çimento ve seramik endüstrilerinde hammadde olarak kullanılabilirliği ile öne çıkmaktadır [8, 15].

Literatürde bor içeren suyun ihtiva ettiği bor miktarına bağlı olarak uygun arıtım prosesinin seçilmesine dair genel bilgilere ulaşılabilir. Çalışmalarda bor oksit (B₂O₃) miktarının 25 g/L'den fazla (B>7850 mg/L) olduğu durumlarda Ca(OH)₂, MgO, (NH₄)₂CO₃, Na₂CO₃ gibi maddelerle borun çözünürlüğü düşük tuzları oluşturularak giderimi önerilmektedir [16]. Bor oksit (B₂O₃) miktarının 1-3 g/L arasında olduğu durumlarda (315<B<1000 mg/L) (M(OH)_n, M = Al, Fe, Sn, Ti, Mn, Ni, Mg, Zn, Zr vb. sorbentler ya da iyon değiştirici reçineler ile giderim yöntemlerinin kullanılabilirliğinden bahsedilmektedir [17]. Son olarak B₂O₃ miktarının 1 g/L den daha az durumlarda ise (B<315 mg/L) son zamanlarda çeşitli membran ya da elektrokimyasal yöntemlerle borun giderilebileceğine dair çalışmalara ulaşılabilir [18].

1.1. Yanıt Yüzey Yöntemi ve Deney Tasarımı (Response Surface Method and Experimental Design)

Çalışmada kullanılan yanıt yüzey yöntemi (RSM) ise istenen yanıtın çeşitli değişkenlerden etkilendiği ve bu yanıtın optimize edilmesinin amaçlandığı uygulamalarda modelleme ve analizleme için kullanılan matematiksel ve istatistiksel tekniklerin toplanmış halidir. Bu yöntem özellikle kimya mühendisliğinde proses ve deney tasarımlarında en az deney sayısı ile en uygun cevaba ulaşılmasını sağladığı için yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Çevre mühendisliği uygulamalarında da yine yanıt yüzey yöntemi (RSM) suların çeşitli kirleticilerin uzaklaştırılmasını incelemek için güvenilir bir yöntem olarak görülüp, kullanılmaktadır [19, 20].

RSM, kontrollü deneysel bağımsız faktörler ve bir ya da birden çok seçilmiş kistasa göre ölçülmüş yanıt (bağımlı değişkenler) arasındaki ilişkiyi bulmak için bir grup deneysel tekniği içermektedir [21]. Sürecin optimize edilmesi için etkili bir yöntem olan RSM en küçük kareler yöntemine uyan "Central Composite Design, merkezi bileşik tasarımı" gibi deneysel tasarımları kullanır. Eğer varyans analizi (ANOVA) ile test edilmiş önerilen model uygun ise, çalışılan bağımsız değişken aralıklarında yanıt değerlerini incelemek ve optimizasyon çalışmaları yapmak için kullanılabilir. Merkezden bütün yönlere eşit öngörülebilirliği sahip CCD, RSM'de kullanılan en yaygın deneysel tasarımdır ve bu çalışmada da kullanılmıştır. Merkezi bileşik tasarımına (CCD) göre, toplam kombinasyon sayısı, $2^k+2k+n0$ 'dır. Burada k ($k=4$) bağımsız değişkenleri ve $n0$ ($n0=6$) sayısı merkez noktasındaki deneylerin tekrar sayısını göstermektedir [22]. Bu çalışmada ilk defa gerçek bir bor fabrika atık suyundan bor giderimi kimyasal çöktürme yöntemi ile çalışılmış ve Türk çevre mevzuatına göre deşarj edilebilir su üretilmesi amaçlanmıştır. Bu amaca ulaşmak içinde yine ilk kez bir kimyasal çöktürme prosesinin optimizasyonu için deneysel verileri kullanarak yanıt yüzey yöntemi (RSM) ile başlangıç pH'ı, tepkime süresi, tepkime sıcaklığı ve %Ca(OH)₂/B₂O₃ oranının % Bor giderimi miktarı üzerine etkileri incelenmiştir.

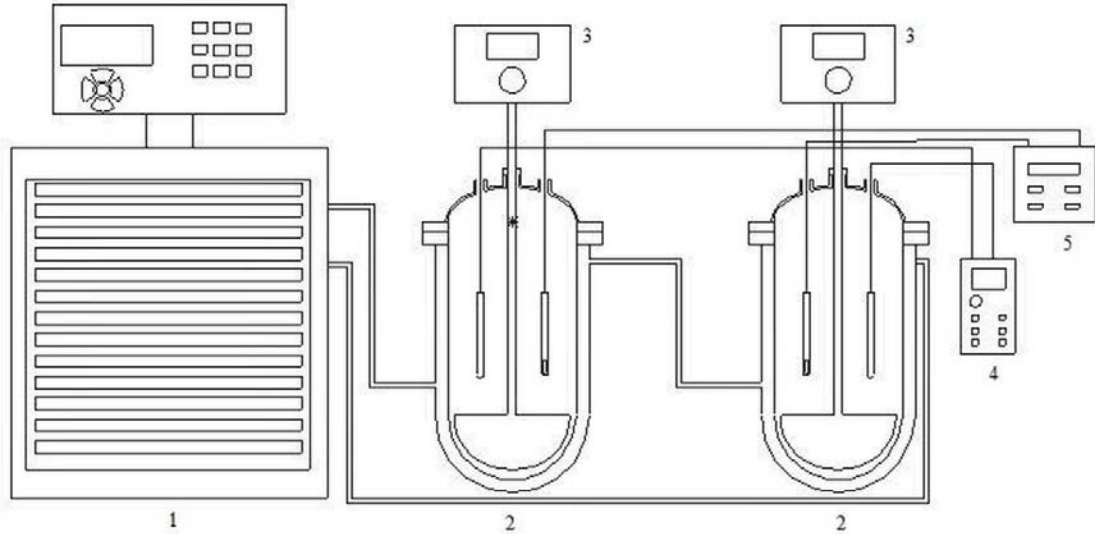
2. DENEYSEL METOT (EXPERIMENTAL METHOD)

2.1. Malzeme (Material)

Çalışmalarda kullanılan atık su çözeltisi Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü, Bandırma Bor ve Asit Fabrikaları İşletme Müdürlüğü Tesislerindeki atık su havuzundan alınmıştır. Tablo 1'de özellikleri verilen atık su çözeltisi çalışma süresince 100 L'lik tankta muhafaza edilmiş ve çözeltinin homojen yapısını korunması amacıyla çöktürme deneyleri öncesi oda sıcaklığında ($25\pm 1^\circ\text{C}$), 30 min süreyle, 250 rpm dönme hızında sürekli karıştırma gerçekleştirilmiştir. Çöktürme deneylerinde kalsiyum hidroksit (Ca(OH)₂, %99, Merck) ve sülfürik asit (H₂SO₄, %95-98, Merck) kullanılmıştır.

