

ÖZET

YÜKSEK KATI/SIVI ORANLARINDA ULEKSİTİN FOSFORİK ASİT
ÇÖZELTİSİNDE ÇÖZÜNME KİNETİĞİ

ÇALIMLI, Mehmet Harbi

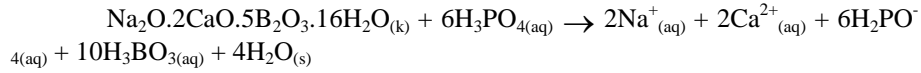
Yüksek Lisans Tezi, Kimya Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Mehmet TUNÇ

Şubat: 2006, 44 Sayfa

Türkiye, dünyanın en zengin bor cevherlerine sahip olan bir ülkedir. Ülkemiz bor cevherleri, kalite itibarıyla da çok iyi bir durumdadır. Bor bileşikleri ve bor mineralleri günümüzün en ilgi çekici konuları arasındadır. Bunun nedeni, bor bileşiklerinin kullanım alanlarının gün geçtikçe artmasından kaynaklanmaktadır. Uleksit, Türkiye’de Kütahya-Emet ve Balıkesir-Bigadiç yöresindeki ocaklardan çıkarılmaktadır. Uleksit cevherinin yüksek katı/sıvı oranlarında fosforik asit çözeltisindeki çözünme kinetiği bugüne kadar incelenmemiştir.

Bu çalışmada uleksitin yüksek katı/sıvı oranlarında fosforik asit çözeltisinde çözünme kinetiği incelendi. Çalışmada tane boyutu ile katı/sıvı oranının küçülmesi ve reaksiyon sıcaklığının artmasıyla çözünme hızı arttı. 0,1 M’den 1 M’a kadar artan asit konsantrasyonlarında çözünme hızı arttı ve 1 M’den sonra artan asit konsantrasyonlarında ise çözünme hızı azaldı. Karıştırma hızının ise çözünme hızı üzerine fazla etkili olmadığı bulundu. Uleksit, fosforik asit çözeltisinde çözündüğü zaman, meydana gelen reaksiyon aşağıdaki gibi yazılabilir:



Ayrıca, parametrelerin değerlendirilmesiyle çözünme olayının küll filminden difüzyon kontrollü olduğu ve reaksiyon hızının,

$$[1 - 3(1-X)^{2/3} + 2(1-X)] = kt$$

şeklindeki bir model ile gösterilebileceği tespit edildi. Burada t süreyi, x dönüşüm kesrini ve k da reaksiyon hız sabitini göstermektedir.

Anahtar Kelimeler: Bor, Çözünme kinetiği, Fosforik asit, Uleksit.

ABSTRACT

**THE DISSOLUTION OF ULEXITE IN PHOSPHORIC ACID SOLUTIONS
FOR HIGH SOLID -TO-LIQUID RATIOS**

ÇALIMLI, Mehmet Harbi

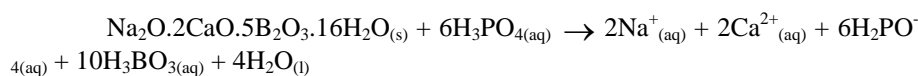
Master Thesis, Chemistry Mainsciense Branch

Supervisor: Assoc. Doç. Dr. Mehmet TUNÇ

February:2006, 44 pages

Turkey is a country which possesses the richest boron mineral. The condition of Turkey's boron mines is very good in terms of quality. Boron compounds and boron minerals are in between the most concerning the subjects by now. This reason have been sourced tue to increased that used areas of boron compounds as passed day. Ulexite is obtained from boron mines located in Kütahya-Emet and Balıkesir-Bigadiç in Turkey. The kinetics of dissolution of ulexite are in phosphoric acid solutions have not been investigated so far.

In this study, the kinetics of dissolution of ulexite in phosphoric acid solutions for high solid-to-liquid ratios were investigated. Dissolution rate increased with decreasing particle size and solid -to- liquid ratio and with increasing temperature. The dissolution rate increased from 0.1 M up to an acid concentration of 1 M and then decreased with increasing acid concentration, but stirring speed had no more effect on it. When ulexite dissolved in phosphoric acid solutions, occurring reaction can be written as following



In addition, the investigation of parameters showed that the dissolution phenomenon was controlled by ash layer diffusion process and reaction rate can be given as below

$$[1 - 3(1-X)^{2/3} + 2(1-X)] = kt$$

Where t time, x conversion fraction and k is the rate constant.

Key words: Boron, Dissolution kinetics, Phosphoric acid, Ulexite.

ÖNSÖZ

Dünyadaki petrol rezervlerinin azalmasıyla birlikte yeni enerji kaynaklarının arayış çalışmaları da büyük hız kazanmıştır. Bor elementi bu alanda büyük önem kazanmıştır.

Bor cevherlerinin rezervleri bakımından zengin olan ülkemizde bu alanda araştırma çalışmalarının yapılması da kaçınılmazdır. Yapmış olduğum bu çalışmanın bu alandaki çalışmalara katkıda bulunmasını ümit ediyorum.

Uleksitin fosforik asit çözeltisinde çözünme kinetiği adlı çalışmayı tez konusu olarak veren ve çalışmalarımda bilgi ve tecrübelerinden faydalandığım değerli hocam Doç. Dr. Mehmet TUNÇ'a teşekkür ederim.

Laboratuar çalışmalarım esnasında gerekli kolaylığı sağlayan Kimya Bölüm Başkanı sayın Prof. Dr. Hasan CEYLAN'a teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	i
ABSTRACT	iii
ÖN SÖZ	v
İÇİNDEKİLER	vii
ŞEKİLLERİN DİZİNİ	ix
ÇİZELGELERİN DİZİNİ	xi
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	xv
1. GİRİŞ	1
1.1. Sektöre Giren Malların Tanımı ve Sınıflandırılması	1
1.1.1. Bor elementi	1
1.1.2. Bor mineralleri	1
1.1.2.1. Kristal suyu içeren boratlar	1
1.1.2.2. Bileşik boratlar (Hidroksil ve/veya Diğer Tuzlar ile)	2
1.1.2.3. Borik asit	2
1.1.2.4. Susuz boratlar	2
1.1.2.5. Borofluoritler	3
1.1.2.6. Borosilikat mineralleri	3
1.1.2.7. Ticari önemi olan bor mineralleri	4
1.1.2.7.1. Boraks (Tinkal) ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)	4
1.1.2.7.2. Kernit (Razorit) ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)	5
1.1.2.7.3. Uleksit ($\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$)	5
1.1.2.7.4. Probertit ($\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)	5
1.1.2.7.5. Kolemanit ($\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)	5
1.1.2.7.6. Pandermit (Priseit) ($\text{Ca}_4\text{B}_{10}\text{O}_{19} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)	6
1.1.2.7.7. Hidroborasit ($\text{CaMgB}_6\text{O}_{11} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	6
1.2. Dünyada Mevcut Durum	6
1.2.1. Rezervler	6
1.2.2. Tüketim	7
1.2.2.1. Bor ürünlerinin başlıca kullanım alanları	7
1.2.2.1.1. Cam sanayi	7
1.2.2.1.2. Seramik sanayi	9
1.2.2.1.3. Temizleme ve beyazlatma sanayi	9
1.2.2.1.4. Yanmayı önleyici (Geciktirici) maddeler	10
1.2.2.1.5. Tarım	10
1.2.2.1.6. Metalurji	10
1.2.2.1.7. Nükleer uygulamalar	11
1.2.2.1.8. Diğer kullanım alanları	11
1.3. Türkiye'de Durum	12
1.3.1. Ürünün Türkiye'de bulunuş şekilleri ve rezervleri:	12
1.3.1.1. Kırka borat yatakları:	13
1.3.1.2. Emet borat yatakları:	13
1.3.1.3. Bigadiç borat yatakları:	13
1.3.1.4. Kestelek kolemanit yatakları:	13
1.4. Kalsinasyon	14

1.4.1. Hidroksitlerin ayrışması (Dehidrasyon)	14
1.5. Reaksiyon Kinetiği	16
1.5.1. Akışkan-katı reaksiyonları (Levenspiel, 1999)	16
1.5.1.1. İlerleyen dönüşüm modeli	17
1.5.1.2. Reaksiyona girmemiş çekirdek modeli	17
1.5.1.3. Homojen reaksiyon modeli	17
2. LİTERATÜR BİLDİRİŞİ	18
3. MATERYAL ve METOT	19
3.1. Materyallerin Temini ve Hazırlanması	19
3.2. Çözme İşlemlerinde Kullanılan Parametreler	19
3.3. Çözme İşlemlerinin Yapıldığı Düzenek	19
3.4. Çözme işlemlerinin Yapılışı	20
3.5. Reaksiyon Süresi Sonunda Elde Edilen Çözeltilerin Analizi	21
3.6. B ₂ O ₃ Tayini	21
4. BULGULAR	22
4.1. Tane Boyutunun Değiştirilmesi	22
4.2. Fosforik Asit Konsantrasyonunun Değiştirilmesi	25
4.3. Katı – Sıvı Oranının Değiştirilmesi	28
4.4. Karıştırma Hızının Değiştirilmesi	30
4.5. Reaksiyon Sıcaklığının Değiştirilmesi	33
5. SONUÇ ve TARTIŞMA	36
5.1. Parametrelerin Değerlendirilmesi	36
5.2. Sonuçlar	37
KAYNAKLAR	38
ÖZGEÇMİŞ	40

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 3.1.Çözme işlemlerinde kullanılan deney düzeneği	20
Şekil 4. 1. Dönüşüm hızı üzerine tane boyutunun etkisi	24
Şekil 4. 2. Çeşitli tane boyutlarından elde edilen $1-3(1-x)^{2/3}+2(1-x)$ değerlerinin zamanla değişimi	24
Şekil 4. 3. Dönüşüm hızı üzerine fosforik asit konsantrasyonunun etkisi	27
Şekil 4. 4. Çeşitli fosforik asit konsantrasyonlarında elde edilen $1-3(1-x)^{2/3}+2(1-x)$ değerlerinin zamanla değişimi	27
Şekil 4. 5. Dönüşüm hızı üzerine katı / sıvı oranının etkisi	30
Şekil 4. 6. Çeşitli katı / sıvı oranlarında elde edilen $1-3(1-X)^{2/3} + 2(1-X)$ değerlerinin zamanla değişimi	30
Şekil 4. 7. Dönüşüm hızı üzerine karıştırma hızının etkisi	32
Şekil 4. 8. Çeşitli karıştırma hızlarında elde edilen $1-3(1-X)^{2/3} + 2(1-X)$ değerlerinin zamanla değişimi	32
Şekil 4. 9. Dönüşüm hızı üzerine sıcaklığın etkisi	35
Şekil 4. 10. Çeşitli sıcaklıklarda elde edilen $1-3(1-X)^{2/3} + 2(1-X)$ değerlerinin zamanla değişimi	35

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa
Çizelge 1.1. Bor elementinin fiziksel özellikleri	1
Çizelge 1.2. Ticari önemi olan bor mineralleri	4
Çizelge 1.3. Dünya bor rezervleri (B ₂ O ₃ bazında)	6
Çizelge 1.4. Türkiye bor tuzu rezervlerinin ve B ₂ O ₃ bazında rezervlerin havzalara dağılımı	13
Çizelge 3.1. Uleksit cevherinin kimyasal analizi	19
Çizelge 3.2. Deneyleerde kullanılan parametreler ve aralıkları	19
Çizelge 4.1. Elek numaraları ve ortalama tanecik çapları	22
Çizelge 4.2. Dönüşüm hızı üzerine tane boyutunun etkisi	23
Çizelge 4.3. Dönüşüm hızı üzerine fosforik asit konsantrasyonunun etkisi	26
Çizelge 4.4. Dönüşüm hızı üzerine katı/sıvı oranının etkisi	29
Çizelge 4.5. Dönüşüm hızı üzerine karıştırma hızının etkisi	31
Çizelge 4.6. Dönüşüm hızı üzerine sıcaklığın etkisi	34

Simgeler

g	Gram
ml	Mililitre
mm	Milimetre
M	Molar
⁰ C	Santigrat Derece Sıcaklığı
μm	Mikrometre

Kısaltmalar

sn	Saniye
Meş.	Elek Çapı
X	Dönüşüm Kesri

1. GİRİŞ

1.1.Sektöre Giren Malların Tanımı ve Sınıflandırılması

1.1.1.Bor elementi

Periyodik sistemin üçüncü grubunun başında bulunan bor elementi, kütle numaraları 10 ve 11 olan iki kararlı izotopundan oluşur. Bor elementi yer kabuğunda % 0.001 oranında, deniz suyunda ise 3-5 ppm düzeyinde bulunur.

Bor, biri amorf ve altısı kristalin polimorf olmak üzere, çeşitli allotropik formlarda bulunur. Alfa ve beta rombohedral formlar en çok çalışılmış olan kristalin polimorflarıdır. Alfa rombohedral strüktür 1200 °C'nin üzerinde bozulur ve 1500 °C'de beta rombohedral form oluşur. Amorf form yaklaşık 1000 °C'nin üzerinde beta rombohedrale dönüşür ve her türlü saf bor ergime noktasının üzerinde ısıtılıp tekrar kristalleştirildiğinde beta rombohedral forma dönüşür.

Bor elementinin kimyasal özellikleri morfolojisine ve tane büyüklüğüne bağlıdır. Mikron ebadındaki amorf bor kolaylıkla ve bazen şiddetli olarak reaksiyona girerken kristalin bor kolay reaksiyon vermez. Bor yüksek sıcaklıkta su ile reaksiyona girerek borik asit ve bazı diğer ürünler oluşturur. Mineral asitleri ile reaksiyonu, konsantrasyona ve sıcaklığa bağlı olarak yavaş veya patlayıcı olabilir ve ana ürün olarak borik asit oluşur.

