



**DİAMONYUM HİDROJEN FOSFAT ÇÖZELTİSİNDE
BORJİPSİN ÇÖZÜNME KİNETİĞİ, OPTİMİZASYONU
VE KOMPLEX GÜBRE ÜRETİMİ**

Havva MUMCU ŞİMŞEK

Doktora Tezi

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimyasal Teknolojiler Bilim Dalı

Prof. Dr. Ayşe Vildan BEŞE

Dr. Öğr. Üyesi Röşen GULİYEV

2018

Her Hakkı Saklıdır

**ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

DOKTORA TEZİ

**DİAMONYUM HİDROJEN FOSFAT ÇÖZELTİSİNDE
BOROJİPSİN ÇÖZÜNME KİNETİĞİ, OPTİMİZASYONU VE
KOMPLEX GÜBRE ÜRETİMİ**

Havva MUMCU ŞİMŞEK

**KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
Kimyasal Teknolojiler Bilim Dalı**

**ERZURUM
2018**

Her Hakkı Saklıdır



T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



TEZ ONAY FORMU

**DİAMONYUM HİDROJEN FOSFAT ÇÖZELTİSİNDE BOROJİPSİN
ÇÖZÜNME KİNETİĞİ, OPTİMİZASYONU VE KOMPLEKS GÜBRE
ÜRETİMİ**

Prof. Dr. Ayşe Vildan BEŞE danışmanlığında, Dr. Öğr. Üyesi Rövsen GULİYEV'in ortak danışmanlığında, Havva MUMCU ŞİMŞEK tarafından hazırlanan bu çalışma, 19/04/2018 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Kimyasal Teknolojiler Bilim Dalı'nda Doktora tezi olarak **oybirliği (7/7)** ile kabul edilmiştir.

Başkan: Prof. Dr. Hamdi Soner ALTUNDOĞAN

İmza :

Üye : Prof. Dr. Canan AKMİL BAŞAR

İmza :

Üye : Prof. Dr. Bünyamin DÖNMEZ

İmza :

Üye : Prof. Dr. Ensar OĞUZ

İmza :

Üye : Prof. Dr. Soner KUŞLU

İmza :

Üye : Prof. Dr. Ayşe Vildan BEŞE

İmza :

Üye : Dr. Öğr. Üyesi Rövsen GULİYEV

İmza :

Yukarıdaki sonuç;

Enstitü Yönetim Kurulu 10/05/2018 tarih ve 19/09 nolu kararı ile onaylanmıştır.

Prof. Dr. Cavit KAZAZ
Enstitü Müdürü

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaklardan yapılan alıntılar, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak olarak kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ÖZET

Doktora Tezi

DİAMONYUM HİDROJEN FOSFAT ÇÖZELTİSİNDE BOROJİPSİN ÇÖZÜNME KİNETİĞİ, OPTİMİZASYONU VE KOMPLEX GÜBRE ÜRETİMİ

Havva MUMCU ŞİMŞEK

Atatürk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Kimyasal Teknolojiler Bilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ayşe Vildan BEŞE
Ortak Danışman: Dr.Öğr.Üyesi Rövşen GULİYEV

Bu çalışmada, Eti Maden İşletmeleri Emet Bor ve Asit Fabrikası'ndan temin edilen borojipsin diamonyum hidrojen fosfat çözeltilerinde çözünmesinin kinetiği ve optimizasyonu incelenmiştir. Ayrıca, borojipten amonyum sülfat gübresi üretimi araştırılmıştır.

Çalışmanın ilk kısmında, borojipsin diamonyum hidrojen fosfat çözeltisindeki çözünme kinetiği kesikli bir reaktörde incelenmiştir. Elde edilen deneysel veriler, homojen ve heterojen reaksiyon modelleri kullanılarak analiz edilmiştir. Çözünmenin kinetiğinin birinci mertebe yalancı homojen reaksiyon modeline uyduğu belirlenmiş ve aktivasyon enerjisi 42,29 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. İncelenen parametrelere bağlı olarak hız ifadesi aşağıdaki modelle ifade edilmiştir:

$$-\ln(1-X) = 223,63 \cdot (C_A)^{0,911} \cdot (K/S)^{-0,7689} \cdot (K.H)^{0,6212} \cdot e^{-5086,2/T} t$$

Çalışmanın ikinci kısmında, borojipsin diamonyum hidrojen fosfat çözeltisindeki çözündürülmesinin optimum koşulları Taguchi yöntemi kullanılarak belirlenmiştir. Borojipsin çözünmesinin optimum koşulları: reaksiyon sıcaklığı: 50°C, katı/sıvı oranı: 0,1 g.mL⁻¹, diamonyum hidrojen fosfat çözelti konsantrasyonu: 2,5 M, reaksiyon süresi 40 dk. olarak belirlenmiştir. Belirlenmiş optimum koşullarda borojipsin %92,57'si çözündürülmüştür.

Son aşamada, borojips ve diamonyum hidrojen fosfat, farklı mol oranlarında karıştırılmış ve amonyum sülfat gübresi üretilmiştir. Elde edilen gübrenin kimyasal analizleri UV spektrofotometresi ve ICP-MS cihazları ile yapılmıştır.

2018, 125 sayfa

Anahtar Kelimeler: Borojips, optimizasyon, liçing, çözünme kinetiği, amonyum sülfat gübresi

ABSTRACT

Ph.D. Thesis

DISSOLUTION KINETICS, OPTIMIZATION OF BOROGYPSUM IN DI-AMMONIUM HYDROGEN PHOSPHATE SOLUTION AND PRODUCTION OF COMPLEX FERTILIZER

Havva MUMCU ŞİMŞEK

Atatürk University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemical Engineering
Chemical Technologies Department

Supervisor: Prof. Dr. Ayşe Vildan BEŞE
Co Advisor: Assist Prof. Dr. Rövşen GULİYEV

In this study, the kinetics and optimization of the dissolution of borogypsum, obtained from The Boric Acid Plant in Emet of Eti Maden Inc., in diammonium hydrogen phosphate solutions were investigated. Additionally, ammonium sulphate fertilizer production from borogypsum has been investigated.

At first step of the study, the dissolution kinetics of borogypsum in di-ammonium hydrogen phosphate solutions was examined in a batch reactor. The obtained experimental data were analyzed by using homogeneous and heterogeneous kinetics models. The dissolution rate was described by first-order pseudo-homogeneous reaction model and the activation energy was calculated as 42,29 kJ.mol⁻¹. The kinetics model including the used parameters in this study was expressed as follows:

$$-\ln(1-X) = 223,63 \cdot C^{0,911} \cdot (S/L)^{-0,7689} \cdot W^{0,6212} \cdot e^{-5086,2/T} t$$

In the second part of the work, the optimum conditions of the dissolution of borogypsum in diammonium hydrogen phosphate solution were determined by using Taguchi method. Optimum conditions of borogypsum were determined to be: reaction temperature: 50°C, solid-to-liquid ratio: 0,1 g.mL⁻¹, diammonium hydrogen phosphate solution concentration: 2,5 M, reaction time: 40 min. Under these optimum conditions, borogypsum was dissolved by 92.57%.

At last stage, ammonium sulfate fertilizer was produced by mixing borogypsum and diammonium hydrogen phosphate at different molar ratios. The chemical analysis of the obtained fertilizer was performed with UV spectrophotometer and ICP-MS.

2018, 125 pages

Keywords: Borogypsum, optimization, leaching, dissolution kinetics, ammonium sulfate fertilizer

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca yakın ilgi ve desteklerini esirgemeyen değerli hocalarım Sayın Prof. Dr. Ayşe Vildan BEŞE ve Sayın Dr. Öğr. Üyesi Rövşen GULİYEV'e en içten teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım sırasında görmüş olduğum destek ve teşvikten dolayı sayın Prof. Dr. Soner KUŞLU'ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca çalışmalarım boyunca bana güç veren, maddi ve manevi destekleriyle, sabır ve inançlarıyla başarıya ulaşmamı sağlayan değerli eşim Aykut ŞİMŞEK'e, aileme ve hayatıma renk katan oğullarım Aykut Deniz ve Çınar'a içten teşekkürlerimi sunarım.

Havva MUMCU ŞİMŞEK

Mart, 2018

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	x
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Bor	1
1.2. Dünya Bor Üretim Kapasitesi	3
1.3. Türkiye Bor Rezervleri.....	4
1.4. Bor Ürünlerinin Başlıca Kullanım Alanları	7
1.4.1. Borik asit (H_3BO_3).....	11
1.4.2. Kolemanit mineralinden borik asit üretimi	12
1.5. Bor Atıklarının Çevreye Etkisi ve Değerlendirilmesi	13
1.6. Kimyasal (Yapay) Gübreler	15
1.6.1. Fosfatlı gübreler	16
1.6.2. Azotlu gübreler.....	17
1.6.3. Borlu gübreler.....	18
1.7. Çözünme Mekanizmaları	20
1.7.1. İlerleyen dönüşüm modeli	21
1.7.2. Reaksiyona girmemiş çekirdek modeli	22
1.7.2.a. Sabit boyutlu küresel tanecikler için reaksiyona girmemiş çekirdek modeli.....	22
1.7.2.b. Büzülen tanecik modeli	30
1.8. Çözünme Kinetiğini Etkileyen Faktörler	34
1.8.1. Tane boyutu	34
1.8.2. Sıcaklık.....	34
1.8.3. Karıştırma hızı	35
1.8.4. Reaktan konsantrasyonu	36

2. KAYNAK ÖZETLERİ	37
3. MATERYAL ve METOT	48
3.1. Materyallerin Temini ve Hazırlanması.....	48
3.2. Kimyasal Analiz	48
3.2.1. B ₂ O ₃ tayini.....	48
3.3. Mineralojik Analiz	49
3.3.1. X-Ray difraktometresi	49
3.3.2. SEM analizi	50
3.3.3. UV analizi.....	51
3.3.4. Atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS).....	52
3.3.5. ICP-MS.....	52
3.4. Çözündürme Çalışmaları	53
3.5. Çözme İşlemlerinde Kullanılan Parametreler	53
3.6. Sülfat Analizi.....	54
3.7. Çözme İşlemlerinde Meydana Gelen Reaksiyonlar	55
3.8. Taguchi Yöntemi	55
3.8.1. Deney tasarımı.....	58
3.9. Gübre Üretimi Reaksiyon Sonucu Oluşan Katı Ürünün Analizi	60
3.9.1. K, Na, Mg ve Ca analizleri.....	60
3.9.2. Azot analizi.....	60
3.9.3. Fosfor analizi	61
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....	62
4.1. Kimyasal Analiz	62
4.2. SEM Analizi	63
4.3. Borojips Diamonyum Hidrojen Fosfat Çözeltilerinde Çözündürmesi Üzerine Parametrelerin Etkisinin İncelenmesi.....	63
4.3.1. Di-amonyum hidrojen fosfat çözeltisi konsantrasyonunun etkisi	64
4.3.2. Katı/Sıvı oranının etkisi.....	66
4.3.3. Karıştırma hızının etkisi	68
4.3.4. Reaksiyon sıcaklığının etkisi.....	70
4.4. Çözünme Kinetiği.....	72
4.4.1. Di-amonyum hidrojen fosfat konsantrasyonunun etkisi	83

4.4.2. Katı/Sıvı oranının etkisi.....	85
4.4.3. Karıştırma hızının etkisi	86
4.4.4. Reaksiyon sıcaklığının etkisi.....	87
4.5. Parametrelerin Reaksiyon Hızı Üzerine Etkisi.....	88
4.5.1. Di-amonyum hidrojen fosfat çözeltisi konsantrasyonuna bağımlılık.....	88
4.5.2. Katı/Sıvı oranına bağımlılık	90
4.5.3. Karıştırma hızına bağımlılık.....	91
4.5.4. Reaksiyon sıcaklığına bağımlılık	93
4.6. Borojipsin Çözündürülmesinin Optimizasyonu	94
4.7. Deney Tasarımı Sonuçları	95
4.8. Varyans Analizleri.....	99
4.9. Parametre Seviyelerinin Belirlenmesi	101
4.10. Bor İçerikli Diamonyum Sülfat Gübresi Üretimi.....	106
5. SONUÇ	112
KAYNAKLAR	115
EKLER.....	124
EK 1.....	124
EK 2.....	125
ÖZGEÇMİŞ	126

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

A	Ön üstel sabit
Anova	Varyans analizi (Analysis of variance)
B	1 mol A ile reaksiyona giren katının mol sayısı
b	Stokiyometrik faktör
C	Konsantrasyon (mol.cm^{-3})
C_i	Yüzeyde reaktan konsantrasyonu (mol.cm^{-3})
D_e	Difüzyon katsayısı ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$)
E_a	Aktivasyon enerjisi (kJ.mol^{-1})
k_s	Reaksiyon hız sabiti (cm.dk^{-1})
M	Moleküler ağırlık (g.mol^{-1})
MB	Katının ortalama molekül ağırlığı (g.mol^{-1})
n	Değişken parametre sayısı
R_p	Katı parçacığının yarıçapı (cm)
T	Sıcaklık (K)
t	Zaman (dk)
τ	Tam dönüşüm için gerekli süre (dk)
V	Reaktör içindeki çözelti hacmi (L)
X	Dönüşüm kesri
μ	Dinamik viskozite ($\text{kg.m}^{-1}\text{s}^{-1}$)
η	Ortam viskozitesi ($\text{kg.m}^{-1}\text{s}^{-1}$)
ρ_B	Katı parçacığının yoğunluğu (mol.cm^{-3})

Kısaltmalar

Boren	Bor Araştırma ve uygulama Merkezi
DPT	Devlet Planlama Teşkilatı
MTA	Maden Tetkik Arama

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Eti Maden'in ürettiği bor kimyasalları	6
Şekil 1.2. İlerleyen dönüşüm modeli	22
Şekil 1.3. Reaksiyona girmemiş çekirdek modeli.....	23
Şekil 1.4. Akışkan filminden difüzyon kontrollü durumda reaksiyona giren tanecik	24
Şekil 1.5. Kül filminden difüzyon kontrollü durumda reaksiyona giren tanecik.....	27
Şekil 1.6. Kimyasal reaksiyon kontrollü durumda reaksiyona giren tanecik	29
Şekil 1.7. Büzülen tanecik modeli	31
Şekil 1.8. Difüzyonla kontrollü liçing hızının karıştırma hızı ile olan değişimi	35
Şekil 3.1. Deneysel çalışmalarımızda kullanılan deney sistemi	53
Şekil 4.1. Borojipsin X-ray difraktogramı	62
Şekil 4.2. Borojipsin SEM görüntüleri	63
Şekil 4.3. Borojipsin çözünme hızı üzerine di-amonyum hidrojen fosfat konsantrasyonunun etkisi	65
Şekil 4.4. Di-amonyum hidrojen fosfat konsantrasyonunun borojipsin çözünürlüğüne etkisi	65
Şekil 4.5. Borojipsin çözünme hızı üzerine katı/sıvı oranının etkisi	67
Şekil 4.6. Katı/sıvı oranının borojipsin çözünürlüğüne etkisi.....	67
Şekil 4.7. Borojipsin çözünme hızı üzerine karıştırma hızının etkisi	69
Şekil 4.8. Karıştırma hızının borojipsin çözünürlüğüne etkisi	69
Şekil 4.9. Borojipsin çözünme hızı üzerine reaksiyon sıcaklığının etkisi	71
Şekil 4.10. Sıcaklığın borojipsin çözünürlüğüne etkisi	71
Şekil 4.11. Zamana karşı $1-(1-X_{CaSO_4})^{1/3}$ grafikleri	73
Şekil 4.12. Zamana karşı $1-(1-X_{CaSO_4})^{1/2}$ grafikleri	75
Şekil 4.13. Zamana karşı $1-(1-X_{CaSO_4})^{2/3}$ grafikleri	77
Şekil 4.14. Zamana karşı $1/(1-X_{CaSO_4})$ grafikleri	79
Şekil 4.15. Zamana karşı $1-3(1-X)^{2/3}+2(1-X)$ grafikleri	81
Şekil 4.16. Çalışılan $(NH_4)_2HPO_4$ çözelti konsantrasyonları için $-\ln(1-X_{CaSO_4})$ ile zamanın değişimi.....	84