2.2. Deneysel Çalışmalar (Experimental Method)

Deneysel çalışmalar şematik gösterimi Şekil 1' de verilen reaktör sisteminde gerçekleştirilmiştir. Aynı deney setinin aynı zaman ve koşulda iki kez tekrarlanmasını sağlamak ve deneysel hatalardan kaynaklanabilecek farkları en aza indirmek amacıyla sistemde birbirine paralel bağlı iki reaktör bulunmaktadır. Sistemde 150 rpm karıştırıcıları bulunan reaktörlerin ısıtılması kriyostat yardımıyla gerçekleştirilmektedir.



Şekil 1. Paralel bağlı reaktör sistemi (1: kriyostat 2: reaktör 3: karıştırıcı motor 4: termometre 5: pH metre)
(Parallel reactor system (1: cryostat 2: reactor 3: stirrer motor 4: thermometer 5: pH meter))

Tablo 1. Atık suyun özellikleri (Properties of the waste water)

Özellik	Birim	Minimum-Maksimum Değerler	30 Numunenin Ortalama Değeri
İlk pH	-	8,5-8,9	8,7
İlk Sıcaklık	°C	24-26	25
Başlangıç B Derişimi	B mg/L	6739-7274	7006
Na Derişimi	Na mg/L	7438-8042	7740
Ca Derişimi	Ca mg/L	39-43	42
Mg Derişimi	Mg mg/L	47-55	52

Deneysel çalışmaların akış şeması Şekil 2’de verilmiştir. Deneysel çalışmada öncelikle pH ve B içerikleri belirlenen homojen çözeltilerden 500’er ml reaktörlere aktarılmıştır. Reaktörlerde 150 rpm karıştırma hızında çözeltiler deneyin yapılacağı sıcaklığa kadar ısıtılmış ve bu sıcaklıkta reaktörlere H₂SO₄ eklenmesi yapılarak pH deneyin yapılacağı seviyeye getirilmiştir. Sonrasında çözeltilere Ca(OH)₂ eklenmesi yapılarak belirlenen sürelerde tepkime gerçekleştirilmiştir.

Bu sürenin sonunda dinlenmeye bırakılan çözelti oda sıcaklığına (25±1°C) geldiğinde süzme işlemi ile katı sıvı ayrımı gerçekleştirilmiş ve elde edilen sıvı numunelerin B₂O₃ analizleri yapılmıştır. Deneysel çalışmada çöktürme işlemi sonrası alınan sıvı numunelerin B₂O₃ analizleri, borik asit ile kompleks bir bileşik oluşturan manitol vasıtasıyla potansiyometrik olarak yapılmıştır. Bu amaçla, örnek filtreledikten sonra çözelti pH’ı 7,60’a ayarlanmış daha sonra çözeltilere 5 g manitol ilave edilmiş ve çözelti pH değeri 7,60 olana kadar 0,5 N KOH ile titre edilmiştir. B₂O₃ miktarı KOH tüketiminden hesaplanmıştır. Bir mililitre 0,5N KOH, 17,41 mg B₂O₃’e eşdeğerdir [23]. Numunelerin B içeriği ise analiz sonucunda elde edilen değerler 21,622/69,618 (2mol elementel B kütlesi/1mol B₂O₃ kütlesi) ile çarpılarak hesaplanmıştır. Tepkime sonucu elde edilen katı numune Memert/UN55 etüvde 4 h boyunca 105 °C sıcaklıkta

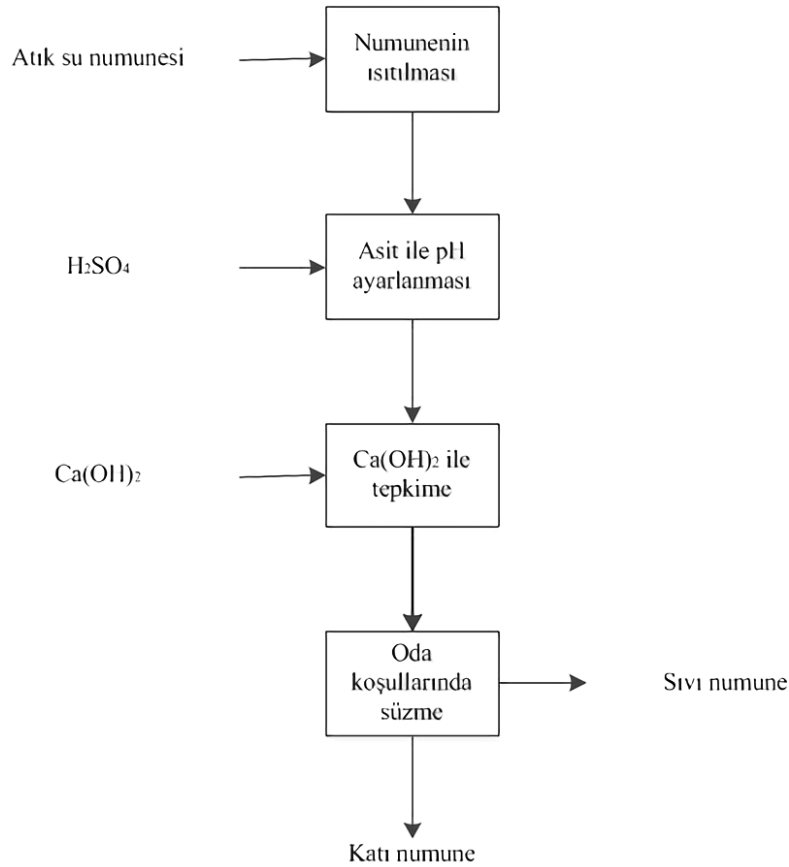
kurutulmuş ve porselen havanda öğütülmüştür. Numunenin kalitatif analizi ise X-Işını Kırınımı (XRD) yöntemi ile PANalytical / Empryean cihazında Co tüp kullanılarak yapılmıştır.

2.3. Yanıt Yüzey Yöntemi ve Deneysel Tasarımı (Response Surface Method and Experimental Design)

Başlangıç pH’ı (A), tepkime süresi (B), tepkime sıcaklığı (C) ve %Ca(OH)₂/B₂O₃ oranının (D), %B giderim miktarı üzerinde önemli etkilere sahip olacağı öngörülerek bağımsız değişkenler olarak seçilmiştir. Laboratuvar koşullarında yapılmış olan ön çalışmalarda yine bu parametrelerin en önemli parametreler olduklarını göstermiştir. Seçilen her bağımsız değişken -1 ve +1 kodlanmış değerler aralığında tanımlanmıştır, bu çalışmada incelenen kodlanmış ve gerçek değerler Tablo 2 'de gösterilmiştir. Sistemde bağımsız değişkenlerin yanıtı doğrusal ise yanıt fonksiyonu birinci dereceden verilmektedir. Eğer sistemde doğrusallıktan uzaklaşma varsa yüksek dereceli polinomlar kullanılmaktadır (Eş. 1).

$$Y = B_0 + \sum_{t=1}^n B_t x_t + \sum_{t,j} B_{tj} x_t x_j + \sum_{j=1}^n B_{jj} x_j^2 \quad (1)$$

Burada Y, tahmini yanıt olup dört değişken içermektedir ve dolayısıyla bu çalışmada n 4 değerini almaktadır. Polinom



Şekil 2. Deneysel yöntem akım şeması (Experimental procedure flow chart)

modelinin uygunluğu R^2 katsayısı ile ifade edilmektedir [22] ve modelin istatistiksel anlamlılığı ve yeterliliği ise F değeri (F-Value- Fisher variation ratio), olasılık değeri (Prob>F- probability value) ve uygun kesinlik (Adequate Precision) terimlerini içermektedir [24].