Çizelge 1.4. Bor elementinin fiziksel özellikleri

Özellik	Değeri
Atom ağırlığı	10.810g
Ergime noktası	2190 °C
Kaynama noktası	3660 °C
Isıl genleşme katsayısı	5x10 ⁻⁶ -7x10 ⁻⁶

1.1.2. Bor mineralleri

1.1.2.1. Kristal suyu içeren boratlar

Kernit (razorit)	:	Na ₂ B ₄ O ₇ .4H ₂ O
Tinkalkonit	:	Na ₂ B ₄ O ₇ .5H ₂ O
Boraks (Tinkal)	:	Na ₂ B ₄ O ₇ .10H ₂ O
Sborgit	:	NaB ₅ O ₈ .5H ₂ O
Eakwrit	:	Na ₄ B ₁₀ O ₁₇ .7H ₂ O
Probertit	:	NaCaB ₅ O ₉ .5H ₂ O
Uleksit	:	NaCaB ₅ O ₉ .8H ₂ O
Nobleit	:	CaB ₆ O ₁₀ .4H ₂ O
Gowerit	:	CaB ₆ O ₁₀ .5H ₂ O
Florovit	:	CaB ₂ O ₄ .4H ₂ O
Kolemani	:	Ca ₂ B ₆ O ₁₁ .5H ₂ O
Meyerhoffer	:	Ca ₂ B ₆ O ₁₁ .7H ₂ O

İnyoit	:	$\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$
Preseit(pandermit)	:	$\text{Ca}_4\text{B}_{10}\text{O}_{19} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
Tecrit	:	$\text{Ca}_4\text{B}_{10}\text{O}_{19} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Ginorit	:	$\text{Ca}_2\text{B}_{14}\text{O}_{23} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
Pinnoit	:	$\text{MgB}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
Kaliborit	:	$\text{HKMg}_2\text{B}_{12}\text{O}_{21} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
Kurnakavit	:	$\text{Mg}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$
İnderit	:	$\text{Mg}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$
Predorazhenskit	:	$\text{Mg}_3\text{B}_{10}\text{O}_{18} \cdot 41\text{H}_2\text{O}$
Hidroborasit	:	$\text{CaMgB}_6\text{O}_{11} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
İnderborit	:	$\text{CaMgB}_6\text{O}_{11} \cdot 11\text{H}_2\text{O}$
Larderellit	:	$(\text{NH}_4)_2\text{B}_{10}\text{O}_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Ammonioborit	:	$(\text{NH}_4)_3\text{B}_{15}\text{O}_{20} \cdot (\text{OH})_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Veatçit	:	$\text{SrB}_6\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
p-Veatçit	:	$(\text{Sr}, \text{Ca}) \text{B}_6\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

1.1.2.2. Bileşik boratlar (Hidroksil ve/veya Diğer Tuzlar ile)

Teepiei	:	$\text{Na}_2\text{B} \cdot (\text{OH})_4\text{Cl}$
Bandilit	:	$\text{CuB} \cdot (\text{OH})_4\text{Cl}$
Hilgard	:	$\text{Ca}_2\text{BO}_8 \cdot (\text{OH})_4\text{Cl}$
Borasit	:	$\text{Mg}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{Cl}$
Fluoborit	:	$\text{Mg}_3(\text{BO}_3)$
Hambergit	:	$\text{Be}_2(\text{OH}, \text{F}) \text{BO}_3$
Suseksit	:	MnBO_3H
Szaybeli	:	$(\text{Mg}, \text{Mn})\text{BO}_3\text{H}$
Roveit	:	$\text{Ca}_2\text{Mn}_{22} + ((\text{OH})_4 (\text{B}_4\text{O}_7(\text{OH})_2))$
Seamanit	:	$\text{Mn}_{32} + (\text{OH}) (\text{B} (\text{OH})_4 (\text{PO}_4))$
Viseri	:	$\text{Mn}_4\text{B}_2\text{O}_5 (\text{OH}, \text{Cl})_4$
Lüneburgit	:	$\text{Mg}_3 (\text{PO}_4)_2 \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
Kahnit	:	Ca_2BAS
Sulfobori	:	$\text{Mg}_3\text{SO}_4\text{B}_2\text{O}_4 (\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

1.1.2.3. Borik asit

Sassolit (doğal borik asit): $\text{B}(\text{OH})_3$

1.1.2.4. Susuz boratlar

Jenemejevi : $\text{Al}_6\text{BO}_{15} \cdot (\text{OH})_3$

Kotoit	:	$Mg_3B_2O_8$
Nordenskiöldine	:	$CaSnB_2O_6$
Rodozoit	:	$CsB_{12}Be_4Al_4O_{28}$
Varvikit	:	$(Mg, Fe)_3TiB_2O_8$
Ludvigite	:	$(Mg, Fe_{2+})_2Fe_2+BO_5$
Paygeit	:	$(Fe_{2+}, Mg)_2Fe_3+BO_5$
Pinakiolit	:	$Mg_3Mn_2+Mn_{23}+B_2O_{10}$
Hulsit	:	$(Fe_2+Mg_{2+}, Fe_{3+}, Sn_{4+})_3BO_3O_2$

1.1.2.5. Borofluoritler

Avagadrit	:	$(K, Cs) BF_4$
Ferruksit	:	$NaBF_4$

1.1.2.6. Borosilikat mineralleri

Akzinit grubu	:	$(Ca, Mn, Fe, Mg)_3Al_2BSi_4O_{15} (OH)$
Bakerit	:	$Ca_4B_4(BO_4) (SiO_4)_3 (OH) 3H_2O$
Kapelenit	:	$(Ba, Ca, Ce, Na)_3 (V, Ce, La)_6 (BO_3)_6 Si_3O_9$
Karyoseri	:	Melanoseritin toryumca zengin türüdür.
Danburit	:	$CaB_2Si_2O_8$
Datolit	:	$CaBSiO_4OH$
Dumortiyerit	:	$Al_7O_3 (BO_3) (SiO_4)_3$
Grandidiyerit	:	$(Mg, Fe) Al_3 BSiO_9$
Homili	:	$(Ca, Fe)_3B_2Si_2O_{10}$
Hovlit	:	$Ca_2B_5SiO_9 (OH)_5$
Hyalotekit	:	$(Pb, Ca, Ba)_4 BSi_6O_{17} (OH, F)$
Kornerupin	:	$Mg_3Al_6 (Sr, Al, B)_5O_{21} (OH)$
Manondonit	:	$LiAl_4 (AlBSi_2O_{10}) (OH)_8$
Melanoserit	:	$Ce_4CaBSiO_{12} (OH)$
Safirin	:	$Mg_3, 5Al_9Si, 5O_2$
Searlesit	:	$NaBSi_2O_6H_2O$
Serendibit	:	$Ca_4(Mg, Fe, Al)_6 (Al, Fe)_9 (Si, Al)_6 3O_4$

Turmalin grubu mineraller

Tritom	:	$(Ce, La, YTh)_5(Si, B)_3 (O, OH, F)_{13}$
İdokreyz (Vezüvyanit)	:	$Ca_{10}Mg_2Al_4 (Si_4)_5 (Si_2O_7)_2 (OH)_4$

1.1.2.7. Ticari önemi olan bor mineralleri

Çizelge 1.5. Ticari önemi olan bor mineralleri

Mineral	Formülü	% B ₂ O ₃	Bulunduğu yer
Boraks (Tinkal)	Na ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O	36.6	Kırka, Emet, Bigadiç, A.B.D
Kernit (Razorit)	Na ₂ B ₄ O ₇ ·4H ₂ O	51.0	Kırka, A.B.D., Arjantin
Üleksit	NaCaB ₅ O ₉ ·8H ₂ O	43.0	Bigadiç, Kırka, Emet, Arjantin
Propertit	NaCaB ₅ O ₉ ·5H ₂ O	49.6	Kestelek, Emet, A.B.D
Kolemanit	Ca ₂ B ₆ O ₁₁ ·5H ₂ O	50.8	Emet, Bigadiç, Küçükler, A.B.D
Pandermit(Priseit)	Ca ₄ B ₁₀ O ₁₉ ·7H ₂ O	49.8	Sultançayır, Bigadiç
Borasit	Mg ₃ B ₇ O ₁₃ Cl	62.2	Almanya
Szaybelit	MgBO ₂ (OH)	41.4	B.D.T. (Eski S.C.B.)

1.1.2.7.1. Boraks (Tinkal) (Na₂B₄O₇·10H₂O)

Tabiatta genellikle renksiz ve saydam olarak bulunur. Ancak içindeki bazı maddeler nedeniyle pembe, sarımsı, gri renklerde de bulunabilir. Sertliği 2- 2.5, özgül ağırlığı 1.7 g/cm³ B₂O₃ içeriği % 36.5'dir. Tinkal suyunu kaybederek kolaylıkla tinkalkonite dönüşebilir. Kille arakatlı tinkalkonit ve üleksit ile birlikte bulunur. Ülkemizde Eskişehir-Kırka yataklarından üretilmektedir.

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

Tabiatta renksiz, saydam uzunlamasına iğne şeklinde küme kristaller halinde bulunur. Sertliği 3, özgül ağırlığı 1.95 g/cm^3 ve B_2O_3 içeriği %51'dir. Soğuk suda az çözünür. Kırka'da Na-borat kütlelerinin alt kısımlarındadır. Dünya'da ise Arjantin ve A.B.D.'de bulunur.

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

Tabiatta masif, karnıbahar şeklinde, lifsi ve sütun şeklinde bulunur. Saf olanı, beyaz rengin tonlarındadır. İpek parlaklığında olanları da vardır. Genelde kolemanit, hidroboraksit ve probertit ile birlikte teşekkül etmiştir. B_2O_3 içeriği % 43'tür. Ülkemizde Kırka, Bigadiç ve Emet yörelerinde, dünyada ise Arjantin'de bulunmaktadır.

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

Kirli beyaz, açık sarımsı renklerde olup ışınal ve lifsi şekilli kristaller şeklinde bulunur. Kristal boyutları 5 mm ile 5 cm arasında değişir. B_2O_3 içeriği % 49.6'dır. Kestelek yataklarında üleksit ikincil mineral olarak gözlenir. Ancak Emet'te tekdüze tabakalı birincil olarak ve Doğanlar, İğdeköy bölgesinde kalın tabakalı olarak oluşmuştur.

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

Monoklinik sistemde kristallenir. Sertliği 4-4.5, özgül ağırlığı 2.42 g/cm^3 'dir. B_2O_3 içeriği % 50.8'dir. Suda yavaş, HCl asitte hızla çözünür. Bor bileşikleri içinde en yaygın olanıdır. Türkiye'de Emet, Bigadiç ve Kestelek yataklarında, dünyada A.B.D.'de bulunur.

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

Beyaz renkte ve yekpare olarak teşekkül etmiş olup kireçtaşına benzer. Ülkemizde Sultançayırı ve Bigadiç yataklarında gözlenmektedir. B_2O_3 içeriği % 49.8'dir.

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

Bir merkezden ışınsal ve iğne şeklindeki kristallerin rasgele yönlenmiş ve birbirini kesen kümeler halinde bulunur. Lifsi bir dokuya sahiptir. B_2O_3 içeriği % 50.5'tir. Beyaz renkte, bazen içerisindeki impüritelere bağlı olarak sarı ve kırmızımsı renklerde (arsenik içeriğine göre) kolemanit, üleksit, probertit, tunalit ile birlikte bulunur. Ülkemizde en çok Emet, Doğanlar, İğdeköy yörelerinde ve Kestelek'te oluşmuştur.

1.2. Dünyada Mevcut Durum

1.2.1. Rezervler

Dünya bor mineralleri rezervleri hakkında güvenilir kesin bir rakam vermek güç olmakla birlikte, dünya rezervinin 1 milyar ton olduğu tahmin edilmektedir. Bilinen dünya rezervlerinin yaklaşık % 80'i Türkiye ve A.B.D.'de bulunmaktadır. Önem sırasına göre diğer rezervler ise B.D.T. (Eski S.S.C.B.), Çin Halk Cumhuriyeti, Arjantin, Bolivya, Şili ve Peru'da toplanmıştır. Tablo.3'de dünya bor rezervleri verilmiştir.

Çizelge 1.6. Dünya bor rezervleri (B_2O_3 bazında)

Ülke	Rezerv(1000 ton)	% Oranı
Türkiye	803.000	63.0
A.B.D	209.000	16.4
B.D.T.	136.000	10.7
Çin Halk Cum.	36.000	2.8
Arjantin	9.000	0.7

Ülkemizden sonra dünyanın bilinen en önemli bor yatakları A.B.D.'nin Kaliforniya eyaletindeki Mojave Gölü'ndedir. Bu bölgedeki Kramer yatağı % 75 boraks ve % 25 B_2O_3 içeren cevher rezervinin 100 milyon tondan fazla olduğu rapor edilmektedir.

Yine aynı bölgedeki Searles Gölü sodyum borat rezervlerinin 50 milyon ton olduğu tahmin edilmektedir. Ancak ne kadarının çıkarılabilir olduğu konusunda bilgi yoktur. San Bernardino şehrinin (Kaliforniya) batısında düşük tenörlü iki kolemanit yatağı daha bulunmaktadır. Bu iki yatağın % 5-17 arası B_2O_3 içeren 94 milyon ton cevher rezervi olduğu sanılmaktadır. A.B.D.'nin diğer bor yatakları Death Valley bölgesinde İnyo ilindeki düşük tenörlü bir kolemanit yatağıdır. Ayrıca, Utah'taki Büyük Tuz Gölü sularında 20-35 ppm bor bulunmaktadır.

Eski Sovyetler Birliğinin (B.D.T) magnezyum borat yatakları Hazar Denizi'nin kuzeyinde İnder yöresinde ve Baykal gölü yakınlarında bulunmaktadır.

Çin'deki bor yatakları hakkında geniş bir bilgi yoktur. En önemli yatak Tainghai yöresindedir.