Şekil 4.17. Çeşitli katı/sıvı oranları için $-\ln(I-X_{CaSO_4})$ değerlerinin zaman ile değişimi	85
Şekil 4.18. Farklı karıştırma hızları için $-\ln(I-X)$ ile zamanın değişimi	86
Şekil 4.19. Çalışılan farklı sıcaklıklar için $-\ln(I-X)$ ile zamanın değişimi.....	87
Şekil 4.20. $\ln k$ 'nin $\ln(C_{A0})$ 'a karşı değişim grafiği.....	89
Şekil 4.21. $\ln k_1$ 'in $\ln(K/S)$ 'a karşı değişim grafiği	91
Şekil 4.22. $\ln k_2$ 'nin $\ln(K.H)$ 'ya karşı değişim grafiği.....	92
Şekil 4.23. $\ln k_3$ 'ün $1/T$ 'ye karşı değişim grafiği.....	94
Şekil 4.24. Reaksiyon sıcaklığının marjinal ortalama üzerine etkisi	97
Şekil 4.25. Katı/Sıvı oranının marjinal ortalama üzerine etkisi.....	98
Şekil 4.26. $(NH_4)_2HPO_4$ çözeltisi konsantrasyonun marjinal ortalama üzerine etkisi....	98
Şekil 4.27. Reaksiyon süresinin marjinal ortalama üzerine etkisi	99
Şekil 4.28. Reaksiyon sıcaklığının performans istatistiği üzerine etkisi	102
Şekil 4.29. Katı/Sıvı oranının performans istatistiği üzerine etkisi	103
Şekil 4.30. $(NH_4)_2HPO_4$ çözeltisi konsantrasyonun performans üzerine etkisi.....	103
Şekil 4.31. Reaksiyon süresinin performans istatistiği üzerine etkisi.....	104
Şekil 4.32. Optimum çalışma şartlarında yapılan doğrulama deneyinin X-ray difraktogramı	105
Şekil 4.33. Optimum çalışma şartlarında yapılan doğrulama deneyinin SEM fotoğrafı.....	106
Şekil 4.34. Reaksiyon ortam pH'nın gübre içeriğine etkisi	110
Şekil 4.35. Diamonyum fosfatın içeriğine reaksiyon süresinin etkisi	111

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1. Ticari önemi olan bor mineralleri	1
Çizelge 1.2. Dünya bor rezervi dağılımı	4
Çizelge 1.3. Türkiye bor rezervleri	4
Çizelge 1.4. Eti Maden bor kimyasalları ve eşdeğer ürünlerin üretim kapasiteleri	5
Çizelge 1.5. Dünya’da bor ürünlerinin kullanım alanlarına göre dağılımı	7
Çizelge 1.6. Türkiye’de bor ürünlerinin sektöre göre dağılımı	8
Çizelge 1.7. Bitkilerde kullanılan kimyasal gübreler	16
Çizelge 1.8. AB standartlarına göre üretilen fosforlu katı gübreler	17
Çizelge 1.9. AB standartlarına göre üretilen azotlu katı gübreler ve özellikleri	18
Çizelge 1.10. Bor gereksinimlerine göre bitkilerin gruplandırılması	19
Çizelge 1.11. Akışkan-katı reaksiyonları için integre edilmiş hız denklemleri	33
Çizelge 3.1. Çözünme işleminde kullanılan parametreler ve değerleri	54
Çizelge 3.2. $L_9(3^4)$ ortogonal dizini	59
Çizelge 3.3. Deney şartlarına göre çalışma planı	59
Çizelge 4.1. Borojipsin kimyasal analizi	62
Çizelge 4.2. Borojipsin çözünme hızı üzerine di-amonyum hidrojen fosfat konsantrasyonunun etkisi	64
Çizelge 4.3. Borojipsin çözünme hızı üzerine katı/sıvı oranının etkisi	66
Çizelge 4.4. Borojipsin çözünme hızı üzerine karıştırma hızının etkisi	68
Çizelge 4.5. Borojipsin çözünme hızı üzerine reaksiyon sıcaklığının etkisi	70
Çizelge 4.6. Reaksiyon kinetiği için integre hız denklemleri ve regrasyon katsayıları ..	72
Çizelge 4.7. Çalışılan $(NH_4)_2HPO_4$ çözelti konsantrasyonları için $-ln(I-X)$ ile zamanın değişimi	84
Çizelge 4.8. Çalışılan farklı katı/sıvı oranları için t’nin $-ln(I-X)$ ile olan değişimi	85
Çizelge 4.9. Çalışılan farklı karıştırma hızları için $-ln(I-X)$ ile t’nin değişimi	86
Çizelge 4.10. Çalışma sıcaklıklarında elde edilen $-ln(I-X)$ değerlerinin zaman ile değişimi	87
Çizelge 4.11. Değişik $(NH_4)_2HPO_4$ çözeltisi konsantrasyonları için k , (CA_0) , ln (CA_0) , lnk değerleri	89

Çizelge 4.12. Değişik katı/sıvı oranları için k , (K/S), \ln (K/S), $\ln k_1$ değerleri	91
Çizelge 4.13. Değişik Karıştırma hızı için k , k_2 , \ln (K.H), $\ln k_2$ değerleri.....	92
Çizelge 4.14. Değişik reaksiyon sıcaklıkları için k , k_3 , $\ln k_3$, T , $1/T$ değerleri.....	94
Çizelge 4.15. Optimizasyon denemelerinde kullanılan parametre ve seviyeleri	95
Çizelge 4.16. $L_9(3^4)$ Ortogonal deney planı	95
Çizelge 4.17. Katı borojips atığının çözünmesine ait optimizasyon deney sonuçları	96
Çizelge 4.18. CaSO_4 çözünürlüğü için marjinal ortalama değerler	97
Çizelge 4.19. Optimizasyon deneyi için varyans analizi	101
Çizelge 4.20. Borojipsin diamonyum hidrojen fosfat çözeltisindeki CaSO_4 için SN _{LM} değerleri.....	102
Çizelge 4.21. Optimum çalışma şartları, gözlemlenen ve tahmin edilen çözünen % CaSO_4 miktarı	105
Çizelge 4.22. AB standartlarına göre üretilen borlu gübreler.....	107
Çizelge 4.23. Çeşitli bitkilerde bor eksikliğini gidermek için denemeler yapılmış bor miktarları	107
Çizelge 4.24. AB standartlarına göre üretilen kompoze katı gübre.....	108
Çizelge 4.25. Borojipsin katkısıyla üretilen diamonyum sülfatın içeriği	108
Çizelge 4.26. Borojipsin katkısıyla üretilen diamonyum sülfatın içeriği	109
Çizelge 4.27. Reaktanların karışma süresine bağlı olarak reaksiyon ortamının pH'nın değişimi	110

1. GİRİŞ

1.1. Bor

Bor elementi doğada B^{10} ve B^{11} olmak üzere iki kararlı izotop formunda bulunur. Doğada mevcut olan borun %19,0-20,4'ü B^{10} izotopu, %78,6-81,9'u B^{11} izotopu şeklindedir (Özkan vd 1997). B^{10} izotopu, nötron tutma özelliği göstermesinden dolayı nükleer enerji santrallerinde ve nükleer malzemelerde kullanılmaktadır. Bor doğada serbest halde bulunmaz. Bor mineralleri, bileşiminde çeşitli oranlarda B_2O_3 (boroksit) içeren doğal bileşiklerdir ve doğada yaklaşık 230 bor minerali bulunmaktadır. Mineraller, belirli fiziksel yöntemler uygulanarak konsantre hale getirildikten sonra saflaştırma işleminden geçirilerek çeşitli bor kimyasalları elde edilir. Elde edilen bu ürünlerin tamamı "bor" olarak isimlendirilmektedir (Anonim 2005).

Doğada bulunan bor mineralleri arasında pandemit, üleksit, kolemanit, borasit, tinkal, kernit ve hidroborasit ticari önemi olan minerallerdir. Kalsiyum içerikli kolemanit, sodyum içerikli tinkal ve sodyum-kalsiyum içerikli üleksit ülkemizde bol miktarda bulunan bor mineralleridir. Ticari öneme sahip bor mineralleri Çizelge 1.1'de gösterilmiştir (Anonim 2013).

Çizelge 1.1. Ticari önemi olan bor mineralleri

Mineral adı	Kimyasal formülü	% B_2O_3	Bulunduğu yer
Kolemanit	$Ca_2B_6O_{11}.5H_2O$	50,8	Emet, Bigadiç, A.B.D
Kernit	$Na_2B_4O_7.4H_2O$	52,0	Kırka, A.B.D, Arjantin
Hidroborasit	$CaMgB_6O_{11}.6H_2O$	50,5	Emet
Pandemit	$Ca_4B_{10}O_{19}.7H_2O$	49,8	Sultançayır, Bigadiç
Üleksit	$NaCaB_5O_9.8H_2O$	44,0	Kırka, Emet, Bigadiç, Arjantin
Probertit	$NaCaB_5O_9.5H_2O$	49,6	Kestelek, Emet, A.B.D
Tinkal	$Na_2B_4O_7.10H_2O$	36,5	Kırka, Emet, Bigadiç, A.B.D

Kolemanit: Kolemanit ($2\text{CaO}\cdot 3\text{B}_2\text{O}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$) doğada en yaygın bulunan bor mineralidir. Dünyanın en büyük kolemanit yatakları Türkiye’de bulunmaktadır. İsmi William Coleman’dan almıştır (Yünlü 2016). Sertliği 4,0-4,5 olan kolemanit, monoklinik sistemde kristallenir ve özgül ağırlığı $2,42 \text{ g/cm}^3$, B_2O_3 oranı %50’dir. Suda yavaş çözünen kolemanitin asitlerde çözünme hızı yüksektir. Büyük, parlak, saydam kristaller şeklinde killer içinde bulunur. Ülkemizde Bigadiç, Emet, Kestelek yataklarında bulunan kolemanit, dünyada ise A.B.D’de bulunmaktadır (Yünlü 2016). Emet borat yataklarında, kolemanit değişik şekillerde egemen bileşen olarak yer alır (Helvacı 1977, 1994, 1995) .

Kernit: Saydam beyaz, renksiz, bireysel iğne şeklinde uzunlamasına küme kristal halde bulunur. Özgül ağırlığı $1,95 \text{ g/cm}^3$ olan kernitin sertliği 3 mohs’dur. İçerdiği B_2O_3 oranı %50,9’dur. Üfleç alevinde kolayca erir ve beyaz karnabahar şeklinde bir kitleye dönüşür. Düşük sıcaklıktaki suda yavaş çözünürken, yüksek sıcaklıktaki suda ve asitlerde çözünme hızı yüksektir. Dehidrasyon işlemi ile Tinkalkonit’e dönüşür. Ülkemizde Kırka boraks yataklarında cevher kitlesinin alt bölümlerinde bulunur. Beyaz saydam, iğne şeklinde 10 cm uzunluğuna ulaşan kristalleri toplu halde bulunur (MTA 2010).

Hidroborasit: Parlak ve iğne şeklindeki kristaller bir merkezden rasgele yönelmiş ve birbirinin üzerinde çakışan kümeler şeklinde bulunur. Emet, Bigadiç ve Kırka yataklarında yaygın olarak mevcuttur. İçerisindeki B_2O_3 oranı %50,5’dir. Genellikle Üleksit ve Kolemanit ile birlikte bulunurken bazen de Tünelit ve Veaçit-A ile birlikte görülür. İğne şekilli kristalleri bir araya gelerek koni biçimli yapılar meydana getirir (MTA 2010).

Pandermit: Rengi beyaz olan pandermite kireç taşına benzer. Sıcak su kaynaklarında meydana gelen çökellerde Aragonit ile birlikte bulunur. Ayrıca kil ve jips yataklarında da bulunur. İçerdiği B_2O_3 oranı %48,8’dir. Ülkemizde Kırka ve Bigadiç’deki jips ve kil yataklarının altında bir tona yaklaşan kitleler halinde bulunur. Kırka’da kalsiyum borat zonu üzerinde yumrular ve sert kitleler şeklindedir (MTA 2010).

Üleksit: Ülkemizde Kırka, Bigadiç, Emet borat yataklarında geniş miktarda bulunurken, Bigadiç yatağında ikinci cevher olarak rastlanır. Kitlesel, karnabahar, koni, lifsel, pamuk ve çubuksal görünümindedir. İçeriğindeki B_2O_3 miktarı %43'tür. Emet yataklarında kolemanit ve hidroborasit ile birlikte üç farklı şekilde bulunurken, Kırka'da borat yatakları içinde boraks, kolemanit ve inyonit ile bulunur. Dünyada yaygın olarak Arjantin'de rastlanmaktadır (MTA 2010).

Probertit: Açık sarı ve kirli beyaz renklere sahip olan probertit, parlak ve lif benzeri kristaller şeklinde bulunur. Kristal boyut dağılımı 4,9 mm ile 5,1 cm aralığındadır. İçerdiği B_2O_3 oranı %49,6'dır. Emet yataklarında tekdüze tabakalı olarak birincil, Kestelek yataklarında ikincil mineral olarak gözlenirken, İğdeköy-Doğanlar bölgesinde kalın tabakalar şeklinde mevcuttur (MTA 2010).

Tinkal: Tinkal ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$) tabiatta renksiz ve saydam olarak bulunur. Ancak içindeki bazı maddeler nedeniyle gri, pembe, sarımsı renklere de bulunabilir. Sertliği 2- 2,5, özgül ağırlığı $1,7 \text{ g/cm}^3$ ve bor oksit (B_2O_3) içeriği %36,5'dir (Bulutekin 2008). Tinkal suyunu kaybederek kolaylıkla tinkalkonite dönüşebilir. Kille ara katkılı tinkalkonit ve üleksit ile birlikte bulunur. Ülkemizde Eskişehir-Kırka yataklarında bulunmaktadır (DPT 2001).

1.2. Dünya Bor Üretim Kapasitesi

Dünya çapında bor minerallerine sahip ülke sayısı 10 civarındadır. Ancak bunların içinde Türkiye, ABD, Çin ve Rusya dünya bor rezervlerinin önemli bir kısmına sahip ülkelerdir. 2015 verilerine göre Dünya bor rezerv miktarları Çizelge 1.2'de gösterilmektedir (Yünlü 2016).