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR (RESULTS AND DISCUSSIONS)

Merkezi Bileşik Tasarım (CCD) deney tasarımıyla 30 adet deney yapılmış ve her deneyin çalışma koşulları ve yanıtı Tablo 3'te verilmiştir. % Bor giderimi 1,89 ile 94,7 arasında bulunmuştur.

3.1. ANOVA Varyans Analizi (Analysis of Variance ANOVA)

Tablo 4'de bor giderimi için önerilen quadratik modelin varyans analizi (ANOVA) tablosu yer almaktadır. ANOVA tablosunda da görüldüğü üzere modelin 24,33'lük F değeri (F-Value- Fisher variation ratio) ve düşük olasılık değeri (Prob>F- probability value <0,0001) bor giderimi için modelin anlamlı olduğunu ifade etmektedir. 0,0500' den küçük olasılık değeri (Prob>F- probability value <0,0500) modelin anlamlı olduğunu gösterirken, 0,1000'den büyük olması anlamsız olduğunu göstermektedir [25]. Sapmaya karşı verilen cevabın oranını gösteren uygun kesinlik

Tablo 2. Bağımsız değişkenlerin kodlanmış ve gerçek değerleri (Coded and real values of the independent variables)

Bağımsız değişkenler		Kodlanmış ve Gerçek Değerler					
Faktör	İsim	Birim	-2	-1	0	1	2
A	Başlangıç pH'ı	-	2,25	4	5,75	7,5	9,25
B	Zaman	min	0	60	120	180	240
C	Sıcaklık	°C	20	40	60	80	100
D	%Ca(OH) ₂ /B ₂ O ₃	% (g/g)	12,50	175	337,50	500	662,50

Tablo 3. Farklı deney koşulları için yanıtlar (Responses for the different experimental conditions)

Çalışma	Başlangıç pH'ı - (A)	Süre min (B)	Sıcaklık °C (C)	%Ca(OH) ₂ /B ₂ O ₃ % (g/g) (D)	Son pH-	Başlangıç Bor Miktarı (mg/L)	Son Bor Miktarı (mg/L)	%Bor Giderimi (Yanıt)
1	7,5	180	40	500	12,1	6953	802	88,46
2	9,25	120	60	337,5	12,2	6740	1471	78,17
3	5,75	0	60	337,5	11,4	7167	1525	78,73
4	7,5	60	40	500	11,9	7274	829	88,6
5	5,75	120	60	337,5	12,1	7060	1113	84,23
6	5,75	120	60	12,5	11,3	7060	6927	1,89
7	4	180	40	500	12,2	7007	1230	82,45
8	5,75	120	20	337,5	12,3	6920	749	89,18
9	4	180	80	175	11,9	6900	1711	75,2
10	5,75	120	60	337,5	12,1	7060	1106	84,33
11	4	60	40	175	12,0	7274	1899	73,9
12	4	180	80	500	11,8	6870	487	92,91
13	5,75	120	60	337,5	12,1	6953	1264	81,82
14	5,75	120	100	337,5	11,6	6867	364	94,7
15	5,75	240	60	337,5	12,1	7060	508	92,8
16	5,75	120	60	337,5	12,1	7167	1303	81,82
17	7,5	60	80	500	11,9	7007	856	87,78
18	4	180	40	175	12,0	7114	1685	76,31
19	7,5	180	40	175	11,8	7167	1123	84,33
20	4	60	80	175	11,7	7274	1659	77,2
21	7,5	180	80	175	11,9	7060	2407	65,91
22	2,25	120	60	337,5	11,7	7007	1149	83,6
23	5,75	120	60	662,5	12,2	7007	883	87,4
24	5,75	120	60	337,5	12,1	7060	1284	81,82
25	5,75	120	60	337,5	12,1	7060	1284	81,82
26	7,5	60	40	175	11,8	7060	1979	71,97
27	7,5	180	80	500	11,9	6919	487	92,96
28	4	60	80	500	11,9	6870	487	92,91
29	7,5	60	80	175	11,6	7274	2782	61,76
30	4	60	40	500	12,1	7114	1497	78,95

(Adequate Precision) değeri de 21,901 olarak bulunmuştur ve 4' den büyük olması gerekmektedir [26] ve bulunan değer modelin uygun olduğunu göstermektedir. Uyum eksikliğinin (The lack of fit) olasılık değeri (Prob>F- probability value) 0,0342 olarak bulunmuştur. Olasılık değerinin 0,0500'den küçük olması uyum eksikliğinin anlamlı olduğunu belirtmektedir. Yapılan çalışmada korelasyon katsayısı değeri ise ($R^2=0,9578$) 0,80'den yüksek olarak elde edilmiştir ve toplam farklılığın yalnızca %4,22'lik kısmının model ile açıklanamayabileceği anlamına gelmektedir. Joglekar ve May' e göre uyumlu bir model için R^2 değeri en az 0,80 olmalıdır [27]. Yüksek R^2 değeri tasarım alanında, elde edilen ve hesaplanan sonuçlar arasında iyi bir uyum olduğunu sergilemektedir. Bu çalışmada B, D, C², D², AC, CD model terimleri anlamlı bulunmuştur ve yanıtın küpü alınarak quadratik model oluşturulmuştur. Bunun nedeni farklı çalışma koşullarından elde edilen % Bor giderimi yanıtlarının maksimum ve minimum (94,7 ile 1,89) değerlerinin oranının 50,1058 gibi bir sayı vermesidir. Oranın 10' dan büyük olması yanıtın bir dönüşüme ihtiyacı olduğunu göstermektedir.

Elde edilmiş olan quadratik modelin kodlanmış değerlerle ifade edilmiş olduğu eşitlik aşağıda verilmiştir (Eş. 2).

$$\begin{aligned} (\%B \text{ Giderimi})^3 = & +5,647E+005 - 10057,66 * \\ & A + 45751,36 * B + 21261,14 * C + 1,513E+005 * \\ & D - 12590,37 * A^2 + 15564,77 * B^2 + 49483,94 \\ & * C^2 - 61878,41 * D^2 + 20437,65 * \\ & A * B - 59218,05 * A * C + 28105,52 * \\ & A * D - 1872,87 * B * C - 5724,09 * B * D + 66038,87 * C * D \end{aligned} \quad (2)$$

Elde edilmiş olan quadratik modelin gerçek değerlerle ifade edilmiş olduğu eşitlik aşağıda verilmiştir (Eş. 3).