Kuzeybatı Arjantin'deki borat mineralizasyonu küçük ve dağınık yataklar halindedir. En önemli yataklar Salar del Hombre Muerto havzasındaki Tincalayu'dadır. Şili, Antofagasta eyaletinin Salar de Ascaten yöresinde üleksit yataklarına sahiptir.

1.2.2. Tüketim

1.2.2.1. Bor ürünlerinin başlıca kullanım alanları

Çok geniş ve çeşitli alanlarda ticari olarak kullanılan bor mineralleri ve ürünlerinin kullanım alanları giderek artmaktadır. Üretilen bor minerallerinin % 10'a yakın bir bölümü doğrudan mineral olarak tüketilirken geriye kalan kısmı bor ürünleri elde etmek için kullanılmaktadır.

Bor mineralleri ve ürünlerinin kullanıldığı sanayi dallarını aşağıdaki gruplarda toplamak mümkündür.

- Cam sanayii
- Seramik sanayii
- Temizleme ve beyazlatma sanayii
- Yanmayı önleyici (geciktirici) maddeler
- Tarım
- Metalurji
- Nükleer uygulamalar
- Diğer kullanım alanları

A.B.D., Batı Avrupa ve Japonya'da bor mineralleri ve ürünlerinin kullanım oranları farklıdır. A.B.D.'de en çok tüketim fiberglas izolasyon sanayiinde olmaktadır. Batı Avrupa'da ise sabun ve deterjan sanayii bor tüketiminde öndedir. Japonya'da en büyük bor tüketimi tekstil ve fiberglas sanayiinde gerçekleşmektedir.

Borun cam sanayi ve diğer endüstrilerdeki kullanımına ilişkin bazı bilgiler aşağıda özetlenmiştir.

1.2.2.1.1. Cam sanayii

Bor, pencere camı, şişe camı v.b. sanayilerde ender hallerde kullanılmaktadır. Özel camlarda ise borik asit vazgeçilemeyen bir unsur olup, rafine sulu/susuz boraks, borik asit veya kolemanit/boraks gibi doğal haliyle kullanılmaktadır. Çok özel durumlarda potasyum pentaborat ve bor oksitler kullanılmaktadır. Bor, ergimiş haldeki cam ara mamulüne katıldığında onun viskozitesini artırır, yüzey sertliğini ve dayanıklılığını yükselttiğinden ısıya karşı izolasyonunun gerekli görüldüğü cam mamüllerine katılmaktadır. A.B.D.'de kullanılan bor oksitin % 9'u, B.Avrupa'da % 31'i cam v.b. sanayilerde gerçekleşmektedir.

Cam Elyafı: Kullanılan bor oksidin A.B.D.'de %24'ü, B.Avrupa'da % 14'ü yalıtıcı cam elyafına harcanmaktadır. Ergimiş cama % 7 borik oksit verecek şekilde boraks pentahidrat veya üleksit-probertit katılmaktadır. Maliyetine bağlı olarak sulu veya susuz tipleri kullanılmakta, bazı hallerde de borik asitten yararlanılmaktadır. Arzulanan yalıtıcılık derecesine göre çeşitli spesifikasyonlar tanımlanır: R-1, R-7 v.b. gibi. Roll, loft veya sünger halinde imal edilmektedir. Binalarda asbestin yerine kullanılmaya başlanmıştır. Başlıca imalatçılar aşağıda sıralanmıştır.

-Owens-Corning Fiberglass:	(A.B.D.)
-Johns-Manville:	(A.B.D.)
-Certain Teed:	(A.B.D.)
-PPG Industries:	(A.B.D.)

Hafifliği, fiyatının düşüklüğü, gerilmeye olan direnci ve kimyasal etkilere dayanıklılığı nedeniyle plastiklerde, sinai elyaf v.b. de, lastik ve kağıtta yer edinmiş olan cam elyaf, kullanıldığı malzemelere sertlik ve dayanıklılık kazandırmaktadır. Böylece sertleşmiş plastikler otomotiv, uçak sanayilerinde, çelik ve diğer metalleri ikame etmeye başlamıştır. Ayrıca spor malzemelerinde de (kayaklar, tenis raketleri v.b.) kullanılmaktadır. Yapılmakta olan araştırmalar yeni kullanım alanlarının da olacağını göstermektedir. Trafik işaretleri, karayolu onarımı birer örnek olarak verilebilir. Bu gibi mamullerde E camı kullanıldığından, rafine kolemanit tercih edilmektedir. İngiltere'de oto başına 75 kg. cam yünü tüketilmektedir. Fransa'da Renault firması, üzerine poliyester paneller monte edilen metal şasi imalatına girişmiştir. B₂O₃'e olan toplam talebin A.B.D.'de % 13'ü, B.Avrupa'da % 7'si bu tür elyaftan kaynaklanmaktadır.

Başlıca imalatçılar aşağıda belirtilmiştir.

-Owens-Corning	(A.B.D. ve Hollanda)
-PPG Ind.	(A.B.D.)
-Johns-Manville	(A.B.D.)
-Nicofibres	(A.B.D.)
-Twigia-Fiberglass Ltd.	(Hindistan)

Optik cam elyafı, ışık fotonlarının etkin biçimde transferini sağlamaktadır. İngiliz Felecon'un ürettiği yeni bir elyaf saniyede 140 milyon baytı 27 km. uzağa taşıyabilmektedir. Bu lifler % 6 borik asit ihtiva etmektedir. Phillips'in Hollanda'daki fabrikasında bu lifler üretilmektedir.

Borosilikat camlar: Camın ısıya dayanmasını, cam imalatı sırasında çabuk ergimesini ve devitrifikasyonun önlenmesini sağlayan bor; yansıtma, kırma, parlama gibi özelliklerini de arttırmaktadır. Bor, camı asite ve çizilmeye karşı korur. Cam eriğinin % 0.5 ile % 0.23'ü bor oksitten oluşmaktadır. Örneğin Pyrex'de % 13.5 B₂O₃ vardır. Genellikle cama boraks, kolemanit, borik asit halinde karma olarak ilave edilmektedir. Otolar, fırınlar, çamaşır makinaları, çanak/çömlek v.b. de bu tür camlar tercih edilmektedir. A.B.D.'de bu tür cam üreten 100'e yakın firma vardır. Biri de Corning Glass Works'dur. General Electric, Andron Hocking önemliler arasında yer almaktadır.

1.2.2.1.2. Seramik sanayii

Emayelerin vizkozitesini ve doyunlaşma ısını azaltan borik oksit % 20'ye kadar kullanılabilir. Özellikle emayeye katılan hammaddelerin % 17-32'si borik oksit olup, sulu boraks tercih edilir. Bazı hallerde borik oksit veya susuz boraks da kullanılır. Metalle kaplanan emaye onun paslanmasını önler ve görünüşüne güzellik katar. Çelik, alüminyum, bakır, altın ve gümüş emaye ile kaplanabilir. Emaye asite karşı dayanıklılığı artırır. Mutfak aletlerinin çoğu emaye kaplamalıdır. Banyolar, kimya sanayi teçhizatı, su tankları, silahlar v.b. de kaplanır. 1981 yılında İngiltere'nin seramik sır endüstrisinin yıllık borat tüketimi 4.000 ton civarındaydı. seramiği çizilmeye karşı dayanıklı kılan bor % 3-24 miktarında kolemanit halinde sırlara katılır.

1.2.2.1.3. Temizleme ve beyazlatma sanayii

Sabun ve deterjanlara mikrop öldürücü ve su yumuşatıcı etkisi nedeniyle % 10 boraks dekahidrat ve beyazlatıcı etkisini artırmak için toz deterjanlara % 10-20 oranında sodyum perborat katılmaktadır.

Çamaşır yıkamada kullanılan deterjanlara katılan sodyum perborat ($\text{NaBO}_2\text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) aktif bir oksijen kaynağı olduğundan etkili bir ağartıcıdır. Perboratların çamaşır yıkamada klorlu temizleyicilerin yerini alması sıcak veya soğuk su kullanımına bağlıdır. Çünkü perboratlar ancak 55 °C'nin üstünde aktif hale geçerler.

1.2.2.1.4. Yanmayı önleyici (Geciktirici) maddeler

Borik asit ve boratlar selülozik maddelere, ateşe karşı dayanıklılık sağlarlar. Tutuşma sıcaklığına gelmeden selülozdaki su moleküllerini uzaklaştırırlar ve oluşan kömürün yüzeyini kaplayarak daha ileri bir yanmayı engellerler.

Ateşe dayanıklı madde olarak selülozik yalıtım maddelerinin kullanımı borik asit artmasına yol açmıştır. Avustralya ve A.B.D.'de bu daldaki tüketim oldukça hızlı bir artış göstermiştir. Ancak son zamanlarda borik asit tüketiminde bir azalma olduğu gözlenmektedir.

Bor bileşikleri plastiklerde yanmayı önleyici olarak giderek artan oranlarda kullanılmaktadır. Bu amaç için kullanılan bor bileşiklerinin başında çinko borat, baryum metaborat, borfosfatlar ve amonyum fluoborat gelir.

1.2.2.1.5. Tarım

Bor mineralleri bitki örtüsünün gelişmesini artırmak veya önlemek amacıyla kullanılmaktadır. Bor, değişken ölçülerde, birçok bitkinin temel besin maddesidir. Bor eksikliği görülen bitkiler arasında yumru köklü bitkiler (özellikle şeker pancarı) kaba yoncalar, alfaalfalar, meyva ağaçları, üzüm, zeytin, kahve, tütün ve pamuk sayılmaktadır. Bu gibi hallerde susuz boraks ve boraks pentahidrat içeren karışık bir gübre kullanılmaktadır. Bu da, suda çok eriyebilen sodyum pentaborat ($\text{NaB}_5\text{O}_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) veya disodyum oktaboratin ($\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13}$) mahsulün üzerine püskürtülmesi suretiyle uygulanmaktadır.

Bor, sodyum klorat ve bromosol gibi bileşiklerle birlikte otların temizlenmesi veya toprağın sterilleştirilmesi gereken durumlarda da kullanılmaktadır.

1.2.2.1.6. Metalurji

Boratlar yüksek sıcaklıklarda düzgün, yapışkan, koruyucu ve temiz, çapaksız bir sıvı oluşturma özelliği nedeniyle demir dışı metal sanayiinde koruyucu bir cüruf oluşturu ve ergitmeyi hızlandırıcı madde olarak kullanılmaktadır.

Bor bileşikleri, elektrolit kaplama sanayiinde, elektrolit elde edilmesinde sarf edilmektedir. Borik asit nikel kaplamada, fluoboratlar ve fluoborik asitler ise; kalay kurşun, bakır, nikel gibi demir dışı metaller için elektrolit olarak kullanılmaktadır.

Alaşımlarda, özellikle çeliğin sertliğini artırıcı olarak kullanılmaktadır. Bu konuda ferrobör oldukça önem kazanmıştır. Çelik üretiminde 50 ppm bor ilavesi çeliğin sertleştirilebilme niteliğini geliştirmektedir.

A.B.D. Flinkote Company'nin aldığı bir patentte BOF yöntemi ile çelik üretiminde kireç ergimesinin çabuklaştırılması ve cüruf kontrolünde flor yerine bor kullanılmasının daha avantajlı olacağı tescil edilmiştir.

Kanada, Batı Almanya, Japonya ve ülkemizde çelik üretiminde florit yerine kolemanit kullanılmaktadır.

1.2.2.1.7. Nükleer uygulamalar

Atom reaktörlerinde borlu çelikler, bor karbürler ve titanbor alaşımları kullanılır. Paslanmaz borlu çelik, nötron absorbanı olarak tercih edilmektedir. Yaklaşık her bir bor atomu bir nötron absorbe etmektedir.

Atom reaktörlerinin kontrol sistemleri ile soğutma havuzlarında ve reaktörün alarm ile kapatılmasında (B_{10}) bor kullanılır.

1.2.2.1.8. Diğer kullanım alanları

Ahşap, malzeme prezervasyonu için sodyum oktaborat kullanılır. % 30'luk sodyum oktaborat çözeltisi ile muamele görmüş tahta malzeme yavaş yavaş kurutulursa bozunmadan ve küllenmeden uzun süre kullanılabilir.

Silisyum üretiminde bor triklorür, polimer sanayiinde, esterleme ve alkilleme işlemlerinde ve etil benzen üretiminde bor trifluorür katalizör olarak kullanılmaktadır.

1.3. Türkiye’de Durum

1.3.1. Ürünün Türkiye’de bulunuş şekilleri ve rezervleri:

Türkiye'deki bilinen başlıca borat yatakları Zonguldak-Mersin hattının batısında kalan bölgelerde yer almaktadır. Bu yatakların karasal ortamda (akarsu ve göl) depolanmış marn ve killere, bazen kireçtaşları ile arakatlı olarak tortul serileri içinde oluştuğu ve yataklar için gerekli borun bölgede varlığı, izlenen volkanik faaliyetlerin çeşitli safhaları ile ilgili getirimli olduğu belirtilmektedir.

Etibank'ın son yıllarda yaptığı çalışmalarla Türkiye'nin bor rezervleri yaklaşık 780 milyon tona; görünür, muhtemel ve mümkün rezervlerin toplamı ise 2.443.142.000 tona ulaşmıştır. Emet, Kestelek ve Kırka havzaları için Etibank'ın resmi rakamları kullanılmış, Bigadiç havzasında ise devam eden arama çalışmalarında ortaya çıkarılan yeni rezervlerde eklenerek toplam rezerv 765.068.000 ton yerine 1.029.722.000 ton olarak gösterilmiştir. Türkiye'nin ekonomik değer ifade eden borat yatakları hakkında daha geniş bilgi aşağıda verilmiştir.

1.3.1.1. Kırka borat yatakları:

Ankara'nın 240 km batısında Eskişehir ili sınırları içerisindedir. Yataklar Neojen tortuları arasında yer almaktadır. Miosen'de mevcut göl ortamlarına volkanik faaliyetler neticesinde fay zonlarından gelen hidrotermal çözeltilerin; ortamın fiziko-kimyasal koşulları altında çökelerek boratları oluşturduğu sanılmaktadır. Boratlar kil, tuf ve marn ile arakatlı olup, kireçtaşı borat mercceklerinin altında ve üstünde bulunur. Yatağın sondajlarla kesilen kalınlıkları 2-150 m arasında değişmekte olup, aritmetik ortalaması 70 metredir.