Çizelge 1.2. Dünya bor rezervi dağılımı

Ülke	Toplam Rezerv (B ₂ O ₃ olarak milyon ton)	% Pay
Türkiye	952	73,2
Rusya	100	7,7
ABD	80	6,1
Çin	47	3,6
Şili	37	2,8
Sırbistan	24	1,8
Peru	22	1,7
Kazakistan	15	1,2
Bolivya	15	1,2
Arjantin	9	0,7
Toplam	1301	100

1.3. Türkiye Bor Rezervleri

Ülkemizde bor yatakları, Kırka/Eskişehir, Emet/Kütahya, Kestelek/Bursa, Bigadiç/Balıkesir'de bulunmaktadır. Kolemanit ($2CaO.3B_2O_3.5H_2O$) ve tinkal ($Na_2B_4O_7.10H_2O$) ülkemizde en fazla rezerve sahip olan bor mineralleridir. Emet, Bigadiç ve Kestelek'te kolemanit yatakları, Kırka'da tinkal yatakları bulunmaktadır. Bigadiç'te üleksit, Kestelek mevkiinde kolemanit yanında ara ara üleksit bulunmaktadır (Aytekin 1995; Bentli vd 2002).Çizelge 1.3'de Türkiye'deki bor rezervleri ve pay oranları verilmiştir (Yünlü 2016).

Çizelge 1.3. Türkiye bor rezervleri

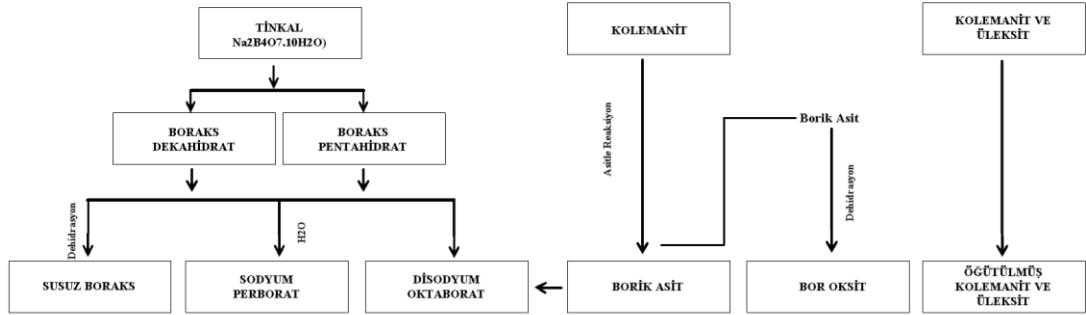
Cevher Cinsi	Toplam (Milyon ton)	% Pay
Kolemanit (Bigadiç)	591,6	18,0
Üleksit (Bigadiç)	45,5	1,39
Tinkal (Kırka)	832,7	25,3
Kolemanit+Propertit +Üleksit (Emet)	1.815,3	55,3
Toplam	3.285,1	100

Çeşitli madencilik yöntemleri kullanılarak elde edilen bor mineralleri, fiziksel işlemlerden geçirilerek zenginleştirilir ve konsantre bor olarak isimlendirilen ürünler elde edilir. Konsantre ürünler kimyasal süreçlerden geçirilerek saflaştırılır ve çeşitli bor türevlerine dönüştürülür. Eti Maden bor kimyasalları ve eşdeğer ürün kapasiteleri Çizelge 1.4’de verilmiştir (Anonim 2014).

Çizelge 1.4. Eti Maden bor kimyasalları ve eşdeğer ürünlerin üretim kapasiteleri

Ürün	Kapasite (1000 ton/yıl)
Boraks Pentahidrat (Kırka)	840
Öğütülmüş Kolemanit (Bigadiç)	700
Borik Asit (Emet)	290
Boraks Dekahidrat (Bandırma)	115
Borik Asit (Bandırma)	95
Boraks Dekahidrat (Kırka)	80
Sodyum Perborat (Bandırma)	35
Susuz Boraks (Kırka)	10
Zirai bor (Bandırma)	8
Camsı Bor (Bandırma)	6
Kalsine Tinkal (Kırka)	5
Bor Asit (Bandırma)	2
Toplam	2186

Türkiye dünyanın en büyük bor maden üreticisidir. Üretim, 1970 yılında 300 bin ton civarında iken, 2009 yılında 2 milyon tonu geçmiştir (Yünlü 2016). 2015 yılında dünya bor üretim kapasitesi 2,744 milyon ton seviyesine ulaşmıştır. 2015 yılında 16 çeşit bor bileşiği Eti Maden’in ürün listesinde yer almaktadır. Eti Maden tarafından üretilen bor kimyasalları Şekil 1.1’de gösterilmektedir (Anonim 2016).



Şekil 1.1. Eti Maden'in ürettiği bor kimyasalları

- Boraks Pentahidrat: Tinkal cevheri, çözülme işlemine tabi tutulduktan sonra çöktürme, filtreleme, kristalizasyon, kurutma gibi birtakım fiziksel işlemlerden geçirilip B_2O_3 oranı %47,8 olan boraks pentahidrat ürününe dönüştürülür (Güyağüler 2001).
- Borik Asit: Konsantre kolemanit cevheri kırma, öğütme, filtreleme, kristalizasyon ve kurutma gibi birtakım fiziksel işlemlerden geçirildikten sonra sülfürik asit ile reaksiyona sokulur ve B_2O_3 oranı minimum %56 olan borik asit ürünü elde edilir. MTA Genel Müdürlüğü ile Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü arasında 2002 yılında bir protokol imzalanarak Bor Master Arama Projesi hayata geçirilmiştir. Bu kapsamda 2002-2013 yıllarında yapılan sondajlarla, 2 milyar ton olan %24-35 (B_2O_3) içerikli bor rezervlerimiz 1,3 milyar ton artarak 3,3 milyar ton'a çıkartılmıştır (Anonim 2016). Rezerv geliştirme çalışmalarına Bigadiç Master Projesi (BİGMAP) kapsamında devam edilmektedir.
- Bor Oksit: Borik asitin kristal suyunun uzaklaştırılması ile bor oksit üretimi gerçekleştirilir. Bunkerden alınan borik asit kurutucuya beslenir daha sonra sırasıyla kurutma, soğutma, eleme gibi fiziksel işlemlerden geçirildikten sonra bor oksit uygun şekilde depolanır (Aytekin 1995).
- Kalsine Tinkal: Kalsinasyon işlemine tabi tutulan tinkal içerisinde mevcut suyun giderilmesi sonucu boraks içeriği %46,9-62,3 olan kalsine tinkal elde edilir.
- Susuz Boraks: Kalsinasyon işlemine tabi tutulan boraksın ergitme fırınında yaklaşık $1000^\circ C$ 'de ergitilmesi sonucunda oluşur. Yeterli akışkanlığa ulaşan boraks fırın dışına alınır ve su soğutmalı tamburlarda soğutulup susuz boraks elde edilir. Sonrasında, elde

edilen susuz boraks kırıcılardan geçirilerek uygun şekilde depolanır (Erkal ve Girgin 1992).

- Camsı Bor Oksit: Borik asitten dehidrasyon yöntemiyle üretilen bor oksidin amorf yapısı renksiz, camsı, sert yapıya sahip bir katıdır. Camsı bor oksit normal şartlarda %1 civarında nem içerir ve higroskopik (nem çekici) özelliğe sahiptir (Yünlü 2016).

1.4. Bor Ürünlerinin Başlıca Kullanım Alanları

Bor minerallerinin çeşitli asitlerle reaksiyonu sonucunda meydana gelen boraks ve borik asit; savunma endüstrisi, tekstil boyaları, sabun, deterjan, roket ve jet yakıtı, seramik, tekstil ve cam endüstrisi gibi pekçok sektörde kullanılmaktadır (Rio Tinto Borax; Yünlü 2016). 2015 yılında ülkemiz bor ürünleri satışı 66 bin ton olarak gerçekleşmiştir. Bor ürünleri kullanımında seramik ve cam endüstrisi %75'lik payla birinci sırada yer almaktadır. Dünya'da bor ürünlerinin kullanım alanlarına göre dağılımı Çizelge 1.5'te, Türkiye'de bor ürünlerinin kullanım alanlarına göre dağılımı Çizelge 1.6'da verilmiştir (Anonim 2016).

Çizelge 1.5. Dünya'da bor ürünlerinin kullanım alanlarına göre dağılımı

Sektör	Miktar (Milyon Ton)	Pay (%)
Cam	676	52
Seramik	156	12
Tarım	195	15
Temizlik	26	2
Diğer	247	19
Toplam	1300	100

Çizelge 1.6. Türkiye’de bor ürünlerinin sektöre göre dağılımı

Sektör	Miktar (Ton)	Miktar (%Pay)
Cam	27,192	41,28
Seramik	22,044	33,40
Temizlik	3,234	4,90
Kimya	2,376	3,60
Tarım	2,046	3,10
Demir Çelik	1,782	2,70
Diğer	6,984	11,10
Toplam	65,658	100

Cam Endüstrisi: Boratların en yüksek kullanımı cam sanayiidir. Şişe camı, pencere camı gibi ürünlerde bor çok nadir kullanılmaktadır. Özel camların üretiminde cam malzemesine katılan bor (bor, susuz boraks veya kolemanit) viskozite, yüzey sertliği ve dayanıklılığının artmasını sağlar ve camı çizilmelere karşı korur (Yünlü 2016).

Ergimiş cama %7 bor oksit katılarak üretilen cam elyafı, binaların yalıtımı amacıyla yaygın olarak kullanılmaktadır. Ucuz, hafif, gerilme direnci yüksek ve kimyasal etkilere dayanıklılığı nedeniyle cam elyafı plastik, lastik ve kâğıt endüstrisinde de kullanılmaktadır. Bu yolla sertleşmiş plastikler kayak, tenis raketleri gibi spor malzemelerinde, otomatik ve uçak endüstrisinde kullanılmaktadır (Mettes 1969).

Emaye ve Seramik Endüstrisi: Paslanmanın önlenmesi ve güzel bir görünüm için metaller emaye ile kaplanır. Altın, bakır, çelik, alüminyum ve gümüşe emaye kaplama yapılabilir. Emaye metalin aside karşı dayanıklılığını artırır. Bor oksitler emayenin viskozitesini ve doymuşlaşma ısını azalttığından dolayı kullanılmaktadır. Kimya sanayii cihazları, banyolar, su tankları, silahlar emaye ile kaplanır. Emaye yapımında kullanılan hammaddelerin %18-33’ü sulu borakstır. Bunun yanısıra borik asit ve susuz boraksta kullanılabilir. %4-25 oranında kolemanit halinde sırlara katılan bor, seramiğin çizilmesini önler (Ceramic World Review 2004; Yünlü 2016).

Temizleme ve Beyazlatma Endüstrisi: Sabun ve deterjanlara mikrop öldürücü özelliği ve su yumuşatma etkisinden dolayı %10 boraks dekahidrat, aktif bir oksijen kaynağı olduğu için toz deterjanların beyazlatıcı etkisini artırmak için %10-20 oranında sodyum perborat ($\text{NaBO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) katılmaktadır (Yünlü 2016).

Yanmayı Geciktirici Maddeler: Malzemenin ateşe karşı dayanıklılığını artırmak amacıyla selülozik malzemelere boratlar katılır. Boratlar, yanma sırasında eriyerek malzemenin yüzeyini kaplar, oksijenle teması kesilen maddenin alev alması önlenmiş olur. Bu amaçla kullanılan başlıca bor bileşikleri baryum metaborat, çinko borat, bor fosfatlar ve amonyum fluoborat'tır (Yünlü 2016).

Tarım: Tarım alanında bor ürünleri gübre olarak ve yabancı bitki kontrolü (herbisit) için yaygın olarak kullanılmaktadır (Roskill 2005). Beran *et al.* (1952) mükemmel bir böcek öldürücü olarak borun aromatik bileşiklerini keşfetmiştir. Fruta (1955) çiftlik gübrelerindeki sinekleri kontrol etmek için sodyumboratlara önermiştir. Toprağın temizlenmesi ve yabancı otların yok edilmesinde bor sodyum kloratın bromosol ile birlikte kullanımı mevcuttur (Groenewald 1976). Bor, bitkilerin büyümesi, gelişmesi ve çekirdek verebilmesi için gerekli bir elementtir (Warrington 1923). Gübreler bitkilere makrobesleyiciler ve mikrobesleyiciler olarak verilebilir (Yünlü 2016). Bor elementi mikrobesleyici grubunda yer almaktadır. Bor, bitkide karbonhidrat ve şeker dengesini kurmak, protein oluşumu, hücre bölünmesi, azot metabolizması, tohum ve bitki duvarının gelişmesi için önemlidir (Powell *et al.* 1991). Bor eksikliğine maruz kalmış bitkilerin hücre zarının potasyum ve şeker moleküllerine karşı geçirgenliğinin değiştiği ve buna bağlı olarak kalsiyum iyon miktarının değiştiği tespit edilmiştir (Parr and Loughman 1983; Mühling 1998). Bor elementi kolay çözülebilir özelliğinden dolayı topraktan kolaylıkla ayrılır. Nemli bölgelerdeki kumlu topraklarda ve asit miktarı yüksek topraklarda bor miktarı düşük olmaktadır. Bitki ve topraktaki potasyum, kalsiyum ve azot içeriği borun bulunma durumunu etkiler (Kurşun vd 2016). Bitki ve topraklarda Ca/B oranının önemli olması nedeni ile kalsiyum oranı fazla olması bor elementi ihtiyacını fazla olmasını gerektirir. Bitkilerdeki bor eksikliği susuz boraks,

boraks pentahidrat gibi bor mineralleri içeren gübrelerin bitki üzerlerine püskürtülmesi ile giderilir.

Sağlık: Bor, insan vücudunun ihtiyaç duyduğu ancak vücut tarafından sentezlenemeyen bir element olduğu için besinlerle dışarıdan alınması gerekir. Bor, kalsiyum, magnezyum ve fosfor dengesini ayarlayarak sağlıklı bir kemik yapısının oluşmasını sağlar. Ayrıca kasların ve beyin fonksiyonlarının gelişimine yardım eder. Kanser tedavisinde sağlıklı hücreye zarar vermeden kanserli hücrenin imha edilmesini amaçlayan Bor Nötron Yakalama Tekniği (BNCT), kanser tedavisinde yeni bir umut olmuştur (Anonim 2005).

Metalürji: Boratlar demir - çelik üretimi ve demir dışı metal sanayiinde, ergitmeyi hızlandırdığı ve kontrollü bir cüruf oluşturduğu için yaygın olarak kullanılmaktadır. Bor bileşikleri, elektrolit kaplama ve elektrolitik kazanım işlemlerinde kullanılmaktadır. Nikel kaplamada borik asit, kalay kurşun, bakır ve nikel gibi metallerin elektrolitik işlemlerinde fluoboratlar ve fluoborik asitler elektrolit olarak kullanılmaktadır. Alaşımlarda, ferrobör özellikle çeliğin sertliğini artırmak için kullanılmaktadır (DPT 2001; Kavcı 2013).