$$\begin{aligned} (\%B \text{ Giderimi})^3 = & +2,91811E+005 + 86334,24145 * \text{Başlangıç} \\ & \text{pH} - 602,54838 * \text{Tepkime Süresi} - 9724,03962 * \text{Tepkime} \\ & \text{Sıcaklığı} + 795,90726 * \text{CaOH}_2/\text{B}_2\text{O}_3 - 4111,14165 * \text{Başlangıç} \\ & \text{pH}^2 + 4,32355 * \text{Tepkime Süresi}^2 + 123,70984 * \text{Tepkime} \\ & \text{Sıcaklığı}^2 - 2,34332 * \text{CaOH}_2/\text{B}_2\text{O}_3^2 + 194,64428 * \text{pH} * \\ & \text{Tepkime Süresi} - 1691,94432 * \text{Başlangıç pH} * \\ & \text{Tepkime Sıcaklığı} + 98,83259 * \text{pH} * \text{CaOH}_2/\text{B}_2\text{O}_3 - 9,89406 \\ & * \text{Tepkime Süresi} * \text{Tepkime Sıcaklığı} - 0,58709 * \\ & \text{Tepkime Süresi} * \text{CaOH}_2/\text{B}_2\text{O}_3 + 20,31965 * \\ & \text{Tepkime Sıcaklığı} * \text{CaOH}_2/\text{B}_2\text{O}_3 \end{aligned} \quad (3)$$

Seçilen modelin gerçek duruma uygun olup olmadığı önemli bir şeydir. Modelin uygun olup olmadığı ise "Design Expert" yazılımından (v6.06, Stat-Ease Inc., Minneapolis, MN, USA) elde edilen studentleştirilmiş artıkların normal olasılık grafiği ile gerçek ve tahmin edilen değerlerin karşılaştırıldığı diagnostik grafiklerin incelenmesiyle anlaşılabilir [28]. Şekil 3a (%B Giderimi)³ için studentleştirilmiş artıkların normal olasılık grafiğini göstermektedir. Normal olasılık grafiği artıkların normal bir dağılım izleyip izlemediğini gösterir eğer artıklar normal bir dağılım izliyorlarsa noktalar düz bir çizgi izler ve uygun olduğu anlamına gelir [28]. Bu çalışmada da ufak sapmalar haricinde Şekil 3a' deki noktaların düz bir çizgi izlediği ve uygunluğunun kabul edilebilir olduğu görülmektedir. Şekil 3b' de de gerçek ve tahmin edilen değerlerin karşılaştırıldığı grafik yer almaktadır. Bu grafikte de noktaların düz bir çizgi izlediği ve uygunluğunun kabul edilebilir olduğu görülmektedir.

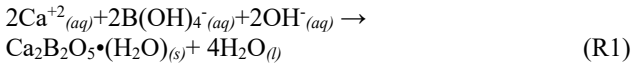
Tablo 4. Önerilen quadratik modelin varyans analizi (ANOVA) tablosu (Analysis of variance (ANOVA) of proposed quadratic model)

Kaynak	Kareler Ortalaması	Serbestlik Derecesi	Ortalama Kareler	F Değeri	Prob > F Değeri	
Model	9,74447E+11	14	69603357054	24,33418	< 0,0001	Anlamlı
A	2427758089	1	2427758089	0,848774	0,3715	
B	50236487051	1	50236487051	17,56329	0,0008	
C	10848862643	1	10848862643	3,792894	0,0704	
D	5,49522E+11	1	5,49522E+11	192,1195	< 0,0001	
A2	4347907197	1	4347907197	1,520081	0,2366	
B2	6644902953	1	6644902953	2,323139	0,1483	
C2	67163242757	1	67163242757	23,48109	0,0002	
D2	1,05022E+11	1	1,05022E+11	36,71706	< 0,0001	
AB	6683160005	1	6683160005	2,336514	0,1472	
AC	56108441379	1	56108441379	19,61619	0,0005	
AD	12638720801	1	12638720801	4,41865	0,0529	
BC	2255440453	1	2255440453	0,788529	0,3886	
BD	524242641,6	1	524242641,6	0,183282	0,6747	
CD	69778115137	1	69778115137	24,39528	0,0002	
Artık	42904687976	15	2860312532			
Uyum Eksikliği	39447129168	10	3944712917	5,704477	0,0342	Anlamlı
Hata	3457558808	5	691511761,6			
TOPLAM	1,01735E+12	29				

Standart Sapma= 53481,89, PRESS= 2,322E+011, $R^2= 0,9578$, $R_{adj}^2 = 0,9185$, Uygun Kesinlik= 21,901

3.2. X-Işını Kırınımı (XRD) Analizi (X-Ray Diffraction (XRD) Analysis)

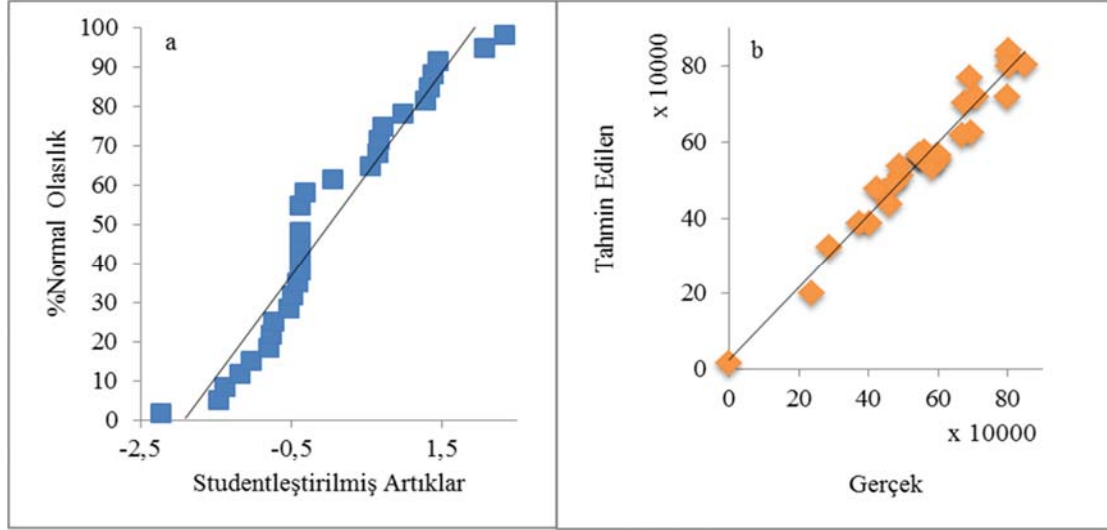
Tepkime sonucu oluşan katı numune kobalt (CoKa) ışınımları kullanılarak X-ışını kırınımı (XRD) cihazında kalitatif olarak analiz edilmiştir. Oluşan katı numunenin kristal bir yapıya sahip olduğu görülmüştür. Şekil 4’de başlangıç pH değeri 5,75, tepkime sıcaklığı 20°C, tepkime süresi 120 min ve %Ca(OH)₂/B₂O₃ oranı 337,50 olan deney koşullarında elde edilmiş katı numunenin XRD diyagramında, tepkime sonucu oluşmuş Ca₂B₂O₅•(H₂O) (Parasibirskite) ve tepkimeye girmemiş olan Ca(OH)₂ (Portlantit) pikleri görülmektedir. Ca₂B₂O₅•(H₂O), çözeltideki Ca(OH)₂ ve borat anyonu arasındaki tepkime ile oluşmuştur. Gerçekleşmiş olan tepkime aşağıda verilmiştir (R1).