Yataktaki başlıca bor mineralleri tinkal, kolemanit ve üleksittir. Bu minerallere ilaveten yatakta tinkalkonit, tünelit ($\text{SrB}_6 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), kurnakovit, inyoit, meyerhofferit ve hidroborasit mineralleride oluşmuştur. Boraks konsantrasyonunun en yüksek olduğu yer, yatağın merkezi olan Sarıkaya'dır. Boraks, 1mm-1cm iriliğinde sübhedral ve anhedral kristaller halindedir. Yatağın kenar kesimlerinde ana mineraller üleksittir ve genellikle lifli yapıdadır. Kolemanit, yatağın alt ve üst kısımlarında yumrular ve "geod"lar halinde bulunur.

Yatakta birbirine tedricen geçiş gösteren ve boraks kristalleri ile killerin yer değiştirmesine göre sınıflandırılan 3 tip cevhere rastlanmaktadır; bantlı cevher, bileşik cevher (yeşilimsi, sarımsı ve kahverenginin değişik tonlarında), camsı cevher (saydam, beyaz renkte olup tuz görünümündedir). Kırka boraks yatağı dünyanın en büyük rezervine sahip olup, toplam rezerv 520 milyon ton dolayındadır. Yatağın ortalama B_2O_3 tenörü % 24.7'dir.

Çizelge 1.4. Türkiye bor tuzu rezervlerinin ve B₂O₃ bazında rezervlerin havzalara dağılımı

Yeri	Rezerv	Tenör %B ₂ O ₃	B ₂ O ₃ Bazında Rezerv	Toplam Rezervde % Oranı
EMET	886.743	35	310.360	38,64
BİGADİÇ	1.029.722	35	360.403	44,86
KESTELEK	8.142	35	2.850	0,36
KIRKA	518.535	25	129.634	16,14
TOPLAM	2.443.142	140	803.247	100,00

1.3.1.2. Emet borat yatakları:

Kütahya ili sınırları içinde, Kırka ve Bigadiç cevherleşme zonları arasında yer almaktadır. Cevher yatakları, orta Oligosen'de playa göllerinin çamurları içinde oluştuğu belirtilmektedir. Bor mineralleri; marn, volkanik tüf ve killere arakatlı olarak iki havzadan oluşmuşlardır. Bölgedeki başlıca borat zonları; Hisarcık, Espey, Killik ve Hamamköy yörelerindedir. Yataklarda en çok bulunan bor minerali kolemanit olduğundan, ticari açıdan kolemanit yatakları olarak adlandırılırlar. Kolemanit çoğunlukla yumrular halinde cevherleşmiştir. Küçük yumrular küresel, iri yumrulardır. Yataklarda yan bor mineralleri olarak meyerhofferit, üleksit, tunelit, terugit, hidroborasit ve veatcit görülür. Emet borat yataklarının toplam rezervi 345 milyon ton dolayındadır. Ortalama B₂O₃ % 40 dır.

1.3.1.3. Bigadiç borat yatakları:

Yataklar, Balıkesir ili Bigadiç ilçesinin kuzeydoğusunda yer almaktadır. Bigadiç borat havzası yaşlı tektonik bir gölün kapladığı alandır. Yataklarda; marn, borat, kil ve tüf ardışık dizilmişlerdir. Boratlar 1-3 m kalınlıkta tabakalar halinde killer arasında yer alır. Başlıca mineraller kolemanit ve üleksittir. Kolemanit yataklarındaki arsenik oranı çok düşüktür ki bu özellik cevherin önemini artırmaktadır.

Yatakların rezerv durumu;

Kolemanit : Toplam 58 milyon ton, ortalama % 30 B₂O₃

Üleksit : Toplam 11 milyon ton, ortalama % 30 B₂O₃

1.3.1.4. Kestelek kolemanit yatakları:

Bursa ili'nin Mustafa Kemal Paşa ilçesinin güneydoğusunda yer almaktadır. Tortuların kalınlığı yer yer volkanitlerle ve genç alüvyonlarla örtülmüştür. Boratlı katmanlar, kil-marn tüf serisi içinde oluşmuştur. Killere ayrılmış üç boratlı katman vardır. Bu katmanlarda boratlar kolemanit yumruları biçimindedir. Yumruların büyüklükleri bir kaç cm'den 80-100 cm'ye kadar değişir. Başlıca bor minerali kolemanit olup, hidroborasit, probertit, meyerhafferit ve üleksit yan mineraller

olarak görülür. Yatağın ortalama % 29.4 B₂O₃ tenörlü toplam 7 milyon ton rezervi vardır.

Bor karbür ve bor nitrür; döküm çeperlerinde yüksek sıcaklığa dayanıklı (refrakter) malzeme püskürtme memelerinde de aşınmaya dayanıklı (abrasif) malzeme olarak kullanılan önemli bileşiklerdir.

Araçların soğutma sistemlerinde korozyonu önlemek üzere boraks, antifriz karışımına katkı maddesi olarak da kullanılır.

Tekstil sanayiinde, nişastalı yapıştırıcıların viskozitlerinin ayarlanmasında, kazeinli yapıştırıcıların çözücülerinde, proteinlerin ayrıştırılmasında yardımcı madde boru ve tel çekmede akılcılığı sağlayıcı madde, dericilikte kireç çöktürücü madde olarak boraks kullanılmaktadır.

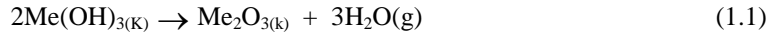
Borun önümüzdeki yıllarda önemli miktarda kullanılabilceği bir üretim dalı da çimento sanayiidir.

1.4. Kalsinasyon

Metal endüstrisinde önemli bir çok malzeme (kireçtaşı, magnezit, vs.) doğal durumda bulunmazlar. Kalsinasyon olarak bilinen ısı bir ayrıştırma işlemine tabi tutularak CO₂, bağıl su ve organik maddeler uzaklaştırılır. Kalsinasyonun kavurmadan farkı, ortamda bulunan gazın katı malzeme ile kimyasal bir tepkimeye girmemesi ve yalnız gerekli olan ısıyı sağlamadığıdır (Gürgey, 1984)

1.4.1. Hidroksitlerin ayrışması (Dehidrasyon)

Hidroksitlerin parçalanması termik ayrışma reaksiyonları grubuna girmektedir ve burada teşekkül eden gaz, su buharıdır. En kararlı olan hidroksitler;alkali ve toprak alkali metallerin hidroksitleridir.

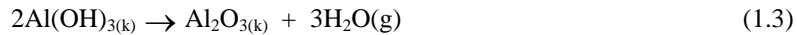


Dehidrasyon diğer yandan kristal suyu içeren diğer metal bileşiklerinin suyunun giderilmesi işlemidir ve bir metalsülfatın dehidrasyonu aşağıdaki gibidir:



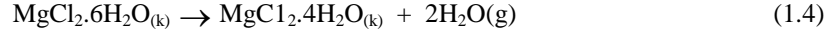
Hidroksitlerin ayrışmasına en güzel örnekler alüminyum ve magnezyum metalürjisinde rastlanmaktadır.

Alüminyum oksit, teknik safiyette metal alüminyum üretiminin temel hammaddesidir. Bayer yöntemiyle boksitlerin çözündürülmesi sonucu, çözeltiye geçen alüminyumun kristalizasyonu sonucu Al(OH)₃ şeklinde katı ürün elde edilir. Elektrolize verilecek madde ise, Al₂O₃ olmalıdır. Bu nedenle alüminyum hidroksitin termik bir ayrışma işlemine tabi tutulması gerekir.

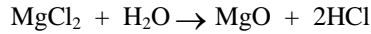
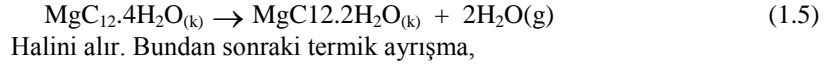


Kalsinasyon, klasik olarak sıvı yakıt veya tabii gaz ile ısıtılan döner fırında 120 °C civarında gerçekleştirilir. Kalsinasyon sonucu elde edilen ürünün teknik adı "Alumina" dır.

Magnezyum metalinin üretiminde, alüminyum da olduğu gibi saf bir metal bileşiğinin ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 'dan susuz $MgCl_2$ üretimi birkaç farklı şekilde uygulanan işlemlerle gerçekleşir. İlk olarak, $150^\circ C$ 'de açık potada ısıtılınca;



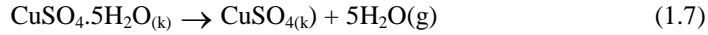
Reaksiyonu gereği iki mol kristal suyunu kaybeder. Bundan sonra $350^\circ C$ 'de çok katlı fırınlarda;



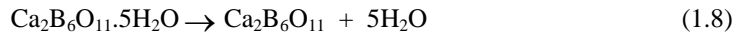
reaksiyonu gereğince yapılamamaktadır. Bu nedenle $MgCl_2 \cdot 2H_2O, H_2(g)$ ve $C_2(g)$ gazı yardımıyla susuzlaştırılır.



Kristal suyu içeren metal tuzlarının kristal suyunun giderilmesine en güzel örneklerden biri de bakır sülfat ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$)'ın dehidrate edilmesidir.

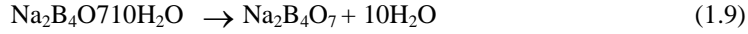


Bütün hidrate bor mineralleri de ısıtma ile kristal sularını kaybederler. Kolemanit ise, kristal suyunu bırakmakla beraber, yapısal olarak çatırdamaya uğrayarak ufalanmaktadır. Bu olay, ısı ile oluşan iç gerilimlerden dolayı oluşmaktadır. Kolemanit'i ufalanma sıcaklığına ısıtma esnasında; mineralin orijinal ağırlığı azalmakta ve kalsine ürün kimyasal olarak daha aktif olmaktadır. Kolemanitin kalsinasyonu esnasında $380^\circ C$ ve $650^\circ C$ 'de olmak üzere iki endotermik olay gözlenmiştir. Bunlardan birincisinin hidroksilasyona ait olduğu belirlenirken, ikincisinin sinterlenmeye ait olduğu tespit edilmiştir.



Uleksit ise, hidrate suyunu kaybetmeye $50^\circ C$ 'den başlar ve dereceli olarak $650^\circ C$ 'ye kadar tamamlar. Yalnız suyunun en büyük kısmını 100 ila $250^\circ C$ arasında bırakmaktadır. (Künkül ve ark., 1997)

Boraks ise, suyunu $330K$ 'de bırakmaya başlar ve $875K$ 'de tamamlar. Dehidrasyonu aşağıdaki reaksiyona göre olmaktadır. (Ekmekyapar ve ark., 1997).



Cevherlerle ısı işlem uygulaması genellikle üç şekilde olmaktadır. Birincisi klasik olarak adlandırılan bir döner fırında kalsinasyon ve sonuncusu ise, flaş kalsinasyon işlemidir. Bunlardan kalsinasyonda kalsinasyonda kalsinasyon işlemi saatler sürerken, akışkan yatakta kalsinasyon işlemi dakikalar sürmektedir. Oysa, flaş kalsinasyon işlemi saniyeler bazında gerçekleşir. Ayrıca flaş kalsinasyonda,

cevher ani bir termal değişime tabi tutulduğundan cevherin yapısı klasik kalsinasyona tabi tutulmuş cevherden oldukça farklılık gösterir. Flaş kalsinasyon işleminin kısa zamanda gerçekleşmesi, madde yapısı üzerinde önemli değişiklikler meydana getirmektedir. Örneğin, kömürün flaş pirolizinde yavaş pirolize göre daha fazla uçucu madde elde edilmektedir. Kalsinasyon işleminde sıcaklık, ısıtma hızı, kullanılan maddenin cinsi, reaktörde kalma süresi ve tane boyutu en önemli parametrelerdir. Günümüzde flaş kalsinasyon çalışmalarında genellikle iki deneysel yöntem kullanılır. Birincisinde genellikle madde sabit durumdadır. Bu yöntemde “tutuklanmış örnek” tekniği denir. Diğer deneysel yöntemde ise, madde örneği kalsinasyon fırınına sürekli beslenmektedir. Bu yöntemde “sürekli madde akışlı” teknik denir. Birinci deneysel yöntemde katı maddenin konumu sabit olup, madde ani bir şok etkimesi ile istenilen sıcaklığa yüksek bir ısıtma hızı ile getirilir ve bu sıcaklıkta arzu edilen süre tutulur.

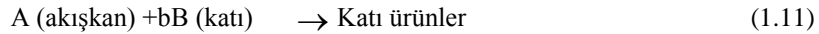
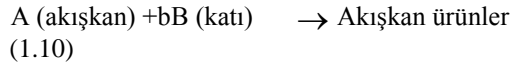
Sürekli madde akışlı çalışmalarda ise en çok kullanılan reaktör türleri; sürüklemeli akış reaktörü, serbest düşmeli reaktör ve süspansiyon reaktörleridir.