Nükleer Uygulamalar: Bir bor atomu, bir nötron absorbe etme kapasitesine sahip olduğu için nükleer uygulamalarda kullanılmaktadır. Atom reaktörlerinde borlu çelikler, bor karbürler ve titanbor alaşımlar nötron absorbanı olarak görev yapmaktadır. Atom reaktörlerinin kontrol sistemleri ve soğutma havuzlarında B¹⁰ kullanılırken, nükleer atıkların depolanması için kolemanit tercih edilmektedir (Reinmuth *et al.* 1984).

Enerji Depolama: Termal depolama pillerinde sodyum sülfat ve su ile yaklaşık %3 boraks dekahidratın kimyasal karışımı, gündüz güneş enerjisini depolar, depolanan bu enerji gece ısınma amacıyla kullanılır. Ayrıca, binalarda tavan malzemesine konulduğu takdirde, güneş ışınlarını emerek evlerin ısınmasını sağlayabilmektedir.

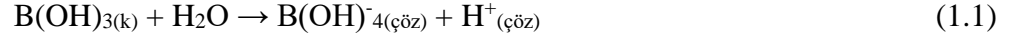
Bor, demir ve nadir toprak elementlerinin belirli oranlarda bileşimi, %70 enerji tasarrufu sağlamaktadır. Bu güçlü manyetik ürün; bilgisayar disk sürücüleri, otomobillerde doğru akım motorları, ev eşyaları ile portatif güç aletlerinde kullanılmaktadır (DPT 2001).

Otomobil Hava Yastıkları ve Antifriz: Bor, hava yastıklarının hemen şişmesini sağlamak amacıyla kullanılmaktadır. Çarpma anında elementel bor ile potasyum nitrat toz karışımı elektronik sensör ile harekete geçirilir. Sistemin harekete geçirilmesi ve hava yastıklarının harekete geçirilmesi için geçen toplam zaman 40 milisaniyedir. Ayrıca bor, otomobillerde antifriz olarak ve hidrolik sistemlerde de kullanılmaktadır (DPT 2001).

Yakıt: Amerikan Deniz Araştırma Ofisi ve Amerikan Ordusu, karboranları katı roket yakıtı olarak kullanılmak için araştırmalar yapmıştır. Amerikan Donanması tarafından önceleri uçak yakıtı olarak kullanılmış olan sodyum tetraborat, özel uygulamalarda yakıt katkı maddesi olarak kullanılmaktadırlar. Boranlar, hidrojenle karşılaştırıldığında daha yüksek performansla yanmaktadır. B_2H_6 ve B_5H_9 gibi bor hidrürlerin, uçaklarda yüksek performans potansiyelleri nedeniyle yakıt olarak kullanımları araştırılmış, ancak pahalı olmaları ve toksik etkilerinden dolayı kullanımları uygun bulunmamıştır (Garrett 1998).

1.4.1. Borik asit (H_3BO_3)

Borik asit, molekül ağırlığı 61,84 g/mol, ergime noktası $169^\circ C$ ve özgül ağırlığı 1,44 g/cm³ olan zayıf bir asittir (Yünlü 2016). Herhangi bir boratın sulu çözeltisinin asitlendirilmesi sonucu oluşan ortoborik asitin (H_3BO_3) beyaz ve yumuşak kristalleri, doymuş çözeltinin $85^\circ C$ 'den $45^\circ C$ 'ye soğutulması ile elde edilmektedir (Kavcı 2013). Borik asitin su içindeki çözünme hızı artan sıcaklıkla artmaktadır. Borik asit zayıf bir asittir ancak hidroksil iyonlarını kabul etmesinden dolayı bir Lewis asidi gibi davranır (Kirk-Othmer 1990).



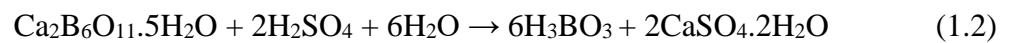
Borik asitin başlıca kullanım alanları; yanmaz kumaş üretimi, cam, deri, elektroliz banyoları, çelik sertleştirme, kozmetik, deterjan sanayi, ticari böcek öldürücü üretimi ve ahşap koruyucularının üretimi şeklindedir.

Susuz Borik Asit

Ticari olarak önemi olan bor oksit (B_2O_3), genellikle borik asitten uygun sıcaklıkta su kaybettirilerek elde edilir. Bor oksit renksiz, camsı görünümlü ve oda sıcaklığında higroskopiktir. Ticari olarak satılan bor oksit genellikle %1 su içermektedir. (Balkan vd 1979). Cam sanayinde susuz boraks ve bor oksit yaygın olarak kullanılır. Borik asitten su buharlaştırmak için yüksek sıcaklıklarda çalışılması gerekmektedir. Çalışılan bu sıcaklıklarda su buharlaşıp uzaklaşırken bor oksit kaybı fazla olmaktadır. Enerji ve hammadde açısından cam üretiminde borik asit yerine bor oksit kullanılması daha avantajlıdır. Pek çok organik reaksiyonun katalizörü olan boroksit, çeşitli camlarda, porselen sırlarının hazırlanmasında, seramik kaplamalarda, ergitme işlemlerinde kullanılır. Susuz boraksın yüksek bor trioksit içeriği bir avantaj olsa da, yüksek fiyatı üretimde kullanımını kısıtlamaktadır (Yünlü 2016).

1.4.2. Kolemanit mineralinden borik asit üretimi

Ülkemizde üretimi Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü tarafından yapılan borik asit, kolemanitin sülfürik asit ile reaksiyonu sonucunda üretilmektedir. Aşağıdaki denklemden görüldüğü gibi reaksiyon sonucu borik asit ve jips meydana gelir (Taylan vd 2004).



$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (jips) oldukça düşük çözünürlüğü nedeniyle çözeltilen kolayca ayrılır ve kalan çözeltilen borik asit kristallendirilir (Taylan vd 2004). Jipsin düşük çözünürlüğünün kazandırdığı avantaj, kalsiyum iyonu ile düşük çözünürlüklü tuzlar oluşturabilen diğer tüm asitler (örneğin fosforik asit, okzalik asit vs.) için de geçerlidir. Kalsiyum iyonu ile yüksek çözünürlüğe sahip tuzlar oluşturan asitlerin borik asit üretim süreçlerinde kullanımı, prosesin yapısını kısmen değiştirir. Çözünürlüğü yüksek kalsiyum tuzunun kademeli kristalizasyonla borik asitten ayrılması gereklidir. Ancak, borik asit kristallerinin yüksek çözünürlüklü tuzların derişik çözeltilerinden ayrılması ve yeterli saflıkta borik asit üretimi için, sülfürik asit prosesine göre çok daha etkin bir yıkama gereklidir. Yıkama aşamaları, prosesin su dengesini etkilemektedir (Kuşay vd 2010).

Türkiye’de maden yataklarının işletilmesi sırasında oluşan çevre sorunları hava, toprak, su kirliliği ve artan atıklar nedeniyle oluşan depolama sorunudur (Karadeniz 1996). ABD’de bor madenlerinin işletilmesi sırasında oluşan atıkların çevreye olumsuz etkilerini en aza indirmek için alınması gereken tedbirler öncelikli çalışmadır (Griffin and Downing 2001).

Atıkların çevreye verdikleri zararlar ülkemizde madencilikğin ilerlemesi ve büyümesini etkileyen en önemli problemlerden biridir. Bu yüzden atıkların bertaraf edilmesi ve çevreye olan zararlarının minimum düzeye indirilebilmesi için çeşitli standartlar, yönetmelikler ve kanunlarla getirilen sınırlamalar bulunmaktadır (Karadeniz 1996; Çolak 1997).

1.5. Bor Atıklarının Çevreye Etkisi ve Değerlendirilmesi

İnce boyutlu katı veya çamur halde zenginleştirme tesislerinden çıkan atıklar, çevre bilinci gelişmeden önce yaygın olarak maden sahası yakınındaki alanlara, denizlere, atık barajlarına, göllere ve nehirlere dökülmekteydi. Çağımızda doğal kaynakların azalması ve çevre kirliliğinin artması nedeniyle, endüstriyel kirlenmenin kontrol edilmesi ve oluşan atıkların değerlendirilmesi büyük önem arz etmektedir. Giderek önem kazanan

çevrenin korunması ve kaynakların daha etkin bir şekilde kullanılması, atıkların değerlendirilmesi ile mümkündür. Bor atıklarının en uygun biçimde bertaraf edilmesi, eğer bu mümkün değilse geri kazanılması yönünde çalışmalar yapılmaktadır (Bentli 2002). Bunlardan bazıları; tuğla üretiminde (Christogerou 2009), seramik üretiminde (Genç vd 1998; Kavas vd 2005), cam, emaye alanında (Yaman vd 1998), çimento katkı maddesi olarak (Erdoğan ve Demirbaş 1992; Boncukcuoğlu *et al.* 2002; Elbeyli *et al.* 2003) ve gübre hammaddesi olarak (Chou 1996; Guliyev 2015) kullanımındadır.

Balıkesir'in Bandırma ilçesinde ve Kütahya'nın Emet ilçesindeki Eti Maden İşletmeleri Tesislerinde borik asit fabrikaları bulunmakta ve yılda 385 bin ton borik asit üretilmekte ve yaklaşık olarak 1155 bin ton borojips oluşmaktadır (Yünlü 2016). Borojips atığının içeriğinde %3-7 B_2O_3 bulunmaktadır (Boncukcuoğlu *et al.* 2002a; Metin 2007). Görüldüğü gibi her yıl yaklaşık 35-80 bin ton B_2O_3 borojipsin içeriğinde atık olarak atılmaktadır. Atık borojipsin içeriğindeki B_2O_3 miktarı, bazı ülkelerin kullandıkları cevher ve göl sularındaki B_2O_3 tenöründen çok daha yüksektir (Kıhç 2004). Bu atık, genellikle açık arazilerde depolanmaktadır. Uygun olmayan depolama koşullarında, yağmur sularının etkisi ile borojipste bulunan B_2O_3 çözünür, toprak ve suya karışır. Toprak ve suda belirli bir düzeyin üzerinde bulunan bor toksik etki gösterdiğinden dolayı çevre açısından tehdit oluşturmaktadır. Aynı zamanda, artan atıkların depolanması için daha fazla alana ihtiyaç duyulması önemli bir problemdir.

Teknolojik olarak ileri düzeyde ülkeler başta olmak üzere, dünyanın birçok ülkesinde araştırmacılar ve işletmeler, üretim tesislerinden çıkan bu atıkların bertaraf edilmesi için yoğun çaba sarfetmektedirler. Yapılan çalışmaların çoğu bu atıkların cam ve seramik endüstrisinde ve yapı malzemesi üretiminde katkı malzemesi olarak kullanılması yönündedir (Oruç vd 2004).

Uygun bir şekilde atıkların değerlendirilmesinin sağlayacağı avantajlar;

- Atıkların çevreyi ve su kaynaklarını kirletmesi önlenir.
- Atıkların depolamasından doğan sorunlar ve depolama maliyeti azalır.

- Atıkların değerlendirilmesi sonucu oluşan ürün ile ek bir kazanç sağlanır.

1.6. Kimyasal (Yapay) Gübreler

Tarımsal ürünlerin verimini arttırmak için toprağa katılan kimyasal maddelere gübre denir (Kacar 2012). Zamanla tarım yapılan topraklar mineral bakımından fakirleşir ve yetiştirilen bitkilerin gelişimi azalır. Bitkilerin gelişmesi için çeşitli minerallere duyulan ihtiyaçtan dolayı düzenli olarak toprağa gübre uygulaması yapılmalıdır. Yapay gübreler aşağıdaki etkenlere göre sınıflandırılır (Biçer ve Yalçın 2007).

Tek besleyici: Triple süperfosfat, borik asit, üre

Çoklu besleyici: Kompoze gübreler, monopotasyum fosfat, diamonyum fosfat

Kimyasal olarak birleştirilmiş: Nitrofosfat, amonyumfosfat

Bu etkenler dikkate alınarak kimyasal gübreler bitki besin elementlerine göre üç ana bölümden toplanırlar (Kacar 2013):

1. Birincil bitki besin elementleri (azot, fosfor, potasyum)
2. İkincil bitki besin elementleri (kalsiyum, magnezyum, sodyum, kükürt)
3. Mikro bitki besin elementleri (bor, bakır, kobalt, demir, mangan, çinko)

Bitkilerin gelişimi için kullanılan mineral gübrelerin bileşimleri ve formülleri Çizelge 1.7'de verilmiştir (Gupta 1984; Anonim 2002; Anonim 2012).

Çizelge 1.7. Bitkilerde kullanılan kimyasal gübreler

Gübre	Formülü	Kütleli %
Fosforlu gübreler		%P₂O₅
Süperfosfat	CaH ₄ (PO ₄) ₂ .H ₂ O+nCaSO ₄ .2H ₂ O	16-20
Triple süperfosfat	CaH ₄ (PO ₄) ₂ .H ₂ O	38-50
Dikalsiyum fosfat	CaHPO ₄	27-42
Tomas fırını cürufu	4CaO.P ₂ O ₅ +5CaO.P ₂ O ₅ .SiO ₂	14-20
Azotlu gübreler		%N
Amonyum nitrat	NH ₄ NO ₃	33-35
Amonyum sülfat	(NH ₄) ₂ SO ₄	20-21
Sodyum nitrat	NaNO ₃	15-17
Kalsiyum nitrat	Ca(NO ₃) ₂	13-15
Potasyum gübreleri		%K₂O
Silvinit	KCl+NaCl	12-15
Potasyum klorür	KCl	50-62
Potasyum sülfat	K ₂ SO ₄	48-52
Borlu gübreler		% B
Sodyum borat	Na ₂ B ₄ O ₇	10
Borik asit	H ₃ BO ₃	14
Boraks pentahidrat	Na ₂ B ₄ O ₇ .5H ₂ O	14,3
Kalsiyum borat	Ca ₃ (BO ₃) ₂	7
Çözültide boratlı gübre		2

1.6.1. Fosfatlı gübreler

Fosfor, bitkiler için olduğu kadar insanlar içinde önemli bir besin elementidir (Kacar 2013). Günümüzde tarım ürünlerinde saptanan fosfor eksikliği, ülkemizde ve dünyanın değişik ülkelerinde önemli sorunlardan birisi olarak görülmektedir (Fageria and Baligar 2001; Faye *et al.* 2006; Güçdemir 2006). Fosforlu gübrelerin kullanılması zorunlu ve gereklidir. Dünyada üretilen ham fosfatların %90'ı kimyasal gübre üretiminde

kullanılmaktadır (Kacar 2013). Ham fosfatların gübre olarak tarımsal değeri üzerinde birçok araştırma yapılmıştır (Moschler *et al.* 1957; Ensminger *et al.* 1967; Çağatay vd 1973; Ülgen ve Alemdar 1978).