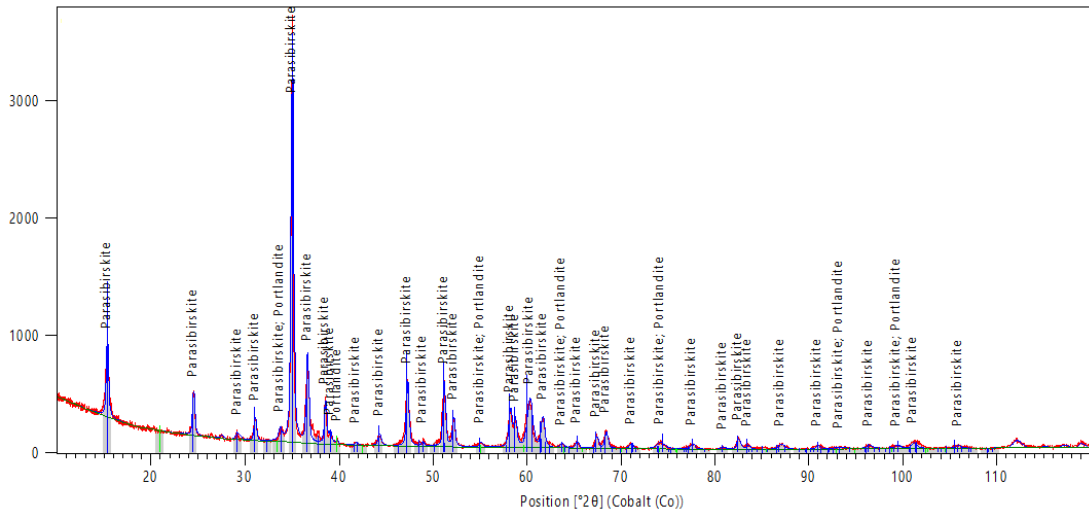
3.3. Bor Giderimi Üzerine Deneysel Parametrelerinin Etkisi (Effect of Experimental Parameters on Boron Removal)

3.3.1. Başlangıç pH’in etkisi (Effect of initial pH)

Başlangıç pH’inin etkisinin incelenmesinin nedeni tepkime pH’ını farklı değerlerde tutup bu farklı değerlerde oluşacak olan bor bileşikleriyle Ca(OH)₂ tepkimelerinin giderim verimi üzerindeki etkisinin incelenmesidir. Yapılan deneylerde başlangıç pH’inin sınır koşulları kodlanmış değerler olarak -1 ve +1 için sırasıyla 4 ve 7,5 seçilmiştir ve yanıt yüzey yöntemi (RSM) merkezi bileşik tasarımı (CCD) -2 ve +2 kodlanmış değerleri için 2,25 ve 9,25’ de birer deney önermiştir. Anova tablosu (Tablo 4) incelendiğinde başlangıç pH değerinin bor giderimi üzerine anlamlı bir etkisinin olmadığı görülmüştür. Aynı zamanda kullanılan program tarafından oluşturulmuş olan Şekil 5’deki grafikler incelendiğinde de yine aynı sonuç görülmektedir. Başlangıç pH’inin etkili olmamasının nedeninin başlangıç pH



Şekil 3. a) (%B Giderimi)³ için studentleştirilmiş artıkların normal olasılık grafiği b) Gerçek değerlere karşı tahmin edilen değerlerin grafiği (a) Normal probability plot of studentized residuals for (B removal%)³ b) Graph of estimated value versus the actual value)



Şekil 4. Oluşan katının X-ışını kırınımı diyagramı (X-ray diffraction diagram of formed solid)

ayarlanmasının ardından atık suya ilave edilen $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ile beraber son pH'nın 11,3-12,3 aralığına yükselmesi ve bu pH aralığında atık suda bulunan borun çok büyük bir kısmının Şekil 6'daki grafikte de görüleceği gibi monoborat ($\text{B}(\text{OH})_4^-$) yapısında bulunması; böylelikle de farklı başlangıç pH değerlerine sahip olmasına rağmen bütün tepkimelerin yalnızca (R1) tepkimesinde gösterilen mekanizma ile gerçekleşmesi olduğu düşünülmektedir.

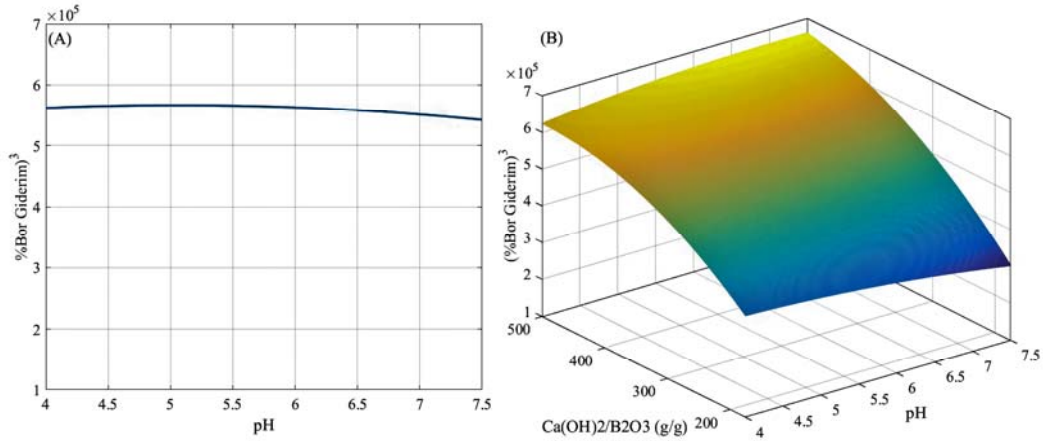
3.3.2. Tepkime süresinin etkisi (Effect of reaction time)

Bir diğer parametre olarak tepkime süresi seçilmiş ve sınır koşulları kodlanmış değerler olarak -1 ve +1 için sırasıyla 60 ve 180 min seçilmiştir ve yanıt yüzey yöntemi (RSM) merkezi bileşik tasarımı (CCD) -2 ve +2 kodlanmış değerleri 0 ve 240 min için de birer deney önermiştir. Hem Anova tablosu (Tablo 4) hem de kullanılan program tarafından oluşturulmuş olan Şekil 7'deki grafikler incelendiğinde sürenin bor giderimi üzerine anlamlı bir etkisinin olduğu görülmüştür. Bunun nedeninin süre artışıyla beraber