Laminer akış şartlarının sağlandığı sürüklemeli akış reaktörlerinde katı partiküller birincil inert gaz akımı ile taşınarak dikey konumdaki reaktöre üstten beslenir. Bu sırada ısıtma hızını arttırmak amacıyla ısıtmaya tabi tutulmuş ikincil gaz laminer akış şartlarında reaktörde yukarıdan aşağıya doğru geçirilir. Reaktörü terk eden kalsine olmuş partiküller reaktörün altındaki bir toplayıcıda toplanır, ayrıca bir silikondan geçirilerek uçucu ürünlerin sürükleyebileceği katı partiküller ayrıştırılır. Bu yöntemde ikincil inert gazın akış hızı yada hareketli olan toplayıcının konumu değiştirilerek katının reaktörde kalma süresi ayarlanabilir. Süspansiyon reaktörler sürüklemeli akış reaktörlerine büyük oranda benzerler. Reaktör dikey konumda olup, katı beslemesi yukardan ön ısıtmaya tabi tutulmuş bir taşıyıcı gaz ile yapılır. Reaktörün altından yine ön ısıtmaya tabi tutulmuş fırın gazı da denilen başka bir gaz akımı gönderilir. Gaz debisi akımın laminer olacağı şekilde ayarlanır. Böylece partiküllerin radyal yönde reaktör duvarına dağılması önlenir. Bu tür reaktörlerde, reaktörde partikülün kalma süresi, dolayısıyla ısıtma hızı, fırın gazının debisi veya reaktörün çapı değiştirilerek istenildiği gibi ayarlanabilir. Yukarıdaki reaktör sistemlerine bakıldığında sürüklemeli akış ve süspansiyon reaktörlerinde kalma süresi reaktöre verilen gaz akımının hızı, toplayıcının konumu ve reaktörün çapı değiştirilerek ayarlanabilir. Fakat serbest düşmeli reaktörlerde kalma süresini reaktörün boyu ve partikül boyutu belirlemektedir (Sevim, 1991).

1.5. Reaksiyon Kinetiği

1.5.1. Akışkan-katı reaksiyonları (Levenspiel, 1999)

Bu tür reaksiyonlarda akışkan bir gaz veya sıvı, bir katı ile temasa gelir, onunla reaksiyona girerek ürünlere dönüşür. Bu şekildeki reaksiyonlar aşağıda gösterildiği gibi açıklanabilir:





Akışkan-katı reaksiyonları, çok çeşitlidirler ve büyük bir endüstriyel öneme sahiptirler. Katı maddenin reaksiyon esnasında boyutça önemli bir değişimin olmadığı birkaç reaksiyon örneğini şu şekilde verebiliriz.

- a) Metal sülfürlerin metal oksitler vermek üzere oksitlenmesi,
- b) İndirgen atmosferde indirgenme ile oksitlerinden metallerin elde edilmesi,
- c) Kalsiyum karbürün kalsiyum siyanata nitrojenasyonu
- d) Koruyucu bir yüzey oluşturmak üzere metallerin kaplanması

Katı boyutunun değişme gösterdiği akışkan tanecik reaksiyonlarının en çok bilinenleri, kömür birikimleri, tahta gibi düşük kül içerikli karbonlu maddelerin yanma reaksiyonlarıdır ve bu reaksiyonlar neticesinde ısı elde edilir. Bu tür reaksiyonlara örnek olarak karbonun yanmasını verebiliriz. Buharla su gazı elde etme reaksiyonu yine bu tip reaksiyonlara örnektir.

Akışkan-katı reaksiyonlarının hız ifadelerini türetmek için iki model bulunmaktadır. Bunlardan biri ilerleyen dönüşüm modeli, diğeri ise reaksiyona girmemiş çekirdek modelidir.

1.5.1.1. İlerleyen dönüşüm modeli

İlerleyen dönüşüm modelinde, reaktanın taneciğe girdiği ve daima taneciğin her tarafı ile reaksiyon verdiği, ayrıca reaksiyonun tanecik içerisinde farklı noktalarda, muhtemelen farklı hızlarda meydana geldiği kabul edilir.

1.5.1.2. Reaksiyona girmemiş çekirdek modeli

Bu modele göre reaksiyon, önce çekirdeğin dış yüzeyinde meydana gelir. Daha sonra reaksiyon, katının içine doğru hareket eder ve devam ettiği sürece, daima taneciğin merkezi istikametinde henüz reaksiyona girmemiş bir çekirdeğin kaldığı kabul edilir.

Kısmen reaksiyona girmiş olan katı taneciklerin ara kesitini incelerken, reaksiyona girmemiş olan katı maddenin bir kül tabakası ile çevrildiği görülür. Bu modelde tanecik boyutu, değişmeden kalabilmekte ya da zamanla küçülebilmektedir.

1.5.1.3. Homojen reaksiyon modeli

Katı reaktanın gözenekli olduğu ve akışkanın taneciğinin içine kolayca nüfuz edebildiği hallerde, akışkan ile katı arasındaki reaksiyonun katı faz içinde homojen bir şekilde meydana geldiği ve homojen reaksiyonun hızı kontrol ettiği düşünülebilir. Böyle reaksiyonların hızı homojen reaksiyonlar için kullanılan hız denklemleriyle ifade edilir. (Tunç, 2001)

2. LİTERATÜR BİLDİRİŞİ

Asidik sulu çözeltilerde uleksitin çözünürlüğü üzerinde yapılmış birçok çalışma vardır. Imamutdinova: H_2SO_4 , H_3PO_4 , HNO_3 ve HCl çözeltilerinde uleksitin çözünürlüğünü incelemiştir. Burada sadece asit konsantrasyonu ve sıcaklığın etkisine bakılmıştır. Bu asit çözeltilerinde çözünme işleminin difüzyon kontrollü olduğu bulunmuştur (Imamutdinova, 1967). H_3PO_4 çözeltisinde uleksitin çözünürlüğü incelenmiştir. Kütlece %5'lik asit çözeltisinde uleksit tanecikleri üzerinde oluşan katı bir H_3BO_3 film tabakasının mineralin çözünme hızını sınırladığını bulmuşlar (Zdanovski ve Bitagrigova, 1967). Sulu SO_2 ve CO_2 çözeltilerinde uleksitin çözünürlüğü üzerinde yapılan çalışmalarda, çözünme işleminin CO_2 durumunda difüzyon kontrollü olduğu (Kocakerim, 1993) halbuki SO_2 çözeltilerinde ise kimyasal reaksiyon kontrollü olduğu bulunmuştur (Alkan, 1987). HCl çözeltisinde uleksitin çözünürlüğü üzerinde yaptıkları çalışmada çözünmenin difüzyon kontrollü olduğu ve kütlece %1'lik asit çözeltisi üzerindeki konsantrasyonlarda uleksit kristalleri üzerinde oluşan katı bir H_3BO_3 film tabakasının mineralin çözünme hızını sınırladığını bulmuşlar (Zdanovskii ve Imamutdinova, 1963). Asetik asit çözeltilerinde uleksitin çözünürlüğü incelenmiştir. Çözünme hızının %10-20 asit konsantrasyonlarında maksimum olduğu ve bunun üzerindeki konsantrasyonlarda ise çözünme hızının, artan asit konsantrasyonu ile azaldığı bulunmuştur (Imamutdinova ve Abdrashitova, 1970). Perklorik asit çözeltisinde uleksitin çözünürlüğü incelenmiştir ve çözünürlüğün, HNO_3 çözeltilerinkinden daha hızlı olduğunu tespit edilmiştir (Imamutdinova ve Vladykina, 1969). CO_2 ile doygun NH_3 çözeltisinde uleksitin çözünürlüğü incelenmiştir ve çözünme kinetiğinin homojen yalancı birinci merteye hız modeliyle ifade edilebileceği bulunmuştur (Künkül ve ark., 1997). H_2SO_4 çözeltisinde uleksitin çözünürlüğünü inceleyen Tunç ve arkadaşları, $CaSO_4$ ve/veya $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ve H_3BO_3 ürün tabakası boyunca H_3O^+ iyonlarının difüzyonuyla kontrol edildiğini rapor etmişler (Tunç ve ark., 2001). Alkan ve arkadaşları sulu EDTA çözeltisinde uleksitin çözünme kinetiğini inceledikleri çalışmada ise, çözünme hızının değişen akışkan faz konsantrasyonu ile reaksiyona girmeyen büzülen tanecik modeline göre ifade edilebileceğini belirtmişler (Alkan ve ark., 1987). Bunlara ilave olarak, çeşitli asitleri ihtiva eden farklı sulu ortamlarda uleksit üzerinde birçok çalışma vardır. Uleksit, bor bileşiklerinin üretiminde genellikle kolemanit ile birlikte kullanılmaktadır.

H_3PO_4 çözeltisinde uleksitin çözünme şartları ve çözünme kinetiğinin incelenmesi, azalan reaksiyon verimi ve süzme gibi borik asit üretiminde karşılaşılan bazı problemlerin çözümünde faydalı olacaktır. Literatürdeki çalışmalar göz önüne alındığında, H_3PO_4 çözeltisinde uleksitin çözünme kinetiği üzerinde detaylı bir çalışma yoktur. Zdanovskii ve Biktagirova'nın çalışması sadece sıcaklık ve asit konsantrasyonunun etkisiyle ilgilidir. Bu nedenle, mevcut çalışmanın amacı, çözünme işlemi üzerine reaksiyon sıcaklığı ve asit konsantrasyonuna ilave olarak tane boyutu, katı/sıvı oranı ve karıştırma hızı parametrelerini de göz önüne alarak reaksiyon kinetiğini incelemektir.

3. MATERYAL ve METOT

3.1. Meteryallerin Temini ve Hazırlanması

Deneysel çalışmalarda kullanılan uleksit minerali, Balıkesir-Bigadiç bölgesindeki ocaklardan temin edildi. Mineral görünür safsızlıklardan temizlendikten sonra bir kırıcı ile kırıldı ve tanecikler küresel olacak şekilde öğütüldü ve daha sonra ASTM standart elekleri kullanılarak aşağıdaki tane boyutları elde edildi:

-1500+850, -850+600, -600+425, -425+300, -300+250 μm . Numunenin kimyasal analizi Çizelge 3.1'de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Uleksit cevherinin kimyasal analizi

Bileşen	% Bileşim
B ₂ O ₃	40,51
CaO	13,94
Na ₂ O	7,36
H ₂ O	35,55
Diğerleri	2,64

3.2. Çözme İşlemlerinde Kullanılan Parametreler

Çözünme işlemi, atmosferik basınçta 250 ml'lik silindirik cam bir kaptaki gerçekleştirildi. Reaktör muhtevasını karıştırmak için bir mekanik karıştırıcı, reaksiyon ortamını belli bir sıcaklıkta tutmak için bir termostat kullanıldı. Buharlaşmayı önlemek için bir soğutucu reaktöre bağlandı. İncelenen parametreler ve aralıkları Çizelge 3.2'de verilmiştir.

Çizelge 3.2. Deneysel olarak kullanılan parametreler ve aralıkları

Parametreler	Değerleri
Tanecik boyutu (Mm)	-1500+850,*-850+600, -600+425, -425+300,-300+250
Asit Konsantrasyonu (mol L ⁻¹)	0,10 ; 0,25 ; 1* , 2, 3
Katı/Sıvı Oranı (9.mL-1)	0,005; 0,008; 0,10*
Karıştırma hızı (S-1)	41,8667*; 62,80; 83,7333
Reaksiyon sıcaklığı (0C)	25, 30, *40, 50, 60

*:Diğer parametreler kullanıldığı zaman sabit tutulan değerlerdir

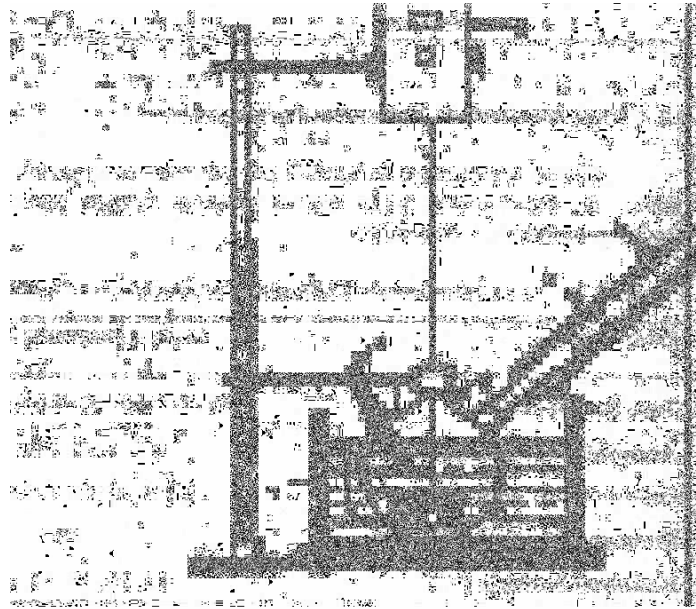
3.3. Çözme İşlemlerinin Yapıldığı Düzenek

Çözünme işlemlerinde, 100 ml H₃PO₄ çözeltisi reaksiyon kabına konuldu ve istenilen sıcaklığa kadar ısıtıldı. Karıştırma işlemi devam ederken daha sonradan belirli miktarda numune çözeltiye eklendi. Belli bir reaksiyon periyodu sonunda karıştırma işlemi durduruldu ve muhteva süzüldü. Süzüntüdeki B₂O₃ miktarı potansiyometrik metotla tayin edildi. Çözme işlemleri atmosfer basıncında ve 250 ml'lik dibi yuvarlak bir balonda yapılmıştır. Karıştırma işlemlerinde mekanik

kariştıcı kullanılmış ve deneylerin yapıldığı ortamın reaksiyon sıcaklığının sabit tutulması gerektiğı için sabit sıcaklık sirkülatörü kullanılmıştır. Kullanılan deney düzeneğı Şekil 3.1' deki gibidir.

3.4. Çözme işlemlerinin Yapılışı

Çözme işlemlerinde her defasında bilinen konsantrasyonlarda reaksiyon kabına 100 ml H_3PO_4 çözeltisi konmuştur. Reaksiyon kabı ve muhtevası reaksiyon sıcaklığına getirildikten sonra belirli oranlarda katı uleksi Fosforik Asit çözeltisine eklenmiştir. İstenilen süre boyunca kap muhtevası 400 devir/dak.'lık sabit hızda kariştirilmiştir. Belirlenen süre sonunda kariştırma işlemleri durdurulmuş reaksiyon kabı muhtevasından bir kısım alınarak G-4 cam kroze ile vakum altında birkaç saniye içerisinde süzölme işlemleri yapılmıştır.