Fosfat asidinin kalsiyum tuzları yaygın bir şekilde fosfat gübreleri olarak kullanılır. Tomas çelik üretim konverterlerinden çıkan cürufur, hayvan kemiklerinden elde edilen fosfatlar, doğal trikalsiyum, fosfat yatakları fosfatlı gübrelerin imalinde kullanılan çeşitli kaynaklardır. En önemli kaynaklar Amerika ve Fas'ta bulunmaktadır (Biçer ve Yalçın 2007). İnce bir şekilde öğütülme işlemine tabi tutulan bu fosfatlar başka hiçbir işleme gerek kalmaksızın asidik topraklarda kullanılabilir. Fosfat kayasında mevcut olan trikalsiyum fosfat ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) suda ve zayıf organik asitlerde çözünmez. Bitki kökleri, ihtiyacı olan fosfor bileşimini suda çözünen fosfattan alabildikleri için, fosfat bileşimini suda çözünebilen $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2$ gibi kalsiyum bileşiklerine haline dönüştürmek gereklidir (Biçer ve Yalçın 2007). Çizelge 1.8'de fosforlu katı gübreler verilmiştir (Kacar 2012).

Çizelge 1.8. AB standartlarına göre üretilen fosforlu katı gübreler

No	Tip İsmi	P_2O_5 içeriği, %, kütlice en az	İstenilen diğer bilgiler
1	Normal Süper Fosfat	16	P_2O_5 'in en az %93'ü suda çözünür olmalı
2	Konsantre Süper Fosfat	38	P_2O_5 'in en az %93'ü suda çözünür olmalı
3	Dikalsiyum Fosfat	38	P_2O_5 'in en az %98'i suda çözünür olmalı

1.6.2. Azotlu gübreler

Azotlu gübrin verimi önemli ölçüde etkilediği belirlenmiştir (Kacar 2012). Azotlu gübreler, amonyum ve nitrat tuzları halinde yaygın olarak kullanılırlar. Tarımda yaygın olarak kullanılan azotlu gübreler amonyum sülfat, amonyum nitrat, amonyum hidroksit ve üredir. Üre %45-47 oranında azot içerirken, amonyum sülfat %21-23 oranında azot içerir. Potasyum nitrat ve kalsiyum nitrat dışındaki bütün azotlu gübreler toprak

üzerinde asidik etki gösterirler. Ancak oluşan bu etki kireçleme yöntemi ile kolayca giderilebilir (Biçer ve Yalçın 2007). Çizelge 1.9'da AB standartlarına göre üretilen azotlu katı kimyasal gübrelerin bir kısmı verilmiştir (Kacar 2012).

Çizelge 1.9. AB standartlarına göre üretilen azotlu katı gübreler ve özellikleri

Tip ismi	N İçeriği, %, kütlece en az	Kimyasal formülü	Molekül ağırlığı (g.mol ⁻¹)	Özgül ağırlığı (g.cm ⁻³)	Suda çözünürlüğü, (g/100g)	
					0°C	100°C
Kalsiyum nitrat	15,0	Ca(NO ₃) ₂	164	2,50	102	364
Amonyumsülfat	19,7	(NH ₄) ₂ SO ₄	132	1,80	70,6	103,8
Amonyum nitrat	20,0	NH ₄ NO ₃	80	1,77	118,3	843
Üre	44,0	NH ₂ CONH ₂	60	1,33	66,7	733

1.6.3. Borlu gübreler

Bitkilerin normal büyüme ve gelişmesi için gerekli olan makro besleyici elementlerin yanısıra, mikro besleyici elementler de önemli rol oynamaktadır. Bu mikro elementlerden en önemlilerinden biri bordur (Göçmen vd 2008). Bor bitkilerin normal gelişimini sağlar, verimini ve hastalıklara dayanıklılığını artırır (Blevins and Lukaszewski 1998; Brown *et al.* 2002). Borun toprakta normal miktardan az olması, bitkilerin normal gelişimini etkiler ve elde edilen ürünün kalitesini düşürür. Borlu gübre verilmiş topraklarda ekilen bitkilerde tozlanma, meyve tutumu, meyve verimi ve meyvelerin kalitesi artar (Ganie *et al.* 2013). Borlu gübrelerin, fındıkta boş meyve oluşumunu azaltarak verim üzerinde etkili olduğu (Silva *et al.* 2003), kirazda meyve kalitesini ve görünümünü iyileştirdiği (Wojcik *et al.* 2006), domatesin verimini %18 oranında arttırdığı (Huang and Snapp 2004), armudun depolama süresini uzattığı (Xuan *et al.* 2001), pamuk verimini artırdığı ve tütün yaprağındaki nikotin içeriğini önemli şekilde arttırdığı (Mauhammad *et al.* 2010) belirlenmiştir.

Bitkilerin gelişmesi ve optimal derecede ürün vermeleri için bor gerekli bir element olmasına rağmen, gerektiğinden fazla miktarda bulunması durumunda zehirli bir elementtir. Topraklarda bulunması gereken miktar 2-200 ppm arasındadır. Bu miktarın %5'inden daha az bir miktardan bitkiler faydalanabilir (Biçer ve Yalçın 2007). Bitkilerin bor ihtiyacı farklılık göstermektedir. Çizelge 1.10'da bitkiler bor ihtiyaçlarına göre sınıflandırılmıştır.

Çizelge 1.10. Bor gereksinimlerine göre bitkilerin gruplandırılması

Bor İhtiyacı Az Olan Bitkiler	Bor İhtiyacı Orta Olan Bitkiler	Bor İhtiyacı Fazla Olan Bitkiler
Soya fasulyesi	Tas yoncası	Seker pancarı
Yesil fasulye	Domates	Karnabahar
Ahududu	Mısır	Kuskonmaz
Buğday	Marul	Ayçiçeği
Patates	Zeytin	Kereviz
Yulaf	Pamuk	Salgam
Arpa	Soğan	Lahana
Çilek	Havuç	Turp
Keten	Tütün	Elma

Bitkilerde önemli metabolik işlevlere sahip olan borun eksikliği durumunda bitki gelişimi olumsuz yönde etkilenmektedir (Loomis and Durst 1992; Velioğlu vd 1999).

Tarımda üretimi sınırlayan en önemli faktör sulama suyu ve su içerisindeki endüstriyel atıklardan oluşan zehirli maddelerdir. Sulama suyundaki bor miktarının normal seviyenin üstüne çıkması halinde bitki gelişimi olumsuz etkilenmektedir. Yapraklarda sararmalar meydana gelmekte, yaprakların büyüme hızında yavaşlama ve dökülme ile bitki veriminin düştüğü gözlenmektedir.

1.7. Çözünme Mekanizmaları

Endüstriyel olarak hammaddeden başlayarak sonuç ürüne ulaşılırken en ekonomik yöntem kullanılmak istenilir. Bu amaca ulaşabilmek en önemli faktör üretim için gerekli olan reaktörün optimum şekilde dizayn edilmesidir. Reaktör tasarımı yapabilmek için ilgili reaksiyonun kinetiğinin belirlenmesi gerekir. Kimyasal kinetik, reaksiyona giren türler ile reaksiyon hızı arasındaki ilişkiyi tanımlayan önemli bir kriterdir. Kimyasal kinetik; reaksiyonun hızını ve reaksiyon hızını etkileyen faktörleri belirler ve sonuçları irdeler. Kimyasal kinetikte çözünme reaksiyonları, reaktör içerisindeki fazın tipine ve sayısına göre homojen ve heterojen reaksiyonlar olmak üzere iki sınıfta incelenir (Levenspiel 1999; Aslan 2008; Gülezgin 2010; Kızılca and Çopur 2015).

Homojen reaksiyonlar: Reaksiyona giren reaktanlar ve reaksiyon ürünleri tek bir faz halinde bulunurlar. Faz katı, sıvı veya gaz olabilir. Ancak katı reaktanın çok gözenekli olduğu durumda, akışkanın tanecik içine kolayca nüfuz edebildiğinden dolayı bu tip reaksiyonlar homojen reaksiyonlar olarak düşünülebilir. Homojen reaksiyonlar, kendi aralarında katalitik olan ve katalitik olmayan reaksiyonlar olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Katalitik reaksiyonlarda katalizör, reaksiyonun gerçekleştiği fazda olmalıdır.

Heterojen reaksiyonlar: Çözünme reaksiyonları, iki veya daha fazla fazın birlikte olduğu sistemlerdir. Heterojen reaksiyonlar sanayi için çok önemli bir yer tutmaktadır. Hidrometalurjik ve pirometalurjik işlemlerin çoğu heterojendir. Liçing işlemleri heterojen reaksiyonlardır. Reaksiyon ara yüzeyde meydana gelir ve ara yüzey reaksiyonunda kinetik açıdan etkili olabilen olaylar (Gülezgin 2010):

1. Akışkan içinde bulunan reaktanın akışkan filmi içinden reaktifin yüzeyine difüzyonu
2. Akışkanın gözenekli katı içine difüzyonu
3. Akışkanın katı yüzeyine difüzyonu
4. Akışkan ve katı arasındaki ara yüzey kimyasal reaksiyonu
5. Katı yüzeyden akışkan ürünlerin desorpsiyonu

6. Çözünebilir ürünlerin akışkan filmine difüzyonu

Heterojen reaksiyonların hızını etkileyen faktörler aşağıdaki gibidir:

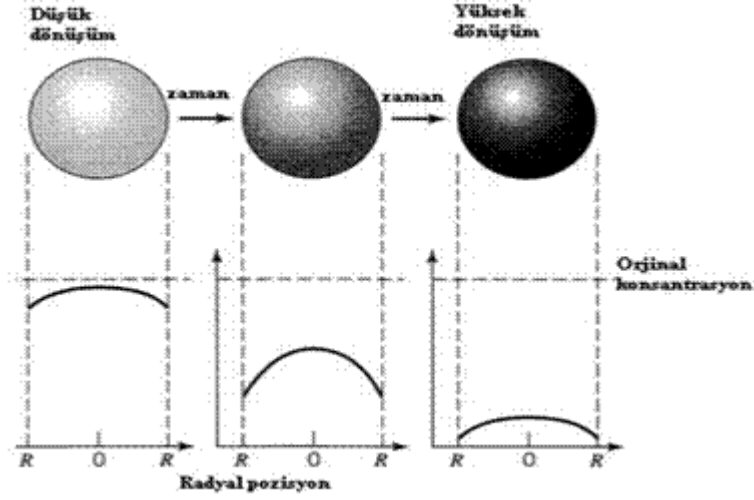
- Kütle transfer katsayıları ve akışkan fazın difüzyon karakteristiği,
- Reaksiyon kabının geometrisi,
- Fazlar arasında ara yüzey alanı,
- Sıcaklık,
- Basınç,
- Kütlesel hız, türbülans derecesi gibi akışkan dinamiği ile ilgili faktörler,
- Fazlarının temas şekilleri,
- Aktivasyon enerjisi,
- Reaktan konsantrasyonu.

Heterojen faz reaksiyonlarının en yaygın olarak kullanılan iki temel model; ilerleyen dönüşüm modeli ve reaksiyona girmemiş çekirdek modelidir (Aslan 2008; Gülezgin 2010).

1.7.1. İlerleyen dönüşüm modeli

Bu modele göre; reaktanın taneciğın içine girdiği, reaksiyonun taneciğın her tarafından meydana geldiği ve muhtemelen tanecik içinde farklı noktalarda reaksiyon hızlarının farklı olduğu kabul edilir.

Katı reaktanın gözenekli olduğu ve akışkanın taneciğın içine kolayca nüfuz edebildiği hallerde, akışkan ile katı arasındaki reaksiyonun homojen bir ortamda meydana geldiği ve homojen reaksiyon hızının sistemi kontrol ettiği düşünülebilir. Böyle reaksiyonların hızı homojen reaksiyonlar için kullanılan hız denklemleri ile ifade edilebilir. Şekil 1.2'de ilerleyen dönüşüm modeli gösterilmiştir (Levenspiel 1999).



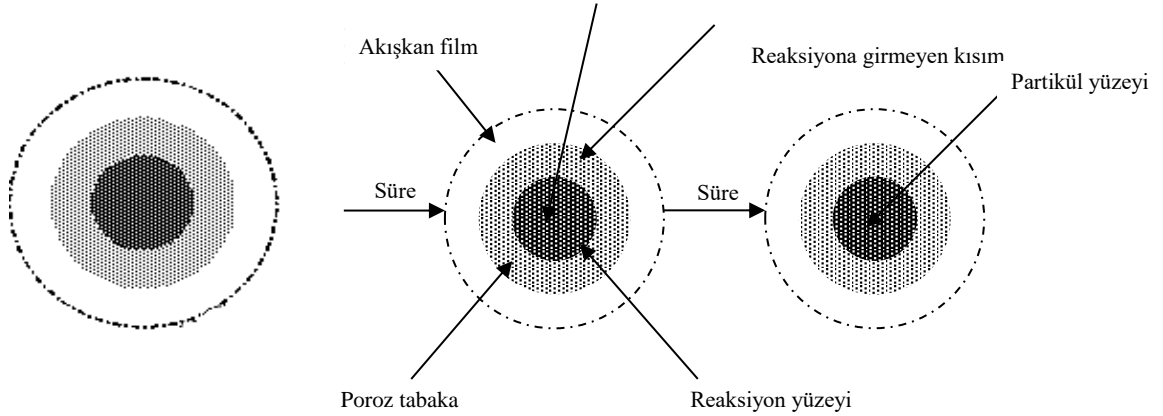
Şekil 1.2. İlerleyen dönüşüm modeli

1.7.2. 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 merkezine doğru henüz reaksiyona girmemiş bir çekirdeğin kaldığı kabul edilir. Kısmen reaksiyona girmiş olan katı taneciklerin ara kesitine bakıldığında, reaksiyona girmemiş olan katı maddelerin bir kül tabakasıyla çevrili olduğu görülür. Bu model, sabit boyutlu küresel tanecikler için reaksiyona girmemiş çekirdek modeli ve büzülen tanecik modeli olarak ikiye ayrılır.

1.7.2.a. Sabit boyutlu küresel tanecikler için reaksiyona girmemiş çekirdek modeli

Katının çevresi, oluşan ürün ve inert katı tarafından bir poroz tabakayla kaplanır. Zamanla çekirdek küçülürken poroz tabaka büyür, ancak taneciğin büyüklüğü sabit kalır. Reaksiyona girmemiş çekirdek modelinin şematik gösterimi Şekil 1.3'de verilmiştir (Levenspiel 1999).



Şekil 1.3. Reaksiyona girmemiş çekirdek modeli

Bu modele göre temel basamaklar:

1. Akışkanda bulunan reaktantın, akışkan ana kütesinden kül filminin yüzeyine gelinceye kadar akışkan filmi içinden difüzyonu
2. Kül filmi yüzeyine gelen akışkanın, reaksiyona girmemiş çekirdek yüzeyine gelebilmesi için kül filminden difüzyonu
3. Reaksiyona girmemiş çekirdek yüzeyine gelen akışkanın, bu katı ile reaksiyona girmesi
4. Reaksiyon yüzeyinde meydana gelen akışkan ürünlerin, kül filminden geçerek akışkan filmine difüzyonu
5. Akışkan filmine gelen bu ürünlerin akışkan filminden, akışkan ana kütesine difüzyonu

İncelenen bir sistemde bu basamakların tümü her zaman gözlenmeyebilir. Kademelerin her biri reaksiyon üzerine bir direnç etkisi gösterir ve en yüksek direnci gösteren kademe reaksiyon hızını kontrol eder. Bu dirençler seri olarak birbirini takip ettiğinden, toplam direnç bu dirençlerin toplamına eşittir. Dolayısı ile bu kademelerden yararlanarak sistemin; akışkan filminden difüzyon kontrollü, kül filminden difüzyon kontrollü ve kimyasal reaksiyon kontrollü olduğuna karar verilebilir (Tunç 1994).