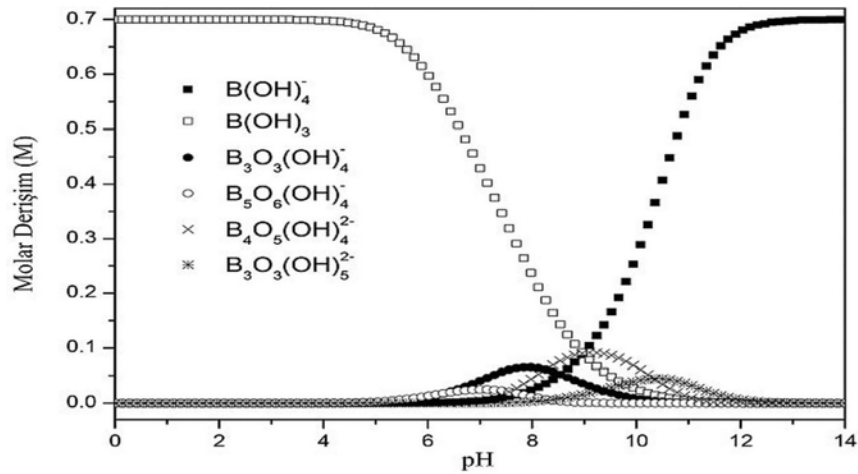
$\text{Ca}(\text{OH})_2$ ile reaksiyona giren $\text{B}(\text{OH})_4^-$ miktarının artması ve $\text{Ca}(\text{OH})_2$ tarafından adsorblanan bor miktarının artması olduğu düşünülmektedir. Yılmaz vd. [8] yapmış oldukları çalışmada sürenin etkisini, tepkime süresince belirli aralıklarla aldıkları numunelerde B_2O_3 analizi yaparak incelemişler ve süre artışı ile bor gideriminin arttığını gözlemlemişlerdir. Aynı zamanda Itakura vd. [15] hidrotermal minerilasyon yöntemi ile atık sudan bor giderimi deneylerinde süre artışı ile bor gideriminin arttığını tespit etmişlerdir.

3.3.3. Tepkime sıcaklığının etkisi (Effect of reaction temperature)

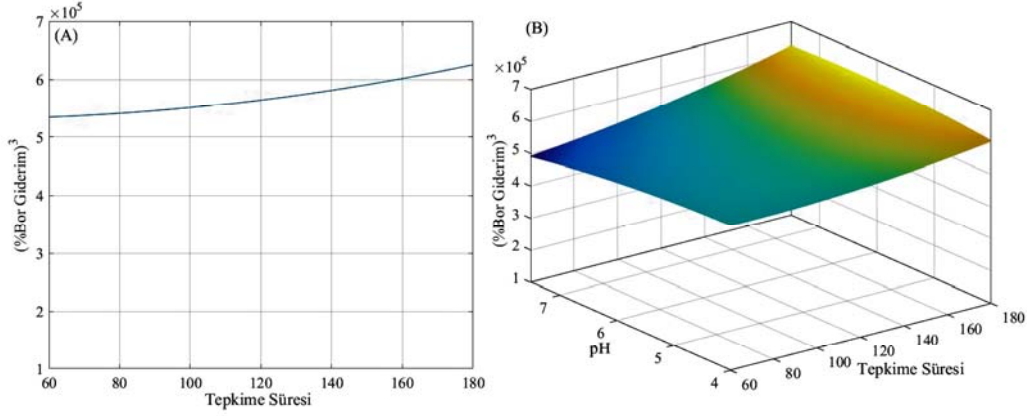
Tepkime sıcaklığı sınır koşul aralıkları ise 40 ve 80°C arası seçilmiş ve -2 ve +2 kodlanmış değerleri olan 20 ve 100°C'da iki deney yapılmıştır. İstatiksel çalışmaların ardından da tepkime sıcaklığında anlamlı bir etkisinin olmadığı görülmüştür (Tablo 4, Şekil 8). Tepkime sıcaklığının etkisini daha iyi anlayabilmek için öncelikle gerçekleşen (R1) tepkimesinin ekzotermik mi yoksa endotermik mi olduğunun



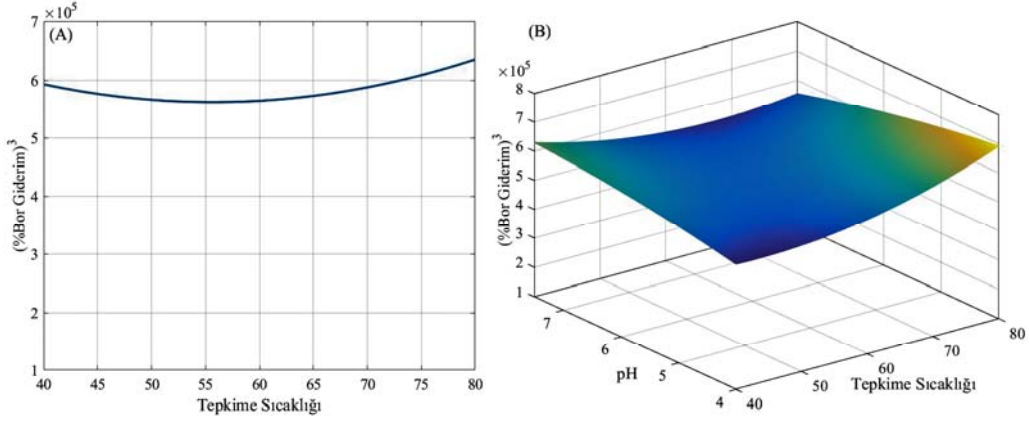
Şekil 5. a) Başlangıç pH'ına karşı %B giderimi³ tepkime süresi: 120 min tepkime sıcaklığı: 60°C %Ca(OH)₂/B₂O₃ oranı: 337,50 b) Başlangıç pH'ı ve %Ca(OH)₂/B₂O₃ oranına göre cevap yüzey tepkime süresi: 120 min, tepkime sıcaklığı: 60°C (a) B removal%³ versus initial pH reaction time: 120 min reaction temperature: 60°C Ca (OH)₂/B₂O₃ ratio%: 337,50 b) According to initial pH and Ca (OH)₂/B₂O₃ ratio% response surface reaction time: 120 min reaction temperature: 60°C



Şekil 6. pH' a bağlı olarak bor bileşiklerinin sudaki dağılımı (Distribution of the boron compound as a function of pH) [29]



Şekil 7. a) Tepkime süresi'ne karşı %B giderimi³ başlangıç pH'ı: 5,75 tepkime sıcaklığı: 60°C %Ca(OH)₂/B₂O₃ oranı: 337,50 b) tepkime süresi ve başlangıç pH'ına göre cevap yüzey tepkime sıcaklığı: 60°C %Ca(OH)₂/B₂O₃ oranı: 337,50 (a) B removal%³ versus reaction time initial pH: 5.75 reaction temperature: 60°C Ca(OH)₂/B₂O₃ ratio%: 337.50 b) According to reaction time and initial pH response surface reaction temperature: 60°C Ca(OH)₂/B₂O₃ ratio%: 337.50



Şekil 8. a) Tepkime sıcaklığına karşı %B giderimi³ başlangıç pH'ı: 5,75 tepkime süresi: 120 min %Ca(OH)₂/B₂O₃ oranı: 337,50 b) Tepkime Sıcaklığı ve başlangıç pH'ına göre cevap yüzey tepkime süresi: 120 min %Ca(OH)₂/B₂O₃ oranı: 337,50 (a) B removal%³ versus reaction temperature pH: 5.75 reaction time: 120min Ca(OH)₂/B₂O₃ ratio%: 337.50 b) According to reaction temperature and pH response surface reaction time: 120min Ca(OH)₂/B₂O₃ ratio%: 337.50