Şekil 3.1.Çözme işlemlerinde kullanılan deney düzeneğı

- 1.Sabit sıcaklık sirkülatörü
- 2.Reaktör
- 3.Geri soğutucu
- 4.Termometre
- 5.Mekanik Kariştirici

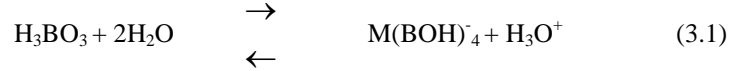
3.5.Reaksiyon Süresi Sonunda Elde Edilen Çözeltilerin Analizi

Reaksiyon sonunda elde edilen karışım süzölmüştür. Süzöntü saf su ile belli bir hacme kadar seyreltilmiştir. Seyreltilen karışımından belli oranda numune alınarak B_2O_3 tayini yapılmıştır. Mineralden çözeltiliye geçen çözeltildeki bor miktarı potansiyometrik metot ile bor tayini yapılmıştır.

3.6. B_2O_3 Tayini

Boratlar asit çözeltilerinde çözündüklerinde, boratın yapısındaki B_2O_3 çözeltili ortamında ortoborik asit adı verilen H_3BO_3 halinde bulunmaktadır. Borik asit, sulu çözeltilerinde zayıf asidik özellik gösterdiğinden, bir baz çözeltili ile doğrudan titrasyon yapılamamaktadır. Bu nedenle titrasyon işleminden önce çözeltili ortamında nötral bir polialkol olan mannit çözeltiliye ilave edilerek borik asit kompleksleştirildikten sonra titrasyon yapılır.

Borik asit sulu çözeltilerinde aşağıdaki denge reaksiyonuna göre ayrışmaktadır .



H_3BO_3 çok zayıf bir asit olduğundan dönüm noktasının belirlenmesi zor bir iştir.Bu nedenle çözeltili ortamına mannit ilave edilerek 3.1 reaksiyonundan sonra $B(OH)_4^-$ ortamdan uzaklaştırılır ve serbest kalan H_3BO_3 kuvvetli bir asit gibi davranır ve ayarlı NaOH ile titrasyon yapılarak çözeltili ortamına geçen B_2O_3 tayin edilir.

Borik asit tayini için belirli miktar çözeltili alınıp çözeltilinin pH'sı pH-metre kullanılarak 8,20'ye ayarlanmış ve mannit ilave edilmiş, daha sonra pH tekrar 8,20 oluncaya kadar NaOH çözeltili ile titre edilmiştir. Dönüşüm miktarı, reaksiyon sonunda çözeltiliye geçen H_3BO_3 miktarından B_2O_3 miktarına geçilerek bulunmuştur. Mineralin B_2O_3 'e göre dönüşüm kesri,

$$XB_2O_3 = \frac{\text{Çözeltiliye geçen } B_2O_3 \text{ miktarı}}{\text{Numunedeki toplam } B_2O_3 \text{ miktarı}}$$

eşitliği kullanılarak hesaplanmıştır.

4.BULGULAR

Uleksit cevherinin fosforik asit çözeltisindeki çözünme kinetiği üzerine tane boyutunun, fosforik asit konsantrasyonunun, katı/sıvı oranının, karıştırma hızı ve reaksiyon sıcaklığının etkileri incelenmiştir. Denemelerde tane boyutu -14 +20 meş, reaksiyon sıcaklığı 30 °C, fosforik asit konsantrasyonu 1 M, katı/sıvı oranı 10/100 gr/ml, karıştırma hızı 400 devir/dak., nokta değerleri parametrelere bağlı olarak sabit tutulmuştur.

Çizelge.4.1. Elek numaraları ve ortalama tanecik çapları

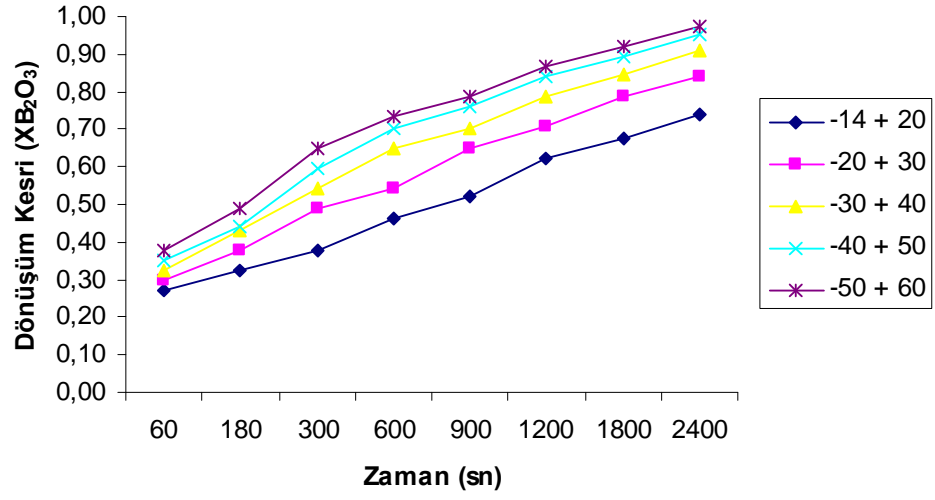
Meş	Tane Boyutu		Ortalama tanecik çapı
	(µm)	(µm)	
-14+20	-1500+850	1175	
-20+30	-850+600	725	
-30+40	-600+425	512.25	
-40+50	-425+300	362.5	

4.1. Tane Boyutunun Değiştirilmesi

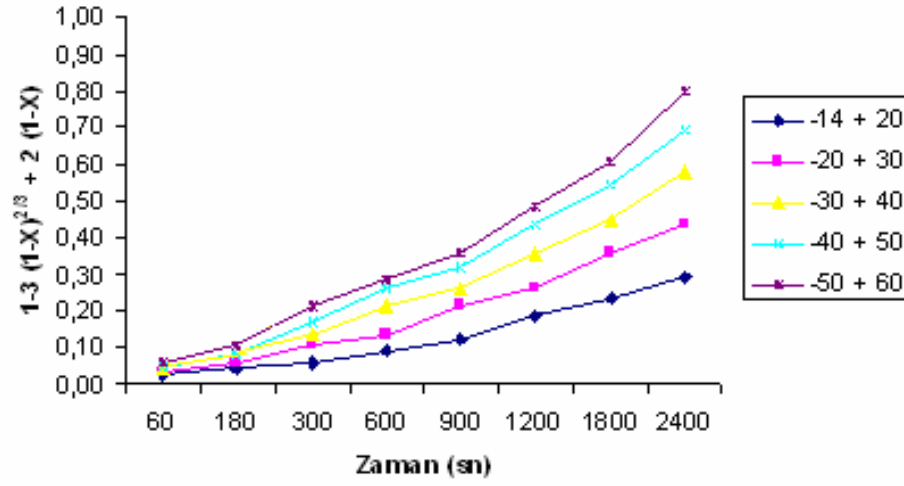
Çözünürlük üzerine tanecik boyutunun etkisi Çizelge 3.2’de verilen tanecik boyutu fonksiyonları kullanılarak incelendi. Deneyler, Çizelge 3.2’de standart şartlarda gerçekleştirildi. Çizelge 4.2’deki verilerden görüldüğü gibi çözünme hızı, numunenin spesifik yüzey alanının artmasından dolayı tanecik boyutunun azalmasıyla artar.

Çizelge 4.2. Dönüşüm hızı üzerine tane boyutunun etkisi

		Fosforik Asit Konsantrasyonu	:1M		
		Reaksiyon Sıcaklığı	:30 °C		
		Karıştırma Hızı	:400(devir/dakika)		
		Tane Boyutu	:-14+20(meş)		
Tane Boyu (meş)	Reaksiyon Süresi (s)	X(B ₂ O ₃)	$\frac{1-3(1-X)^{2/3}}{2(1-X)}$	k	r
-14+20	60	0,2708	0,0279	1,1653 x 10 ⁻⁴	0,9940
	180	0,3252	0,0415		
	300	0,3793	0,0584		
	600	0,4606	0,0908		
	900	0,5204	0,1210		
	1200	0,6232	0,1885		
	1800	0,6770	0,2337		
	2400	0,7370	0,2945		
-20+30	60	0,2981	0,0344	1,1724 x 10 ⁻⁴	0,9952
	180	0,3794	0,0585		
	300	0,4878	0,1039		
	600	0,5420	0,1335		
	900	0,6505	0,2105		
	1200	0,7050	0,2605		
	1800	0,7860	0,3546		
	2400	0,8402	0,4362		
-30+40	60	0,3252	0,0415	2,2373 x 10 ⁻⁴	0,9939
	180	0,4310	0,1780		
	300	0,5420	0,1335		
	600	0,6504	0,2105		
	900	0,7046	0,2605		
	1200	0,7860	0,3546		
	1800	0,8456	0,4454		
	2400	0,9104	0,5785		
-40+50	60	0,3523	0,0496	2,7044 x 10 ⁻⁴	0,9907
	180	0,4434	0,0790		
	300	0,5962	0,1686		
	600	0,7046	0,2601		
	900	0,7588	0,3199		
	1200	0,8401	0,4360		
	1800	0,8944	0,5409		
	2400	0,9500	0,6928		
-50+60	60	0,3794	0,0585	3,0355 x 10 ⁻⁴	0,9922
	180	0,4878	0,1039		
	300	0,6504	0,2104		
	600	0,7320	0,2889		
	900	0,7860	0,3547		
	1200	0,8674	0,4851		
	1800	0,9214	0,6067		
	2400	0,9756	0,7964		



Şekil 4. 11. Dönüşüm hızı üzerine tane boyutunun etkisi.



Şekil 4. 12. Çeşitli tane boyutlarından elde edilen $1-3(1-X)^{2/3} + 2(1-X)$ değerlerinin zamanla değişimi.

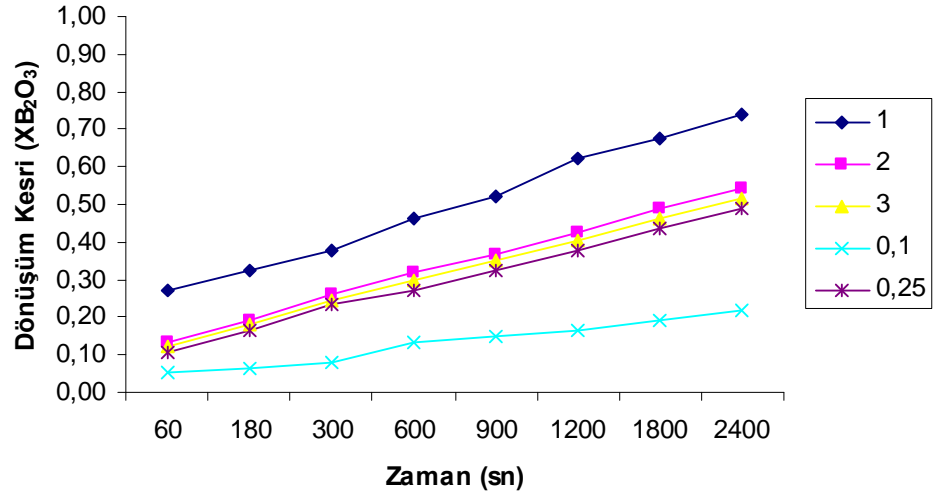
4.2. Fosforik Asit Konsantrasyonunun Değiştirilmesi

Çözünürlük üzerine fosforik asit konsantrasyonunun etkisi; 0,1;0,25;1;2; 3M konsantrasyon değerlerinde incelenmiştir. Denemelerde ulksit örneğinin -14+20 meş'lik fraksiyonu kullanılmış, reaksiyon sıcaklığı 30 °C, katı/sıvı oranı 10/100g/ml, karıştırma hızı 400 devir/dak'da sabit tutulmuştur. Deneylerden elde edilen sonuçlar çizelge 4.3'de verilmiş olup bu değerler bu değerler 4.3'de grafik edilmiştir. Çizelge ve grafikden görüldüğü gibi 1M'a kadar artan asit konsantrasyonuyla dönüşüm hızının arttığı ve bundan sonraki artan asit konsantrasyonlarında ise dönüşüm hızını azaldığı görülmektedir.