Akışkan filminden difüzyon kontrollü: Yüzeyde reaksiyonun çok hızlı bir şekilde gerçekleşmesi ile reaktan (C_{As}) tükenerek ürüne dönüşmektedir. Bundan dolayı tanecik

$$bk_g(C_{Ag} - C_{As}) = bk_g C_{Ag} = \text{sabit} \quad (1.5)$$

Katı içindeki B'nin yoğunluğu ρ_B ve taneciğin hacmi V ise katı içindeki B'nin miktarı;

$$N_B = \rho_B V \quad (1.6)$$

$$-dN_B = -bN_A = -\rho_B dV = -\rho_B d\left(\frac{4\pi r_c^3}{3}\right) = -\rho_B 4\pi r_c^2 dr_c \quad (1.7)$$

1.7 eşitliği 1.4 eşitliğinde yerine yazılarak Eşitlik 1.8 elde edilir (r_c ; reaksiyona girmemiş çekirdeğin yarıçapıdır).

$$-\left[\frac{1}{S_{diş}}\right] * \left[\frac{dN_B}{dt}\right] = -\left[\frac{\rho_B r_c^2}{R^2}\right] * \left[\frac{dr_c}{dt}\right] = bk_g C_{Ag} \quad (1.8)$$

1.8 eşitliğinin $t=0$ da $r_c=R$ ve $t=t'$ de $r_c= r_c$ sınır şartları altında integrali alınırsa aşağıdaki ifadeler elde edilir.

$$-\left[\frac{\rho_B}{R^2} \int_R^{r_c} r_c^2 dr_c\right] = bk_g C_{Ag} \int_0^t dt \quad (1.9)$$

$$t = \left(\frac{\rho_B R}{3bk_g C_{Ag}}\right) * \left(1 - \left(\frac{r_c}{R}\right)^3\right) \quad (1.10)$$

Taneciğin tamamen reaksiyona girmesi durumunda 1.10 eşitliğinde $t=\tau$ ve $r_c=0$ değerleri yerine konulduğunda 1.11 eşitliği elde edilir.

$$\tau = \frac{\rho_B R}{3bk_g C_{Ag}} \quad (1.11)$$

Eşitlik 1.10 ve 1.11 eşitliklerinin birleştirilmesi ile $\frac{t}{\tau} = 1 - \left[\frac{r_c}{R}\right]^3$ ifadesi yazılır.

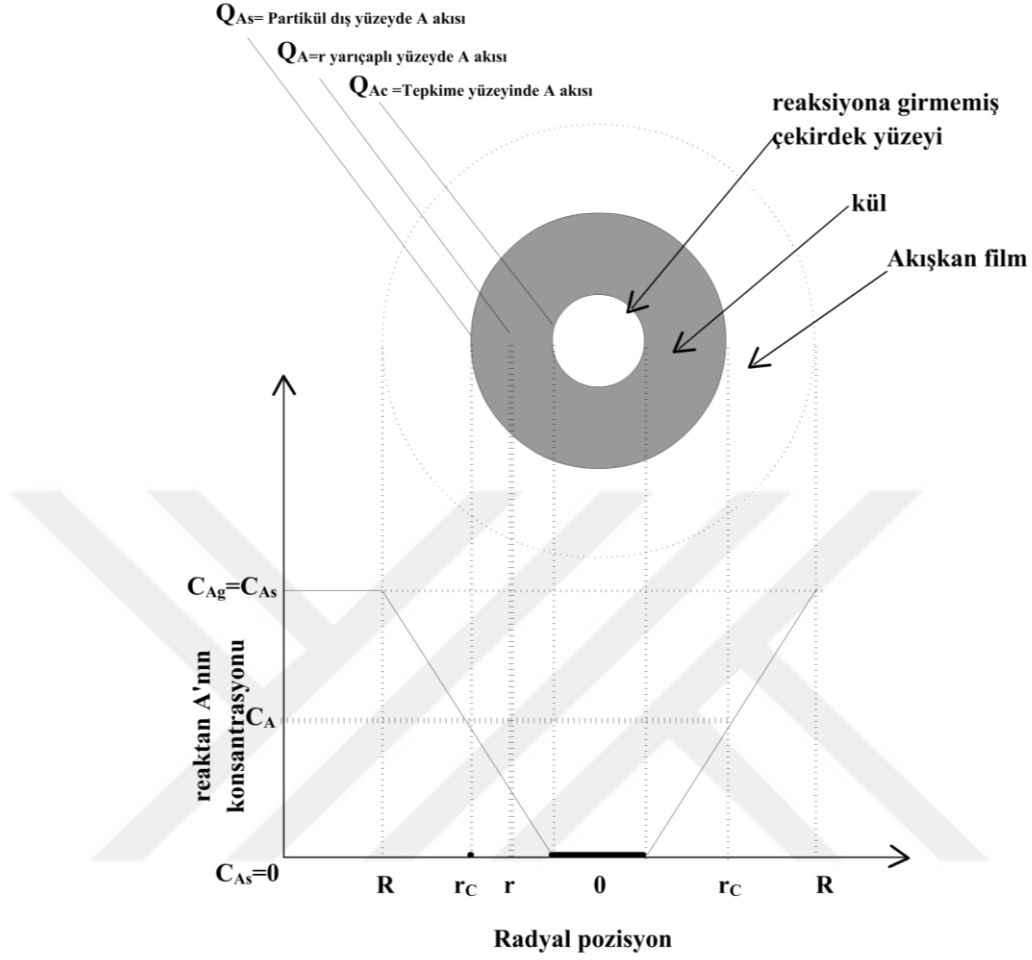
Dönüşüm için ise aşağıdaki eşitlik mevcuttur.

$$1 - X_B = \frac{\text{(tepkimeye girmemiş çekirdek hacmi)}}{\text{(partikülün toplam hacmi)}} = \frac{\frac{4}{3}\pi r_c^3}{\frac{4}{3}\pi R^3} = \left(\frac{r_c}{R}\right)^3 \quad (1.12)$$

Eşitlik 1.12'deki $(1-X_B)$ yerine yazılacak olursa, 1.13 eşitliği elde edilir (Levenspiel 1999).

$$\frac{t}{\tau} = 1 - (1 - X_B) = X_B \quad (1.13)$$

Kül filminden difüzyon kontrollü: Bu modelde zaman ve yarıçap arasındaki ilişkisini kurmak için önce akı ilişkisi kurulur. Bu amaçla kısmen reaksiyona girmiş tanecik incelenir ve çıkarılan model $r_c=R$ ve $r_c=0$ şartlarında integre edilir. Bu model Şekil 1.5'de şematize edilmiştir (Levenspiel 1999). Bu modelde hem reaktan A, hem de reaksiyona girmemiş tanecik merkeze doğru hareket etmektedir. Ancak, merkeze doğru hareket eden A'nın akış hızı, reaksiyona girmemiş taneciğin büzülme hızından çok daha büyük olduğu için, reaksiyona girmemiş çekirdeğin sabit olduğu varsayılır. Bu durumda reaktan A'nın herhangi bir andaki hızı, reaksiyon yüzeyine doğru difüzyon hızı ile ifade edilir (Aslan 2008).



Şekil 1.5. Kül filminden difüzyon kontrollü durumda reaksiyona giren tanecik

$$-\frac{dN_A}{dt} = 4\pi r^2 Q_A = 4\pi R^2 Q_{As} = 4\pi r_c^2 Q_{Ac} = \text{sabit} \quad (1.14)$$

Kül filminde A'nın akısı, Fick Yasası'nın eşmolar zıt yönlü difüzyonuna göre yazılırsa;

$$Q_A = D \frac{dC_A}{dr} \quad (1.15)$$

Q_A ifadesi Eşitlik 1.14'de yerine yazılırsa Eşitlik 1.16 elde edilir.

$$-\frac{dN_A}{dt} = 4\pi r^2 D \frac{dC_A}{dr} = \text{sabit} \quad (1.16)$$

$$-\frac{dN_A}{dt} \int \frac{dr}{r^2} = 4\pi D \int dC_A \quad (1.17)$$

Bu eşitliğin $r=R$ 'de $C_{Ag}=C_{As}$ ve $r=r_c$ 'de $C_{Ac}=0$ sınır şartlarında integre edilerek herhangi bir anda reaksiyona giren taneciğin şartlarını gösteren Eşitlik 1.18 elde edilir.

$$-\frac{dN_A}{dt} \left[\frac{1}{r_c} - \frac{1}{R} \right] = 4\pi DC_{Ag} \quad (1.18)$$

Eşitlik 1.18'de N_A ve r_c arasında Eşitlik 1.7'deki gibi bir ilişki kurularak $t=0$ 'da $r_c=R$; $t=t$ 'de $r_c=r_c$ sınır şartlarında Eşitlik 1.19'un integre edilmesi ile Eşitlik 1.20 elde edilir.

$$-\rho_B \left[\frac{1}{r_c} - \frac{1}{R} \right] r_c^2 dr_c = bDC_{Ag} \int dt \quad (1.19)$$

$$t = \frac{\rho_B R^2}{6bDC_{Ag}} \left[1 - 3 \left(\frac{r_c}{R} \right)^2 + 2 \left(\frac{r_c}{R} \right)^3 \right] \quad (1.20)$$

Tam dönüşüm gerçekleştiği kabul edilerek $r_c = 0$ ve $t=\tau$ değerleri yerine konulduğunda Eşitlik 1.21 elde edilir.

$$\tau = \frac{\rho_B R^2}{6bDC_{Ag}} \quad (1.21)$$

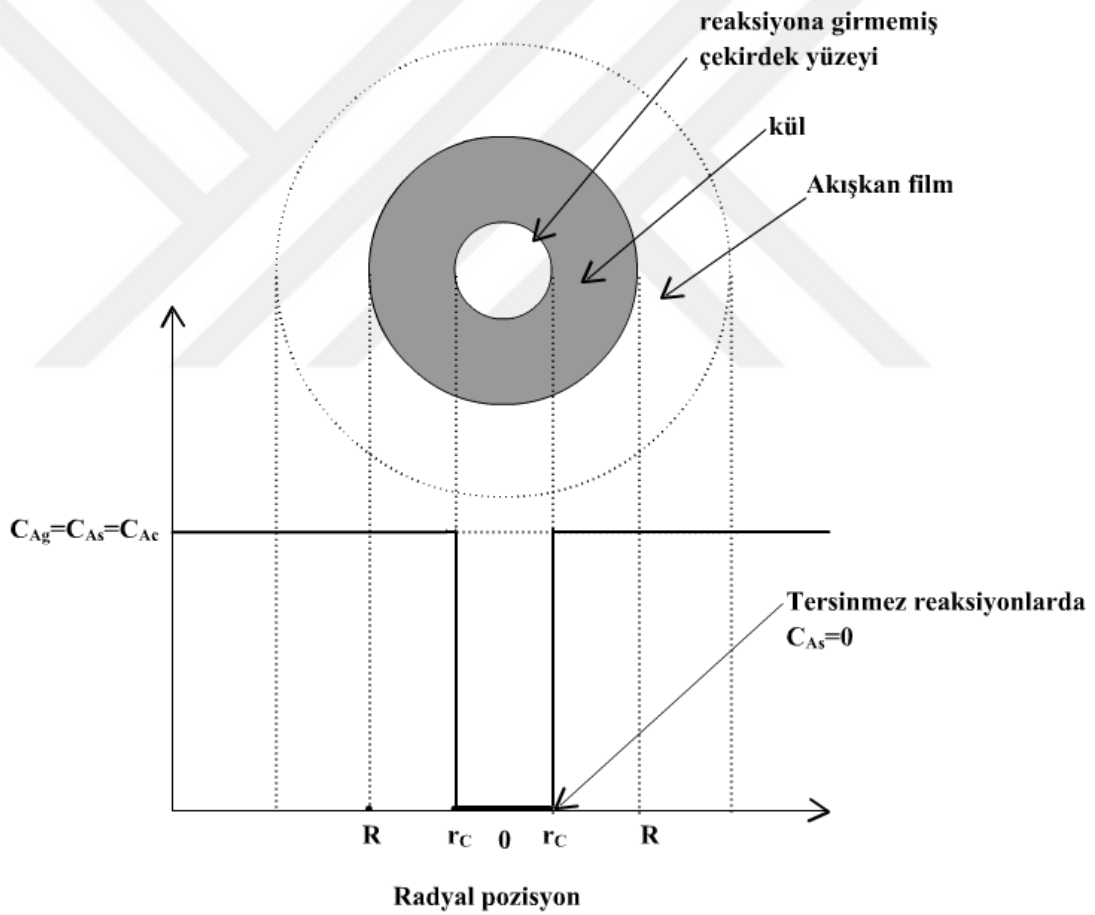
Reaksiyona girmemiş çekirdeğin zamanla yarıçapındaki değişim, Eşitlik 1.20'nin 1.21'e oranlanması sonucu Eşitlik 1.22 elde edilir.

$$\frac{t}{\tau} = 1 - 3 \left[\frac{r_c}{R} \right]^2 + 2 \left[\frac{r_c}{R} \right]^3 \quad (1.22)$$

Bu eşitlikte dönüşüm cinsinden yazılarak Eşitlik 1.23 elde edilir.

$$\frac{t}{\tau} = 1 - 3(1 - X_B)^{\frac{2}{3}} + 2(1 - X_B) \quad (1.23)$$

Kimyasal reaksiyon kontrollü: Bu sistemde reaksiyon ilerleyişi kül filminden bağımsız olarak reaksiyona giren madde miktarı, reaksiyona girmeyen çekirdeğin yüzey alanı ile orantılıdır (Aslan 2008). Böylece reaksiyona girmeyen çekirdeğin birim yüzey alanı temel alınarak Eşitlik 1.3'ün stokiometresinden reaksiyon hız denklemini Eşitlik 1.24 şeklinde yazılır.



Şekil 1.6. Kimyasal reaksiyon kontrollü durumda reaksiyona giren tanecik

$$-\left[\frac{1}{4}4\pi r_c^2\right] * \left[\frac{dN_A}{dt}\right] = -\left[\frac{b}{4\pi r_c^2}\right] * \left[\frac{dN_A}{dt}\right] = bk_s C_{Ag} \quad (1.24)$$

Eşitlik 1.24'de N_B r_c arasında Eşitlik 1.7'deki gibi bir ilişki kurularak $t=0$ 'da $r_c=R$; $t=t'$ 'de $r_c=r_c$ sınır şartlarında Eşitlik 1.25'in integre edilmesi ile Eşitlik 1.27 elde edilir.

$$-\left[\frac{\rho_B 4\pi r_c^2}{4\pi r_c^2}\right] * \left[\frac{dr_c}{dt}\right] = -\rho_B * \left[\frac{dr_c}{dt}\right] = bk_s C_{Ag} \quad (1.25)$$

$$-\rho_B \int dr_c = bk_s C_{Ag} \int dt \quad (1.26)$$

$$t = \left[\frac{\rho_B}{bk_s C_{Ag}} (R - r_c) \right] \quad (1.27)$$

Tam dönüşüm gerçekleştiği kabul edilerek $r_c=0$ ve $t=\tau$ yazılarak Eşitlik 1.28 elde edilir.

$$\tau = \left[\frac{\rho_B R}{bk_s C_{Ag}} \right] \quad (1.28)$$

Reaksiyona girmemiş çekirdeğin zamanla yarıçapındaki değişim, Eşitlik 1.27'nin 1.28'e oranlayıp dönüşüm kesri cinsinden yazılarak Eşitlik 1.29 elde edilir.