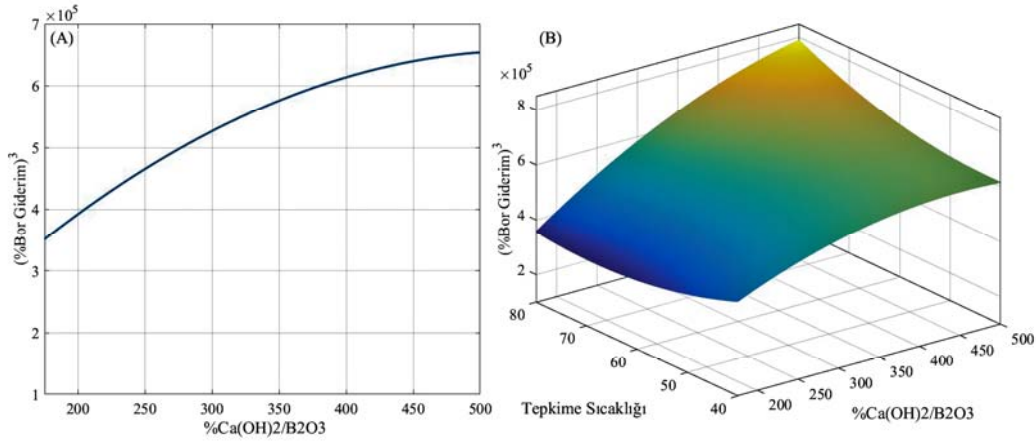
ortaya konulması gerekmektedir. (R1) tepkimesine ait 298 K sıcaklıktaki ΔH hesabı aşağıda yapılmıştır (Eş. 4).

Tablo 5. Tepkime girdi ve ürünlerinin 298 K'deki entalpileri (Enthalpies of reactants and products at 298 K) [30, 31]

	ΔH_{298} (kJ/mol)
Ca ²⁺ _(aq)	-542,83
B(OH) ₄ ⁻ _(aq)	-1344,03
OH ⁻ _(aq)	-229,99
Ca ₂ B ₂ O ₅ •(H ₂ O) _(s)	-3041,80
H ₂ O	-242,00

$$\begin{aligned}
 (\Delta H)_{298} &= [1 \cdot \Delta H_{Ca_2B_2O_5 \cdot (H_2O)_{(s)}} + 4 \cdot \Delta H_{H_2O}] - \\
 &[2 \cdot \Delta H_{Ca^{2+}(aq)} + 2 \cdot \Delta H_{B(OH)_4^-(aq)} + 2 \cdot \Delta H_{OH^-(aq)}] \quad (4) \\
 (\Delta H)_{298} &= [1 \cdot -3041,80 + 4 \cdot -242,00] - \\
 &[2 \cdot -542,83 + 2 \cdot -1344,03 + 2 \cdot -229,99] = 223,90 \text{ kJ/mol}
 \end{aligned}$$

223,90 kJ/mol olarak bulunan $(\Delta H)_{298}$ değeri tepkimenin endotermik olduğunu ve sıcaklık artışı ile tepkimenin ürünler yönüne kayacağını göstermektedir. Ancak bor giderimi üzerinde etkin olan iki temel mekanizmadan biri kimyasal tepkime ile Ca₂B₂O₅•(H₂O) oluşumu iken diğer mekanizma Ca(OH)₂'in bor iyonlarını fiziksel olarak adsorblama mekanizmasıdır ve bu fiziksel adsorblama mekanizması sıcaklık ile azalmaktadır. Tepkime sıcaklığının artışı ile bor giderim veriminin artmayışının nedeninin (R1) tepkimesi ile Ca₂B₂O₅•(H₂O) oluşumu artarken fiziksel adsorblanmanın azalması olduğu düşünülmektedir.



Şekil 9. a) %Ca(OH)₂/B₂O₃ oranına karşı %B giderimi³ başlangıç pH'ı: 5,75 tepkime süresi: 120 min tepkime sıcaklığı: 60°C b) %Ca(OH)₂/B₂O₃ oranı ve tepkime sıcaklığına göre cevap yüzey başlangıç pH'ı: 5,75, tepkime süresi: 120 min (a) B removal%³ versus Ca(OH)₂/B₂O₃ ratio% pH: 5.75 reaction time: 120 min reaction temperature: 60°C b) According to Ca(OH)₂/B₂O₃ ratio% and reaction temperature response surface pH: 5.75 reaction time: 120min

Tablo 6. Optimum çalışma koşulları (Optimum operating conditions)

pH- (A)	Süre min (B)	Sıcaklık °C (C)	%Ca(OH) ₂ /B ₂ O ₃ % (g/g) (D)	%B Giderimi (Yanıt)
5,74	179,96	76,46	499,90	93
6,02	173,43	77,60	498,79	93
6,46	179,01	77,64	497,27	93
5,73	179,25	77,87	482,08	93
6,37	179,21	77,49	497,93	93
5,86	179,33	77,26	499,97	93

3.3.4. %Ca(OH)₂/B₂O₃ oranının etkisi (Effect of Ca(OH)₂/B₂O₃% ratio)

%Ca(OH)₂/B₂O₃ oranının bor giderimi üzerine etkisi incelenirken sınır koşulları 175-500 olarak belirlenmiş ve 12,50 ve 662,50 değerlerinde de iki deney yapılmış ve giderim üzerine anlamlı bir etkisinin olduğu ve Ca(OH)₂ miktarının artmasıyla bor giderim veriminin arttığı görülmüştür (Tablo 4, Şekil 9). Atık suya ilave edilen Ca(OH)₂ miktarının artmasıyla beraber bor giderimi üzerindeki iki temel mekanizma olan Ca₂B₂O₅•(H₂O) oluşumu ve fiziksel adsorpsiyon mekanizmalarının Le Chatelier ilkesine göre ürün yönüne doğru kayıp atık sudaki bor miktarını azalttığı düşünülmektedir.

3.4. Parametrelerin Optimizasyonu (Optimization of Parameters)

Yapılan deneysel çalışmanın temel amacı bir bor fabrikası atık suyundan borun giderilip derin deniz deşarj limitlerine uygun suyun üretilmesi olmasından dolayı giderim sonrası bor miktarının 500 mg/L'in altında olması gerekmektedir. Bundan dolayı yaklaşık 7000 mg/L bor içeren giriş atık suyunun en az %93'lük verime sahip bir arıtım prosesinden geçmesi amaçlanan yanıt değeri olarak karşılaşılmaktadır. Bu yanıt değerini maliyet açısından optimum

koşulları elde etmek amacıyla design expert programı aracılığıyla ilk önce pH, tepkime süresi, tepkime sıcaklığı, %Ca(OH)₂/B₂O₃ oranı parametreleri çalışma aralığında; yanıt değeri olan %B giderimi ise minimum %93 olarak seçilmiştir. Seçimin ardından program arzu edilebilirlik (desirability) değeri 1 olan 624 farklı çözüm önermiştir. Bu çözümlerin arasından maliyet kıstasları çerçevesinde seçimler yapılmıştır. Çalışmanın endüstriyel uygulama safhasında en büyük maliyet kaleminin enerji olacağı öngörülerek en soğuk sıcaklık değerleri seçilmiştir ardından bir diğer önemli maliyet kalemi olan başlangıç pH'ının en yüksek değerlerde seçilmiştir. %Ca(OH)₂/B₂O₃ ve tepkime süresine dair ise bir kıstas konulmamıştır. Sonuçlar Tablo 6'da yer almaktadır.

4. SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

Bu çalışmada, Bandırma Bor ve Asit Fabrikaları İşletme Müdürlüğü atık suyundan kalsiyum hidroksit Ca(OH)₂ kullanılarak kimyasal çöktürme ile borun uzaklaştırılması çalışılmış ve yanıt yüzey yöntemi (RSM) kullanılarak optimizasyonu yapılmıştır. Atık su kimyasal arıtım prosesinde bor giderimi üzerine başlangıç pH'ı, tepkime süresi, tepkime sıcaklığı ve %Ca(OH)₂/B₂O₃ oranı parametrelerinin etkileri yanıt yüzey yöntemi (RSM)

merkezi bileşik tasarımı (CCD) kullanılarak incelenmiş ve optimizasyonu yapılmıştır. 0,9578 olarak bulunan regresyon katsayısı (R^2) tahmin edilen giderim ile gerçek giderimin birbirleriyle iyi bir uyum içinde olduğunu göstermiştir.

Yapılan 30 deneyin dördünde yaklaşık 7000 mg/L bor derişimine sahip atık suyun bor derişimi Türk çevre mevzuatına göre 500 mg/L olan bor sınır değerini altına başarıyla indirilmiştir. Düşük kurulum ve işletme maliyetlerinden dolayı kimyasal çöktürme ile atık sulardan bor gideriminin uygun bir yöntem olabileceği ortaya konulmuştur.

TEŞEKKÜR (ACKNOWLEDGEMENT)

Çalışmaya desteklerinden dolayı Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü'ne derin teşekkürlerimizi sunarız.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

1. Yılmaz O., Yalçınoğlu Y., Bilen M., Uludağ T., Şentürk B., Production of micronized calcined tincal from run-of-mine tincal at pilot scale plant, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 28 (3), 657-670, 2013.
2. Adair R., Boron, Rosen Publishing Group, New York, 2007.
3. Alıcılar A., Ökenek F., Kayran B., Tutak M., Flame retardation, smoke suppression and antibacterial efficiencies of boron additives in styrene acrylic paints, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 30 (4), 701-709, 2015.
4. Gökdağ D., Gürü M., Toğrul T., Synthesis and characterization of elemental boron from boron oxide by mechanochemical method, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 31 (2), 425-433, 2016.
5. WHO, Guidelines for Drinking-water Quality, 4th ed., World Health Organization, 2011.
6. Güler E., Kaya C., Kabay N., Arda M., Boron removal from seawater: state-of-the-art review, *Desalination*, 356, 85-93, 2015.
7. T.C Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği, Dec.31, Resmi Gazete, 25687, 2004.
8. Yılmaz A.E., Boncukcuoğlu R., Bayar S., Fil B.A., Kocakerim, M.M., Boron removal by means of chemical precipitation with calcium hydroxide and calcium borate formation, *Korean J. Chem. Eng.*, 29, 1382-1387, 2012.
9. Guan Z., Lv J., Bai P., Guo X., Boron removal from aqueous solutions by adsorption-A review, *Desalination*, 383, 29-37, 2016.
10. Darwish N.B., Kochkodan V., Hilal N., Boron removal from water with fractionized Amberlite IRA743 resin, *Desalination*, 370, 1-6, 2015.
11. Boubakri A., Bouguecha S.A.T., Dhaouadi I., Hafiane A., Effect of operating parameters on boron removal from seawater using membrane distillation process, *Desalination*, 373, 86-93, 2015.
12. Isa M.H., Ezechi E.H., Ahmed Z., Magram S.F., Kutty, S.R.M., Boron removal by electrocoagulation and recovery, *Water Research*, 51, 113-123, 2014.
13. Garcia-Segura S., Eiband M.M.S., de Melo J.V., Martínez-Huitle C.A., Electrocoagulation and advanced electrocoagulation processes: A general review about the fundamentals, emerging applications and its association with other technologies, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 801, 267-299, 2017.
14. Yazıcıgil Z., Öztekin Z., Boron removal by electrodesalination with anion-exchange membranes, *Desalination*, 190, 71-78, 2006. Itakura T., Sasai R., Itoh H., Precipitation recovery of boron from wastewater by hydrothermal mineralization, *Water Research*, 39, 2543-2548, 2005.
15. Garcia-Soto M.M.F., Camacho E.M., Boron removal by means of adsorption with magnesium oxide, *Sep. Purif. Technol.*, 48, 36-44, 2006.
16. US Patent 3952085, C.A. 1975, v.85, 67352.
17. Japanese Patent 3953572, C.A. 1981, v.84, 3125.
18. Geffen N., Semiat R., Eisen M.S., Balazs Y., Katz I., Dosoretz C.G., Boron removal from water by complexation to polyol compounds, *J. Membr. Sci.*, 286, 45-51, 2006.
19. Isa M.H., Ezechi E.H., Ahmed Z., Magram S.F., Kutty, S.R.M., Boron removal by electrocoagulation and recovery, *Water Res.*, 51, 113-123, 2014.
20. Ghafari S., Aziz H.A., Isa M.H., Zinatizadeh A.A., Application of response surface methodology (RSM) to optimize coagulation-flocculation treatment of leachate using poly-aluminum chloride (PAC) and alum, *J. Hazard. Mater.*, 163, 650-656, 2009.
21. Box G.E.P., Hunter W.G., Hunter J.S., *Statistics for Experimenters*, John Wiley and Sons, New York, 291-334, 1978.
22. Nemeruk A.A., Karalova Z.K., *Analytical chemistry of boron*, Jerusalem, Israel-Program for Scientific Translations, 1965.
23. Montgomery D.C., *Design and Analysis of Experiments*, 8th ed., John Wiley and Sons, New York, 575-651, 2013.
24. Ölmez T., The optimization of Cr (VI) reduction and removal by electrocoagulation using response surface methodology, *J. Hazard. Mater.*, 162 (2), 1371-1378, 2009.
25. Yıldız N., Ateş Ç., Yılmaz M., Demir D., Yıldız A., Çalimli A., Investigation of lichen based green synthesis of silver nanoparticles with response surface methodology, *Green Processing and Synthesis*, 3 (4), 259-270, 2014.
26. Joglekar A.M., May A.T., *Product excellence through experimental design*, Food Product and Development: From Concept to the Marketplace, 857-868, 1987.
27. Bashir M.J., Aziz H.A., Yusoff M.S., Adlan M.N., Application of response surface methodology (RSM) for optimization of ammoniacal nitrogen removal from semi-aerobic landfill leachate using ion exchange resin, *Desalination*, 254 (1), 154-161 2010.

28. Kochkodan V., Darwish N.B., Hilal N., The Chemistry of Boron in Water, Elsevier, Amsterdam, 2015.
29. Wagman D.D., Evans W.H., Parker V.B., Schumm R. H., Halow I., The NBS tables of chemical thermodynamic properties. Selected values for inorganic and C1 and C2 organic substances in SI units, National Standard Reference Data System, Gaithersburg, 1982.
30. Liu Z.H., Zuo C.F., Li S.Y., Synthesis and thermochemistry of $2\text{CaO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$, *Thermochimica acta*, 424 (1), 59-62, 2004.