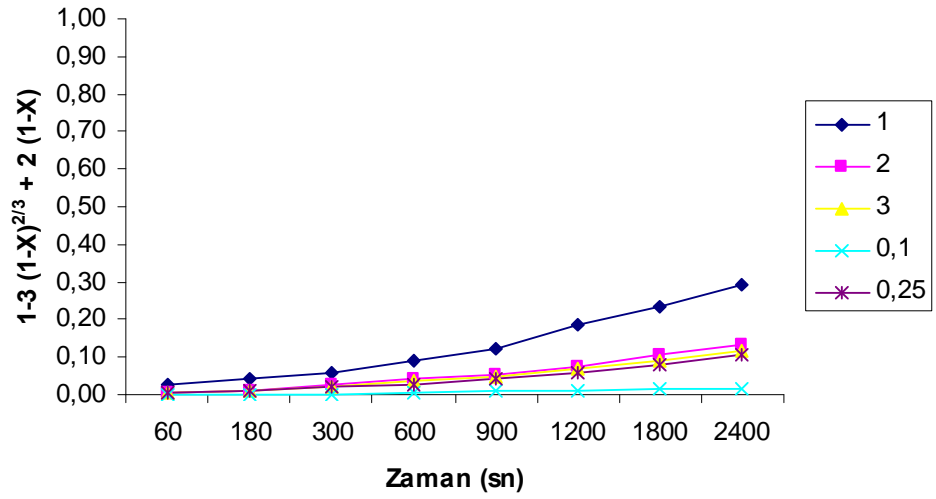
Çizelge 4.3. Dönüşüm hızı üzerine fosforik asit konsantrasyonunun etkisi

Reaksiyon Sıcaklığı :30⁰C
 Katı/Sıvı Oranı :10/100(g/ml)
 Kriştirme Hızı : 400(devir/dakika)
 Tane Boyutu :-14+20(meş)

Konsantrasyon (M)	Süre (s)	X(B ₂ O ₃)	$\frac{1-X}{X^2+2(1-X)}$	k	r
1	60	0,2708	0,0279	1,1653 x 10 ⁻⁴	0,9940
	180	0,3252	0,0415		
	300	0,3793	0,0584		
	600	0,4606	0,0908		
	900	0,5204	0,1210		
	1200	0,6232	0,1885		
	1800	0,6770	0,2337		
	2400	0,7370	0,2945		
2	60	0,1353	0,0065	5,4 x 10 ⁻⁵	0,9983
	180	0,1900	0,0132		
	300	0,2600	0,0256		
	600	0,3200	0,0401		
	900	0,3680	0,0546		
	1200	0,4230	0,0747		
	1800	0,4877	0,1038		
	2400	0,5420	0,1335		
3	60	0,1246	0,0055	4,7830 x 10 ⁻⁵	0,9974
	180	0,1789	0,0116		
	300	0,2440	0,0224		
	600	0,3000	0,0348		
	900	0,3527	0,0498		
	1200	0,4065	0,0683		
	1800	0,4608	0,0909		
	2400	0,5149	0,1180		
0,1	60	0,0540	0,00099	7,022 x 10 ⁻⁶	0,9916
	180	0,0650	0,00145		
	300	0,0812	0,00228		
	600	0,1355	0,0065		
	900	0,1500	0,0080		
	1200	0,1625	0,0095		
	1800	0,1920	0,0135		
	2400	0,2169	0,0172		
0,25	60	0,1083	0,00411	4,2611 x 10 ⁻⁵	0,9977
	180	0,1626	0,0095		
	300	0,2330	0,0202		
	600	0,2710	0,0280		
	900	0,3251	0,0415		
	1200	0,3800	0,0586		
	1800	0,4340	0,0793		
	2400	0,4900	0,1050		



Şekil 4. 13. Dönüşüm hızı üzerine fosforik asit konsantrasyonunun etkisi.



Şekil 4. 14. Çeşitli fosforik asit konsantrasyonlarında elde edilen $1-3(1-X)^{2/3} + 2(1-X)$ değerlerinin zamanla değişimi.

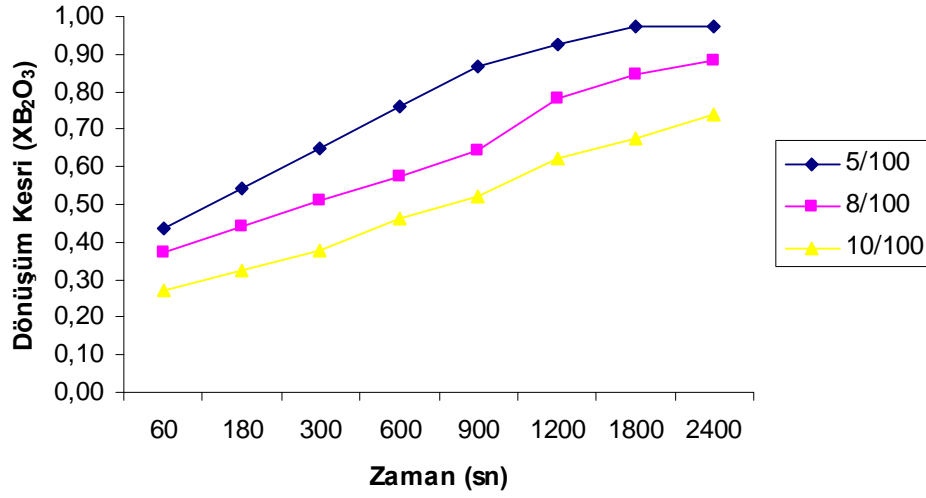
4.3. Katı/Sıvı Oranının Değiştirilmesi

Dönüşüm hızı üzerine katı/sıvı oranının etkisi 5/100, 8/100 ve 10/100 oranlarında incelenmiştir. Denemelerde cevherin -14 +20 meş'lik fraksiyonu kullanılmış, reaksiyon sıcaklığı 30 °C, fosforik asit konsantrasyonunu 1 M, karıştırma hızı 400 devir/dak. değerlerinde sabit tutulmuştur. Yapılan deneyler neticesinde elde edilen sonuçlar Çizelge4.4'te verilmiş olup, bu değerlerden şekil 4.5'deki grafik elde edilmiştir.Çizelge ve grafikten görüldüğü gibi katı/sıvı oranı küçüldükçe dönüşüm hızı da artmaktadır.

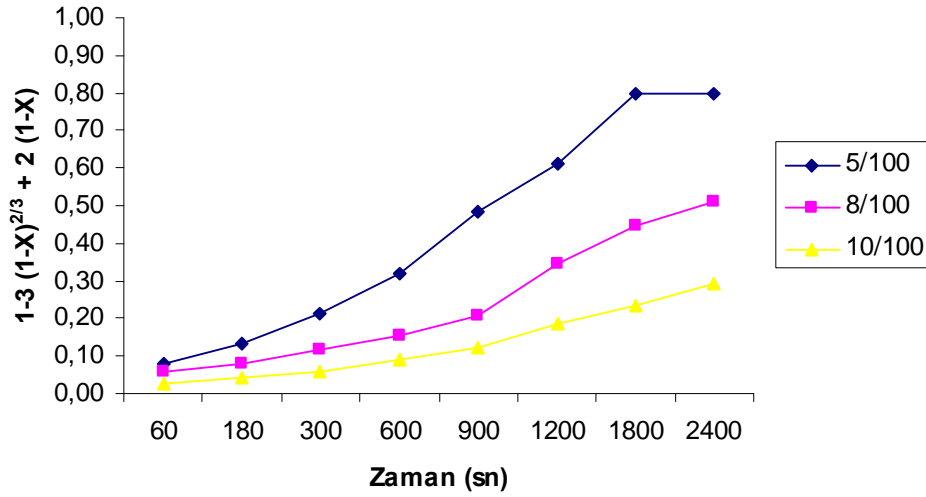
Çizelge 4.4. Dönüşüm hızı üzerine katı/sıvı oranının etkisi

Fosforik Asit Konsantrasyonu :1M
 Reaksiyon Sıcaklığı :30°C
 Karıştırma Hızı :400(devir/dakika)
 Tane Boyutu :-14+20(meş)

Katı / Sıvı Oranı Etkisi (g/ml)	Süre (s)	X(B ₂ O ₃)	$\frac{1-3(1-X)^{2/3}+2}{(1-X)}$	k	r
5/100	60	0,4337	0,0791	1,1602 x 10 ⁻⁴	0,9976
	180	0,5421	0,1335		
	300	0,6505	0,2105		
	600	0,7590	0,3202		
	900	0,8674	0,4851		
	1200	0,9230	0,6110		
	1800	0,9758	0,7974		
8/100	2400	0,9758	0,7974	1,9023 x 10 ⁻⁴	0,9866
	60	0,3727	0,0562		
	180	0,4402	0,0818		
	300	0,5082	0,1144		
	600	0,5760	0,1548		
	900	0,6440	0,2050		
	1200	0,7793	0,3459		
10/100	1800	0,8474	0,4485	1,1653 x 10 ⁻⁴	0,9940
	2400	0,8809	0,5119		
	60	0,2708	0,0279		
	180	0,3252	0,0415		
	300	0,3793	0,0584		
	600	0,4606	0,0908		
	900	0,5204	0,1210		
1200	0,6232	0,1885			
1800	0,6770	0,2337			
2400	0,7370	0,2945			



Şekil 4. 15. Dönüşüm hızı üzerine katı / sıvı oranının etkisi.



Şekil 4. 16. Çeşitli katı / sıvı oranlarında elde edilen $1-3 (1-X)^{2/3} + 2 (1-X)$ değerlerinin zamanla değişimi.

4.4. Karıştırma Hızının Değiştirilmesi

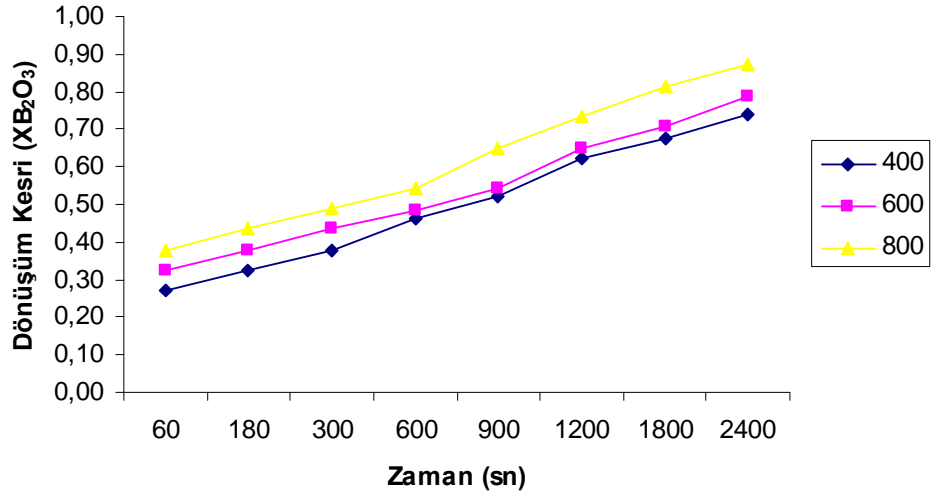
Karıştırma hızının dönüşüm hızı üzerine etkisi 200, 400, 600 dev/dak. karıştırma hızlarında incelenmiştir. Denemelerde tane boyutu -14 +20 meş, reaksiyon sıcaklığı 30 °C, fosforik asit konsantrasyonu 1 M ve katı/sıvı oranı 10/100 g/ml olarak sabit tutulmuştur. Yapılan deneyler neticesinde elde edilen

sonuçlar izelge 4.5’de verilmiş olup bu değerlerden Şekil 4.7’deki grafik elde edilmiştir. Çizelge ve grafikten görüldüğü gibi karıştırma hızının dönüşüm hızını fazla etki etmediği görülmektedir.

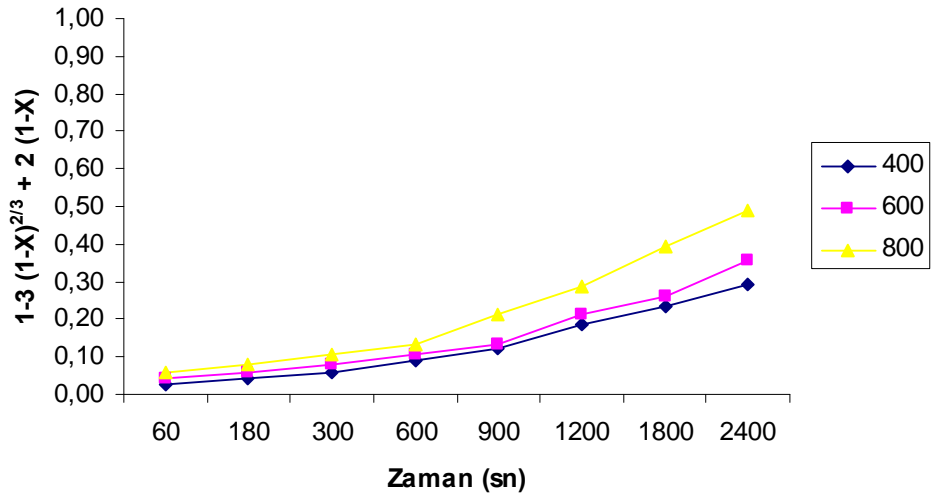
Çizelge 4.5. Dönüşüm hızı üzerine karıştırma hızının etkisi

Fosforik Asit Konsantrasyonu : 1M
 Reaksiyon Sıcaklığı : 30°C
 Katı/Sıvı Oranı : 10/100(g/ml)
 Tane Boyutu :-14+20(meş)

Karıştırma Hızı (dvr /dk)	Süre (s)	Dönüş Kesri X(B ₂ O ₃)	$1-3(1-X)^{2/3}+2(1-X)$	k	r
400	60	0,2708	0,0279	1,1653 x 10 ⁻⁴	0,9940
	180	0,3252	0,0415		
	300	0,3793	0,0584		
	600	0,4606	0,0908		
	900	0,5204	0,1210		
	1200	0,6232	0,1885		
	1800	0,6770	0,2337		
	2400	0,7370	0,2945		
600	60	0,3253	0,0416	1,3221 x 10 ⁻⁴	0,9944
	180	0,3790	0,0583		
	300	0,4340	0,0793		
	600	0,4840	0,1039		
	900	0,5421	0,1335		
	1200	0,6505	0,2105		
	1800	0,7050	0,2605		
	2400	0,7861	0,3548		
800	60	0,3790	0,0583	1,8987 x 10 ⁻⁴	0,9969
	180	0,4340	0,0793		
	300	0,4879	0,1039		
	600	0,5421	0,1335		
	900	0,6505	0,2105		
	1200	0,7320	0,2889		
	1800	0,8132	0,3933		
	2400	0,8700	0,4901		



Şekil 4. 17. Dönüşüm hızı üzerine karıştırma hızının etkisi.



Şekil 4. 18. Çeşitli karıştırma hızlarında elde edilen $1-3(1-X)^{2/3} + 2(1-X)$ değerlerinin zamanla değişimi.