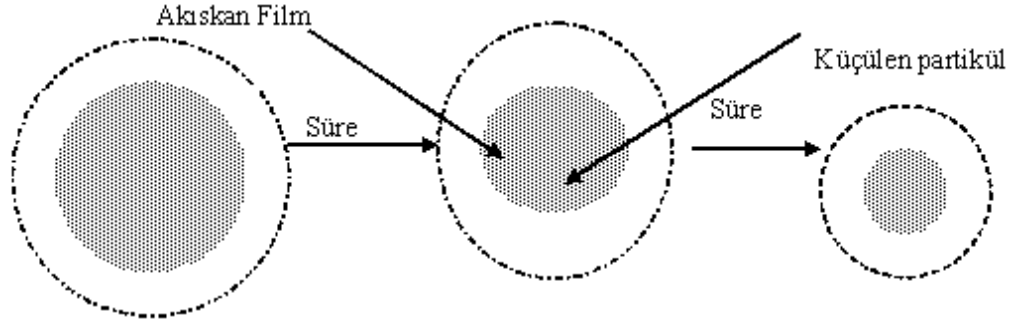
$$\frac{t}{\tau} = 1 - \frac{r_c}{R} = 1 - (1 - X_B)^{\frac{1}{3}} \quad (1.29)$$

1.7.2.b. Büzülen tanecik modeli

Bu modelde reaksiyon ilerledikçe taneciğin çevresinde herhangi bir kül (veya ürün) tabakası oluşmaz ve tanecik giderek küçülür. Olay sırasında kül tabakası oluşmadığı için bir kül direnci oluşmaz. Bu modelde olayı kontrol eden üç temel basamak mevcuttur (Levenspiel 1999):

1. Akışkan reaktanın katı parçacığın dış yüzeyini saran akışkan film boyunca difüzyon
2. Akışkan reaktan ile katı arasında yüzey reaksiyonu
3. Oluşan akışkan ürünlerinin akışkan filmini geçerek ana çözeltiliye difüzyonu

Büzülen tanecik modeli Şekil 1.7’de gösterilmektedir (Levenspiel 1999).



Şekil 1.7. Büzülen tanecik modeli

Bu durumda büzülen tanecik modeli için de ya akışkan filminden difüzyonla ya da kimyasal reaksiyonla kontrollü bir sistem olduğu düşünülebilir. Bu modelde de çoğu zaman reaksiyon hızının sadece bir dirençle kontrol edildiği kabul edilir ve diğerleri ihmal edilir.

Bu modelin reaksiyon kinetiğini belirleme aşamasında;

1. Katı taneciğin küresel olduğu,
2. Tane boyutunun reaksiyon süresince değişmediği,
3. Katının büyük bir kısmının aynı boyutta ve poroz olmadığı,
4. Taneciklerin ürün tabakasına doğru gaz fazı difüzyon direncinin olmadığı (bu daha çok küçük tane boyutlu katılar için geçerlidir),
5. Tanecikler oldukça küçük seçildiği için, taneciklerdeki iç sıcaklık gradiyentinin ihmal edildiği,
6. Reaksiyon süresince katıdaki etkin ısı iletkenliği ve etkin difüzyondaki değişimler reaktant ve ürün arasındaki reaksiyon bir dereceye kadar lineer olduğu,
7. Reaksiyonun aktivasyon enerjisi, etkin difüzyon katsayısı, termal etkinlik, ısı ve kütle transfer katsayıları, reaksiyon ısısı gibi parametreler reaksiyon süresince sıcaklık ve konsantrasyon değişimleriyle sabit kaldığı,

8. Her bir taneciğin reaksiyonunun, reaktant ve ürünleri ayıran keskin bir ara yüzeyde devam ettiği kabulleri yapılır.

Akışkan-katı reaksiyon adımlarında hız kontrol basamağı ve kinetiği hakkında karar verilirken sıcaklık, zaman ve tane boyutu göz önünde tutulmalıdır. Sıcaklık, kimyasal kontrollü işlemlerde, fiziksel kontrollü işlemlere göre çok daha etkilidir. Zaman faktörü, akışkan filminin etkisini açık bir şekilde ayırırken, kül filmi difüzyonu ile kimyasal reaksiyon kontrollü direnci ayırmada yetersiz kalmaktadır. Bu durumda tane boyutu önem kazanır. Tane boyutu faktörü, değişik tane boyutlarına (R) karşı zaman (t) grafik edildiğinde ortaya çıkar. Eğer t, R ile orantılı ise kimyasal reaksiyon kontrollü, R^2 ile orantılı ise kül filminden difüzyonla kontrol, $R^{1.5-2}$ ile orantılı ise akışkan filminden difüzyonla kontrol olduğu söylenebilir (Levenspiel 1999)

Yukarıdaki temel kabuller ve sınır şartları altında modeller için çeşitli diferansiyel denklemler çözülerek integre hız eşitlikleri elde edilmiştir (Levenspiel 1999). Akışkan-katı reaksiyonları için integre edilmiş hız denklemleri Çizelge 1.11'de gösterilmiştir.

Çizelge 1.11. Akışkan-katı reaksiyonları için integre edilmiş hız denklemleri

Durum	Hız Kontrol Basamağı	İntege Hız Denklemi	$X_B=1$ İçin Gerekli Süre (τ)	t/τ
Sabit Boyutlu Tanecik Modeli	Akışkan Filminden Difüzyon Kontrol	$t = \frac{\rho_B R^2}{3bk_g C_{Ag}}$	$\tau = \frac{\rho_B R^2}{3bk_g C_{Ag}}$	X_B
	Kül Filminden Difüzyon Kontrol	$t = \frac{\rho_B R^2}{6bDC_{Ag}} [1 - 3(X_B)^{2/3} + 2(1 - X_B)]$	$\tau = \frac{\rho_B R^2}{6bDC_{Ag}}$	$1 - 3(1 - X_B)^{2/3} + 2(1 - X_B)$
	Kimyasal Reaksiyon Kontrol	$t = \frac{\rho_B R^2}{bk_s C_{Ag}} [1 - (1 - X_B)^{1/3}]$	$\tau = \frac{\rho_B R}{bk_s C_{Ag}}$	$[1 - (1 - X_B)^{1/3}]$
Büzülen Tanecik Modeli	Akışkan Filminden Difüzyon Kontrol	$t = \frac{\rho_B R^2}{2bDC_{Ag}} [1 - (1 - X_B)^{2/3}]$ Küçük parçacıklar için	$\tau = \frac{\rho_B R^2}{2bDC_{Ag}}$	$[1 - (1 - X_B)^{2/3}]$
	Akışkan Filminden Difüzyon Kontrol	$t(\text{sabit}) = \frac{R^{2/3}}{C_{Ag}} [1 - (1 - X_B)^{1/2}]$ Büyük parçacıklar için	$\tau(\text{sabit}) = \frac{R^{2/3}}{C_{Ag}}$	$[1 - (1 - X_B)^{1/2}]$
	Kimyasal Reaksiyon Kontrol	$t = \frac{\rho_B R}{bk_s C_{Ag}} [1 - (1 - X_B)^{1/3}]$	$\tau = \frac{\rho_B R}{bk_s C_{Ag}}$	$[1 - (1 - X_B)^{1/3}]$

1.8. Çözünme Kinetiğini Etkileyen Faktörler

Liçing işlemlerinin maliyeti, tane boyutuna, liçing sıcaklığı, reaksiyonun kimyasal ya da difüzyonla kontrollü olmasına bağlı değişir.

1.8.1. Tane boyutu

Yukarıda belirtildiği gibi, reaksiyon kinetiğinde genel olarak daha küçük tane boyutu liçing verimini artırır. Kül filminden difüzyon kontrollü liçingde τ ile R^2 orantılıdır. Film difüzyon kontrollü ve kimyasal reaksiyon kontrollüde τ ile R orantılıdır.

1.8.2. Sıcaklık

Sıcaklık liçing kinetiğinde oldukça önemli bir faktördür ve genellikle yüksek sıcaklık liçing kinetik verimini artırır. Kimyasal kontrollü liçingde, reaksiyon hız sabiti Arrhenius eşitliğinde verilir. Denklem 1.30 da görüldüğü gibi sıcaklık arttığı zaman reaksiyon hız sabiti üssel olarak artar.

$$k = A \cdot e^{-\frac{E}{R}} \quad (1.30)$$

Difüzyonla kontrollü liçingde difüzyon sabiti, Eşitlik 1.31'de görüldüğü gibi yükselen sıcaklıkla lineer olarak artar.

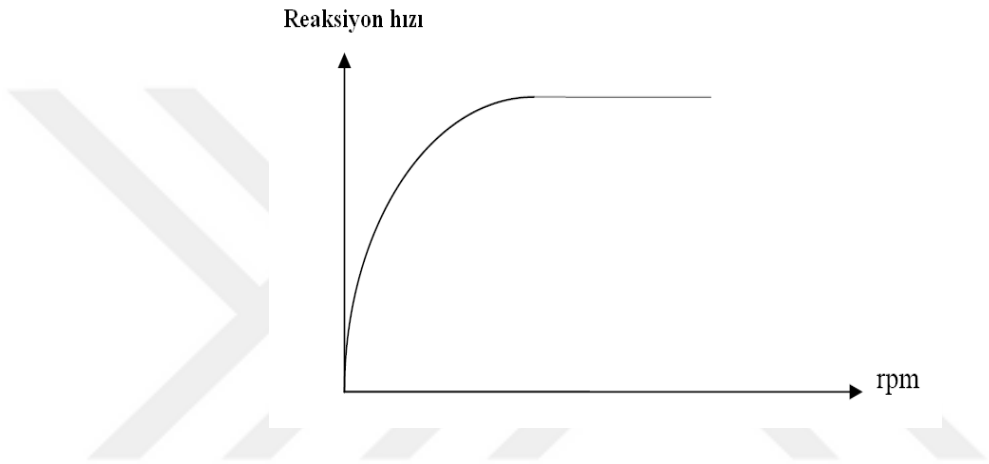
$$D = \frac{R \cdot T}{6 \cdot \pi \cdot r \cdot n \cdot N} \quad (1.31)$$

Bu eşitlikte R genel gaz sabiti, r (küresel kabul edilen) difüze olan molekülün yarıçapı,

n ortamın viskozitesi ve N avagadro sayısıdır.

1.8.3. Karıştırma hızı

Karıştırma hızının artması film tabakasının kalınlığını inceltir ve difüzyon direncinin azalmasına neden olur. Karıştırma hızı, difüzyonla kontrollü liçing işleminde liç hızını artırırken, kimyasal kontrollü liçingde ya kısmen etkilidir ya da etkisizdir. Liçing hızının karıştırma hızı ile olan değişim ilişkisi Şekil 1.8’de verilmiştir.



Şekil 1.8. Difüzyonla kontrollü liçing hızının karıştırma hızı ile olan değişimi

Bir tank içerisindeki difüzyon tabakasının liçing işlemi sırasında karıştırma hızına bağlılığı aşağıdaki formülle açıklanabilir.

$$\Delta X = L \cdot N_{Re}^{-0,9} N_{Sc}^{-\frac{1}{3}} \quad (1.32)$$

ΔX difüzyon tabakasının kalınlığı, L karakteristik uzunluk N_{Re} ve N_{Sc} Reynold sayısı ve Schmidt sayısı sırasıyla aşağıda tanımlanmıştır.

$$N_{Re} = \frac{\rho \cdot N (2r^2)}{\mu} \quad (1.33)$$

$$N_{Sc} = \frac{\mu}{\rho \cdot D} \quad (1.34)$$

μ dinamik viskozite, ρ yoğunluk, N karıştırıcının rotasyon hızı ve r karıştırıcının yarıçapı ve D difüzyon sabitidir.

1.8.4. Reaktan konsantrasyonu

Genellikle, liçing hızı reaktan konsantrasyonunun artışı ile belirli bir düzeye kadar artar. Liçing mekanizması reaktan konsantrasyonunun değişimi ile değişebilir. Liçing mekanizması reaktan konsantrasyonu yüksek değerden düşük değere değiştirildiğinde liçing mekanizmasında kimyasal kontrollüden difüzyon kontrollüye değişebilir (Habashi 1999).

2. KAYNAK ÖZETLERİ

Bor minerallerinden çeşitli bor bileşikleri üretimi için pek çok çalışma mevcuttur. Bu çalışmalar, çözünme kinetiği, çözünme optimizasyonu ve bor atıklarının değerlendirilmesi şeklindedir. Bu çerçevede yapılmış çalışmaların bir kısmı aşağıda özetlenmiştir:

Çalban *et al.* (2015), jips mineralinin ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_{(k)}$) diamonyum hidrojen fosfat çözeltilerinde çözüldürülmesini, düşük ve yüksek sıcaklıklarda incelemiştir. Parametre olarak diamonyum hidrojen fosfat konsantrasyonu, sıcaklık ve karıştırma hızı seçilmiştir. Jipsin çözünme reaksiyonun, her iki sıcaklık seviyesi için kimyasal reaksiyonla kontrol edildiği tespit edilmiştir. Düşük sıcaklıklarda aktivasyon enerjisi 34.58 kJ/mol ve yüksek sıcaklıklarda aktivasyon enerjisinin 44.45 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Düşük ve yüksek sıcaklıklara ait integre hız ifadeleri sırasıyla aşağıdaki şekilde ifade edilmiştir:

$$\left[1 - (1 - X_B)^{1/3}\right] = k_1 \cdot e^{-5159.5/T} \cdot t$$

$$\left[1 - (1 - X_B)^{1/3}\right] = k_2 \cdot e^{-5346.8/T} \cdot t$$

Guliyev *et al.* (2012), kolemanitin potasyum hidrojen fosfat çözeltilerinde çözünme kinetiğini incelemiştir. Kolemanitin çözünme hızı üzerine katı/sıvı oranı, karıştırma hızı, reaksiyon sıcaklığı, potasyum hidrojen fosfat çözelti konsantrasyonu ve tanecik boyutu parametre olarak seçilmiştir. Deneysel sonuçlar lineer paket programı statistica ile değerlendirilmiş, çözünme eğrilerinin katı/sıvı akışkan sistemi için küçülen çekirdek modeline uyduğu tespit edilmiştir. Reaksiyon sıcaklığı artışı ve karıştırma hızınının 100-500 devir.dk⁻¹ aralığında, kolemanitin çözünme oranında artış gözlemlenmiştir. Reaksiyon aktivasyon enerjisi 26.34 kJ/mol olarak belirlenmiştir.