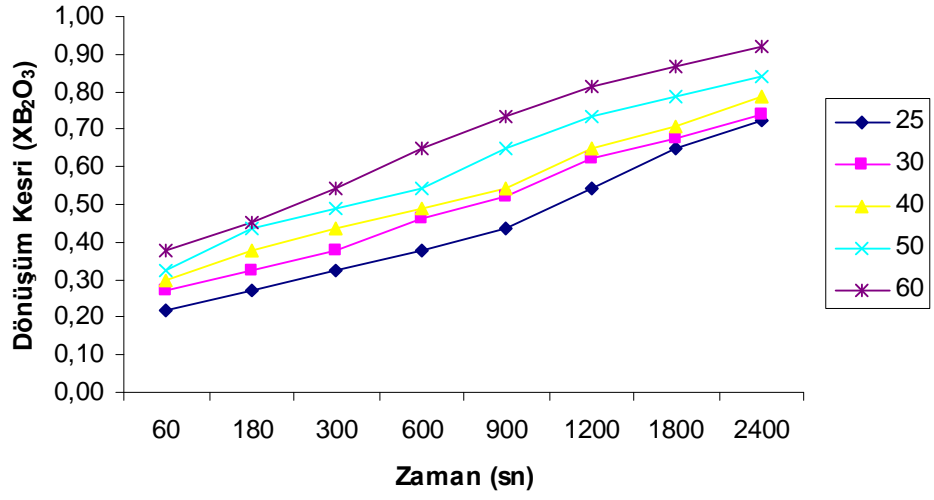
4.5. Reaksiyon Sıcaklığının Değiştirilmesi

Reaksiyon sıcaklığının etkisi; 25, 30, 40, 50, 60 °C'lerde deneyler yapılmıştır. Bu denemelerde -14 +20 meş'lik fraksiyonu kullanılmış ve karıştırma hızı 400 devir/dak.'da, fosforik asit konsantrasyonu 1 M' de, katı/sıvı oranı 10/100 g/ml de sabit tutulmuştur. Elde edilen sonuçlar izelge 4.6'da verilmiş olup bu sonuçlarda Şekil 4.9'daki grafik elde edilmiştir. Çizelge ve grafikden grldği gibi reaksiyon sıcaklığı arttıka dönüşüm hızı da artmaktadır.

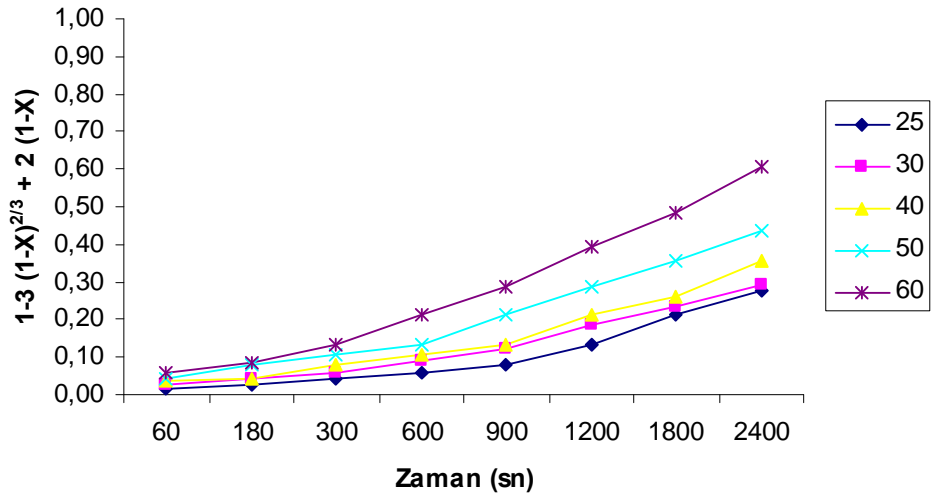
Çizelge.4.6. Dönüşüm hızı üzerine sıcaklığın etkisi

Fosforik Asit Konsantrasyonu :1M
 Katı/Sıvı Oranı :10/100(g/ml)
 Karıştırma Hızı :400(devir/dakika)
 Tane Boyutu :-14+20(meş)

Reaksiyon Sıcaklığı (°C)	Reaksiyon Süresi (sn)	X(B ₂ O ₃)	$1-3(1-X)^{2/3}+2(1-X)$	k	r
25	60	0,2167	0,0174	1,1267 x 10 ⁻⁴	0,9926
	180	0,2709	0,0279		
	300	0,3252	0,0416		
	600	0,3794	0,0585		
	900	0,4336	0,0791		
	1200	0,5420	0,1335		
	1800	0,6504	0,2105		
	2400	0,7211	0,2772		
30	60	0,2708	0,0279	1,1653 x 10 ⁻⁴	0,9940
	180	0,3252	0,0415		
	300	0,3793	0,0584		
	600	0,4606	0,0908		
	900	0,5204	0,1210		
	1200	0,6232	0,1885		
	1800	0,6770	0,2337		
	2400	0,7370	0,2945		
40	60	0,2990	0,0346	1,3609 x 10 ⁻⁴	0,9943
	180	0,3793	0,0416		
	300	0,4336	0,0791		
	600	0,4880	0,1040		
	900	0,5421	0,1335		
	1200	0,6505	0,2105		
	1800	0,7050	0,2605		
	2400	0,7861	0,3548		
50	60	0,3253	0,0416	1,6953 x 10 ⁻⁴	0,9913
	180	0,4336	0,0791		
	300	0,4880	0,1040		
	600	0,5421	0,1335		
	900	0,6505	0,2105		
	1200	0,7320	0,2889		
	1800	0,7861	0,3548		
	2400	0,8403	0,4363		
60	60	0,3795	0,0585	2,3740 x 10 ⁻⁴	0,9935
	180	0,4537	0,0877		
	300	0,5421	0,1335		
	600	0,6505	0,2105		
	900	0,7320	0,2889		
	1200	0,8132	0,3933		
	1800	0,8674	0,4851		
	2400	0,9220	0,6083		



Şekil 4. 19. Dönüşüm hızı üzerine sıcaklığın etkisi.



Şekil 4.10. Çeşitli sıcaklıklarda elde edilen $1-3(1-X)^{2/3} + 2(1-X)$ değerlerinin zamanla değişimi .

5. SONUÇ ve TARTIŞMA

5.1. Parametrelerin Değerlendirilmesi

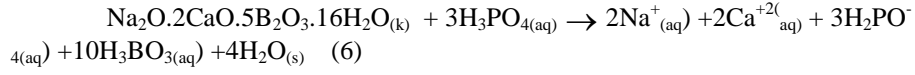
Çözünürlük üzerine tanecik boyutunun etkisi, Çizelge 3.2'de verilen tanecik boyutu fraksiyonları kullanılarak incelendi. Deneysel, Çizelge 3.2'de standart şartlar denilen (*) işareti ile işaretlenmiş şartlarda gerçekleştirildi. Şekil 4.1'deki verilerden görüldüğü gibi çözünme hızı, numunenin spesifik yüzey alanının artmasından dolayı tanecik boyutunun azalmasıyla artmaktadır.

Katı/Sıvı oranının etkisi, standart şartlarda Çizelge 3.2'de verilen aralıklar kullanılarak incelendi. Şekil 4.5'de gösterilen deneysel verilerden görüldüğü gibi katı/sıvı oranının artmasıyla çözünme hızının azaldığını gösterir. Bu durum, reaksiyon karışımında birim miktar katıya düşen birim miktar reaktanın azalmasıyla açıklanabilir. Şekil 4.9; artan reaksiyon sıcaklığının, Arrhenius denklemindeki hız sabitinin üstel bağımlılığından beklendiği gibi çözünme hızı üzerine artan bir etkiye sahip olduğunu gösterir. Şekil 4.7'de görüldüğü gibi karıştırma hızının çözünme hızı üzerine belirgin bir şekilde etkili olmadığı tespit edildi.

Çözünürlük üzerine fosforik asit konsantrasyonunun etkisi, Çizelge 3.2'de verilen asit konsantrasyonu aralığı kullanılarak standart şartlarda incelendi. Deneysel sonuçlar, 1 M asit konsantrasyonuna kadar artan asit konsantrasyonu ile çözünme hızının arttığını ve bundan sonraki asit konsantrasyonundaki artış, Şekil 4.3'te gösterildiği gibi çözünme hızının azalmasına sebep oldu. Bu durum, artan asit konsantrasyonu ile daha fazla Borik Asit'in oluştuğu gerçeğine dayandırılabilir. Ancak, yeterli bir hızda çözelti kütesinden difüze olamaz. Bu da reaksiyona girmemiş partikülün etrafında katı bir borik asit filminin meydana gelmesine sebep olur. Borik asit çökeleği, muhtemelen 1 M'lık asit konsantrasyonundan sonra hız kontrol mekanizmasını etki eder.

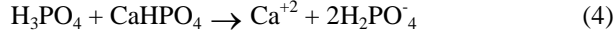
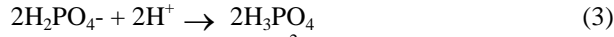
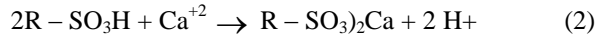
5.2. Sonuçlar

Uleksit, fosforik asit zeltisine ilave edildiği zaman, ortamda meydana gelen reaksiyonlar aşağıdaki gibidir.



Uleksitin özünürlüğü, 0,10 M-3 M fosforik asit zeltisinde çalıŐıldı. Bu nedenle, çözünme kinetiği 0,10 M- 3 M asit konsantrasyonu aralığı kullanılarak incelendi. Burada 1 M'lik asit konsantrasyonunda çözünme hızı maksimum bir değere sahiptir. Tanecik boyutu ve katı/sıvı oranının azalmasıyla çözünme hızının arttığı, 0,1 M'dan 1 M'a kadar artan asit konsantrasyonuyla çözünme hızının arttığı, 1 M'dan sonra artan asit konsantrasyonlarında ise çözünme hızının azaldığı gözlemlendi. Fakat karıştırma hızıyla fazla deđiŐmedi.

$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ ve CaHPO_4 çalışmalarda yan ürün olarak elde edildiler. $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ suda çok çözünür ve çözeltiye Ca^{+2} ile H_2PO_4^- iyonlarını verirler. Őayet özelti, güçlü asit-kasyon deđiŐtiricisiyle muamele edilirse Ca^{+2} tutulacak ve H_3BO_3 aşağıdaki reaksiyonlara göre proseste ayrılabilir ve üretilebilecektir



CaHPO_4 suda özünmez. CaHPO_4 , plastiklerde, gıdada, cam endüstrilerinde, ilaçta ve gübrede kullanılır. Diğer taraftan bu madde, (3) reaksiyonları boyunca oluşan ve fosforik asit ihtiva eden çözeltideki (4) reaksiyonuna göre özünebilir. Ca^{+2} ve H_2PO_4^- ihtiva eden son çözelti, proseste (2) reaksiyonuna göre fosforik asit elde etmek için bir iyon deđiŐtirici ile muamele edilebilirler. Bu sebepten dolayı bu proses, klasik sülfürik asit prosesinden daha avantajlıdır.

KAYNAKLAR

- Alkan, M., Kocakerim, M. M., 1987. Dissolution kinetics of ulexite in water saturated by sulphur Dioxide. *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, **40**, 215-222.
- Ekmekyapar, A., Baysal, A., Künkül, A., 1997. Dehydration kinetics of kincal and borax by thermal analysis. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**(9), 3487-3490.
- Gürgey, İ., 1984. *Metalurgide Temel Süreçler*. İstanbul Üni. Yayınları,365, İstanbul.
- Imamutdinova, V. M., 1967a. Rates of Dissolution of borates in mineral acid solutions. *Zhurnal Prikladnoi Khimii*, **40**(11), 2596-2598.
- Imamutdinova, V. M., 1967b. Rates of Dissolution of native borates in H₃PO₄ solutions *Zhurnal Prikladnoi Khimii*, **40**(11),2596-2598.
- Imamutdinova, V. M., Abdrashitova, N., 1970. Rates of dissolution of borates acetic acid solutions, *Zhurnal Prikladnoi Khimii*, **42**(2), 452-455.
- Imamutdinova, V. M., Vladykina, A, N., 1969. Rates of Decompositionof natural borates in perchloric acid solutions, *Zhurnal Prikladnoi Khimii*, **42**(5), 1172-1175.
- Kocakerim,M. M.,Çolak, S.,Davies, T., Alkan, M., 1993. Dissolution kinetics of ulexite in co₂ – saturated water. *Canadian Metallurgical Quarterly*, **32**(4), 393-396.
- Künkül, A., Tunç, M., Yapıcı, Erşahan, H., Kocakerim, M.M., 1997. Dissolution of thermally dehydrated ulexite in sulfuric acid solutions. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**(11), 4847-4851.
- Künkül, A., Yapıcı, S., Kocakerim, M.M., Copur M.,1997. Dissolution kinetics of ulexite in ammonia solutions saturated with CO₂ hydrometallurgy, *Ind. Eng. Chem Res.*, **36**(11), 135-145.
- Levensipel, O., 1999. *Chemical Reaction Engineering*. John Wiley and Sons,668, New York.
- Nemodrok, A.A., Karalova, Z.K., in:R.Kondor(Transl), 1967. *Analytical Chemistry of Boron, Vol. 1 Section Program for Scientific Translation*, Jerusalem, P.33.
- Sevim. F., 1991. *Manyetizin Flaş Kalsinasyonu ve Kalsine Ürünün Sulu Ortamda CO₂ ile Liçingi*. Atatürk Üni. Y. Lisans Tezi, 47s, Erzurum.
- Tunç, M., ark, 2001. The Dissolution kinetics of ulex in sulfuric acid solutions. *Chem. Biochem. Eng. Q.* **15**(4), 175-180.

- Zidanoski, A. B., Biktagirova, L.G.,1967. Mechanish of decomposition of calcium borates in H_3PO_4 solution . *Zhurnal Prikladnoi Khimii*, **40**(12), 2659-2663.
- Zidanoski, A.B., Imamutdinova, V. M., 1963. Rates of solutions, natural borates in HCl solutions. *Zhurnal Prikladnoi Khimii*, **36**(8), 1675-1680.

ÖZGEÇMİŞ

1981 yılında Van'ın Gevaş İlçesinde doğdu. İlkokul, Ortaokul ve lise öğrenimini Van Merkez'de tamamladı. 1998-2001' de Y.Y.Ü. Eğitim Fakültesi Kimya Öğretmenliği Bölümünü bitirdikten sonra Şubat 2003' te Y.Y.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında yüksek lisansa başladı. Halen Van'da öğretmenlik yapmaktadır.