Gür (2007), sülfürik asit çözeltilerinde kolemanitin çözünürlüğünü kesikli bir reaktörde incelemiştir. Kolemanitin çözünme hızına, karıştırma hızının etkisi olmadığı, asit konsantrasyonu ve reaksiyon sıcaklığının artması, katı/sıvı oranının azalmasıyla ile çözünme hızını arttığı gözlenmiştir. Reaksiyon aktivasyon enerjisi 41,40 kJ/mol olarak belirlenmiştir.

Gür and Alkan (2008), perklorik asit çözeltilerinde kolemanitin çözünme kinetiğini incelemişlerdir. Yapılan çalışmada karıştırma hızı, tane boyutu, asit konsantrasyonu, katı/sıvı oranı, reaksiyon sıcaklığı parametre olarak seçilmiştir. Kolemanitin çözünme hızı, katı/sıvı oranı ve tane boyutunun artması ile azaldığı, asit konsantrasyonu ve reaksiyon sıcaklığının artması ile arttığı bulunmuştur. Reaksiyonun yüzeyde kimyasal reaksiyon modeline uyduğu belirlenmiş ve aktivasyon enerji değeri 46,47 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

Kocakerim *et al.* (2007), kolemanit ile amonyum sülfat arasındaki reaksiyon üzerine katı/sıvı oranı, asit konsantrasyonu, reaksiyon sıcaklığı ve tane boyutu gibi parametrelerin etkisini araştırmışlardır. Amonyum sülfat konsantrasyonun ve sıcaklığın artışının kolemanit mineralinin çözünme hızını artırdığını gözlemlemişlerdir. Aktivasyon enerjisi 46 kJ/mol olarak bulunmuştur.

Abalı *et al.* (2006), okzalik asit çözeltilerinde tinkal mineralinin çözünme kinetiğini araştırmışlardır. Yapılan deneylerde reaksiyon sıcaklığı, tanecik boyutu, asit konsantrasyonu, karıştırma hızı, katı/sıvı oranı parametre olarak incelenmiştir. Reaksiyon sıcaklığı ve karıştırma hızının artması, katı/sıvı oranını ve tanecik boyutunun azalması ile çözünmenin arttığı gözlemlenmiştir. Deneysel veriler reaksiyon hız modellerine uygulanmış ve reaksiyon hızının ürün (veya kül) filminden difüzyon ile kontrol edildiği belirlenmiştir. Aktivasyon enerjisi 35,14 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

Yeşilyurt *et al.* (2005), kolemanit cevherinin fosforik asit çözeltilerinde çözündürülmesinin optimizasyonu incelemişlerdir. Çözünme hızını etkileyen en önemli parametrelerin, tane boyutu ve asit konsantrasyonu olduğu, karıştırma hızının etkisinin

az olduğu görülmüştür. Asit konsantrasyonu 2,7 M, reaksiyon süresi 12 dk, katı/ sıvı oranı 0,25, reaksiyon sıcaklığı 94°C, karıştırma hızı 450 devir.dk⁻¹ optimum şartlar olarak tespit edilmiştir.

Alkan and Doğan (2004), kolemanit cevherinin okzalik asit çözeltisi içinde çözünme kinetiği üzerine tane boyutu, reaksiyon sıcaklığı, asit konsantrasyonu, karıştırma hızı ve katı/sıvı oranının etkisini incelemiştir. Sıcaklık, tane boyutu ve asit konsantrasyonunun artması ile kolemanit cevherinin çözünme hızında artış gözlemlenirken, katı/sıvı oranının artmasıyla çözünme hızında azalma gözlemlenmiştir. Karıştırma hızının 550 devir.dk⁻¹ değerine kadar artması ile çözünme artmış; bu değerden sonra çözünme hızında azalma görülmüştür. Kolemanitin çözünme kinetiği heterojen ve homojen reaksiyon modellerine göre incelenmiş ve kül filminden difüzyon kontrollü reaksiyon modeline uyduğu bulunmuştur. Aktivasyon enerjisi 9,5 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

Taylan vd (2004) kolemanit ile sülfürik asit arasındaki reaksiyonu; 30, 40, 50, 60°C sıcaklık değerleri, 250-355, 500-600, 850-1000 µm boyutunda tanecikler, 200, 300, 400 devir.dk⁻¹ karıştırma hızları ve 0,1, 0,2, 0,3, 0,4, 0,5 M sülfürik asit konsantrasyon değerlerinde incelemiştir. İletkenlik değerleri ölçülerek reaksiyon incelenmiş ve kalibrasyon eğrileri kullanılarak dönüşüm değerleri hesaplanmıştır. Kolemanitin tanecik boyutunun azalması ve sıcaklığın artması ile reaksiyon hızında artış gözlemlenmiştir. Çözelti konsantrasyonunun artması reaksiyon hızı olumlu yönde etkilerken, karıştırma hızının 600 devir.dk⁻¹ değerinin üzerinde reaksiyonu etkilemediği görülmüştür. Reaksiyonun aktivasyon enerjisi 29 kJ/mol olarak bulunmuştur.

Kolemanitin sülfürik asit çözeltilerinde çözünme kinetiğinin incelendiği bir çalışmada reaksiyonun Avrami modeline uyduğu tespit edilmiştir. Reaksiyona ait aktivasyon enerjisi 29,9 kJ/mol olarak hesaplanmıştır (Okur *et al.* 2002).

Karbondioksitle veya kükürtdioksit ile doyurulmuş sularda, bor atıklarından borik asitin kazanımı amaçlayan bir çalışmada; bor atıkları için SO₂ ile doyurulmuş suyun, CO₂ ile

doyurulmuş sudan daha etkili olduğu belirlenmiştir. Bu çalışmada hız sabiti $3,37.10^{-3} \text{ dk}^{-1}$ ve aktivasyon enerjisi 33,2 kJ/mol olarak hesaplanmıştır (Demirbaş 2000).

Temur *et al.* (2000), sülfürik asit çözeltilerinde, kolemanitin çözünürlüğünü incelemiş ve çözünme hızının birinciden yalancı homojen reaksiyon modeline uyduğu belirlemiştir. Dönüşüm hızının 1M'a kadar artan asit konsantrasyonu ile arttığı, 1M'ın üzerindeki asit konsantrasyonlarında ise azaldığı görülmüştür. Bu reaksiyon için aktivasyon enerjisi 6930 kal/mol olarak bulunmuştur.

Kolemanit ile klor arasındaki reaksiyonun kinetik mekanizmasının incelendiği bir çalışmada, tanecik boyutu, katı/sıvı oranı, karıştırma hızı ve reaksiyon sıcaklığı parametre olarak seçilmiştir. Karıştırma hızının çözünme hızına etki etmediği görülmüştür. Reaksiyon sıcaklığının artması ile kolemanitin çözünme hızının arttığı fakat tane boyutunun artması ile azaldığı belirlenmiştir. Aktivasyon enerjisi 35,56 kJ/mol olarak hesaplanmıştır (Ceyhun *et al.* 1999).

Özmetin *et al.* (1996), asetik asit çözeltilerinde, kolemanitin çözünürlüğü için bir yarı ampirik kinetik model türetmişlerdir. Çözünme prosesi üzerine en etkili parametreler reaksiyon sıcaklığı ve tanecik boyutu olarak belirlenmiştir. Aktivasyon enerjisini 51,49 kJ/mol olarak hesaplanan çalışmanın birinciden yalancı homojen reaksiyon modeline uygun olduğu tespit edilmiştir.

Kum *et al.* (1994), amonyum klorür çözeltilerinde kolemanitin çözünme kinetiğini incelemiştir. Kolemanitin çözünme hızının, çözelti konsantrasyonu ve reaksiyon sıcaklığı ile arttığı belirlenmiştir. Reaksiyonun 2. dereceden yalancı homojen reaksiyon modeline uygun olduğu tespit edilmiştir. Reaksiyon aktivasyon enerjisi 89 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

Karagölge *et al.* (1992) tarafından kolemanit cevherinin EDTA çözeltilerinde çözünme kinetiği incelenmiştir. Konsantrasyon, çözelti pH'ı, tane boyutu, sıcaklık etkileri araştırılmıştır. Sıcaklık ve konsantrasyonun artması, pH ve tane boyutunun azalmasıyla

ile kolemanitin çözünme hızında artış gözlemlenmiştir. Aktivasyon enerjisi 50,6 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

Dişli (2010), üleksit cevherinin yüksek sıcaklıklarda karbondioksit gazı ile doyurulmuş sulu çözeltide optimizasyonunu incelemişlerdir. Deneylerde 2ⁿ faktöriyel deney tasarımı ve ortogonal merkezi bileşkeli tasarım metotları kullanmışlardır. Yapılan deneylerde elde ettikleri sonuçlara göre; katı/sıvı oranının minimum seviyesinde ve reaksiyon sıcaklığı, tane boyutu, reaksiyon süresinin merkezi nokta değerlerinde maksimum verime ulaşılmıştır. Liçing verimi %98,42 olarak belirlenmiştir.

Ekinci *et al.* (2007), CO₂ ve SO₂ gazları ile doyurulmuş sulu ortamda kolemanit cevherinden borik asit ekstraksiyonu, katı/sıvı oranı, reaksiyon sıcaklığı, karıştırma hızı, reaksiyon süresi gibi parametrelerin etkilerini, kompozit tasarım ve fraksiyonel faktöriyel dizayn yöntemlerini kullanarak incelemişlerdir. Seçilen parametre değerleri; reaksiyon sıcaklığı: 11,4-58,6°C, katı/sıvı oranı: 0,0685-0,1315 g.mL⁻¹, ortalama tanecik boyutu: 0,2835-3mm, karıştırma hızı: 107-893 devir.dk⁻¹'dir. İlgili parametreler ile borik asit ekstraksiyon verimliliği arasında matematiksel bir model geliştirilerek optimum koşulları; reaksiyon sıcaklığı: 41°C, katı/sıvı oranı: 0,0685g.mL⁻¹, tanecik boyutu: 0,2835 mm, karıştırma hızı: 266 devir.dk⁻¹, reaksiyon zamanı 7dk olarak belirlenmişlerdir. Optimum şartlar altında kolemanitten borik asit ekstraksiyon verimi yaklaşık olarak %99,9 olarak belirlenmiştir.

Yeşilyurt vd (2004), kolemanit cevherini serbest düşmeli bir flaş kalsinasyon fırınında kalsinasyon işlemine tabi tutmuşlar ve çözünürlük üzerine kalsinasyon parametrelerinin etkilerini araştırmışlardır. Optimum kalsinasyon şartları Taguchi yöntemine göre belirlenmiştir. Verimli bir borik asit ekstraksiyonu için optimum çalışma şartları; flaş kalsinasyon fırın sıcaklığı: 700°C, ortalama cevher tane boyutu: 0,232 mm, ısıtılan flaş kalsinasyon fırın boyutu: 125 cm ve cevher besleme hızı ise: 2 g.dk⁻¹ olarak belirlenmiştir. Kolemanitten borik asit kazanımı %99,66 olarak bulunmuştur.

Yeşilyurt (2004), kolemanit cevherinin HNO₃ çözülemleri ile borik asitin ekstraksiyonu için Taguchi yöntemini kullanmıştır. Optimum şartlar; tane boyutu: 2,4 mm, katı-sıvı oranı: 0,25, asit konsantrasyonu: 2,2 M, karıştırma hızı: 500 devir. dk⁻¹, reaksiyon sıcaklığı: 94°C ve reaksiyon süresi: 11 dakika olarak bulunmuştur. Bu şartlarda kolamanitten borik asit ekstraksiyonu %99,66 olarak bulunmuştur.

Guliyev (2015), bor içeren gübre üretiminde üçlü süperfosfatın üretimi için borojipsin kullanımını laboratuvar koşullarında incelemiştir. Sürekli akış prosesinde üçlü süperfosfatın üretimi için atık borojips kullanımının mümkün olduğunu ileri sürmüştür.

Olum vd (2013), Çan Termik Santrali'nden elde edilen uçucu kül atıkları ve Bandırma Bor ve Asit Fabrikasından elde edilen bor atıklarının duvar karosunda seramik hammaddesi olarak kullanılabilirliğini araştırmışlardır. Katkısız karışımlarda mukavemet değeri 135,40 kg/cm², kül atığı ilaveli numunelerin mukavemet değerleri 126,56 kg/cm² ile 173,90 kg/cm² arasında olduğu belirlenmiştir. Borojips ilaveli numunelerde mukavemet değeri 166,50 kg/cm² ile 180,77 kg/cm² arasında borik asit atığı ilaveli örneklerde ise 217,28 kg/cm² ile 264,64 kg/cm² değerleri arasında bulunmuştur.

Çoruh *et al.* (2013), kolemanitten borik asit eldesi sırasında oluşan bor atığının, yol üst yapılarındaki alt temel tabakalarında bağlayıcı madde olarak kullanımını incelemişlerdir. Bandırma Eti Bor AŞ.'den sağlanan borojips atığı ile Makimsan A.Ş.'den sağlanan alt temel malzemesi farklı oranlarda karıştırılarak elde edilen numuneler üzerinde serbest basınç ve CBR deneyleri yapılmış ve borojips katkılı numunenin %16,23 oranında daha yüksek dayanıma sahip olduğu belirlenmiştir.

Pehlivanoğlu vd (2013), bor bileşiklerinin farklı türde çimentoların hidrasyon sürecine etkileri ve bu etkilerin kontrol edilebilme olanaklarını incelemişlerdir. Kullanılan çimento ağırlığının %0,25-1,00 oranında borik asit katılarak harç karışımları hazırlanmış ve oluşan harçların priz başlama ve priz sonu süreleri ölçülmüştür. Sonuçlar harçlardaki boroksit konsantrasyonu artması ile priz sürelerinin arttığını göstermiştir.

Hidratasyon sürecinde borik asidin olumsuz etkisini önlemek için çimento ağırlığının farklı oranlarını üç farklı stabilizör karışımlara ilave edilerek priz süreleri yeniden ölçülmüştür. Sonuçta; borik asit katkılı harçlarda optimum işlenebilirlik süreleri dikkate alınarak, amaca uygun stabilizör türü ve kullanım oranları belirlenmiştir.

Batar vd (2009), yaptıkları denemelerde katkı malzemesi olarak %0-2,6 atık kâğıt, %0-6 perlit, %3,6-17,8 atık kalsine tinkal ve %0-4 kalsine tinkal kullanılarak sıva malzemesi üretmişlerdir. Optimal karışım oranları %1,7 atık kâğıt, %3,2 perlit, %7,5 atık kalsine tinkal olarak belirlenmiştir. Üretilen malzemelerin ısı geçirgenlik direnç ve mukavemet deneyleri TS 12808-3 ve TS 825 standartlarına göre yapılmış ve sonuçlar mevcut sıva malzemeleri ile karşılaştırılmıştır. Denemeler sonucunda en iyi karışım oranında üretilen malzemenin mukavemet değeri $61,44 \text{ kg/cm}^2$ ve ısı iletkenlik değeri $0,17 \text{ W/m}^2\text{K}$ olduğunu bulmuşlardır. Elde edilen ürün piyasadaki sıva malzemesi ile karşılaştırıldığında; mukavemet değeri %3, ısı geçirgenlik direnci %27 oranında arttığı görülmüş ve yapılan çalışma sonunda çevre dostu yeni sıva malzemesi geliştirilmiştir.

Aagli *et al.* (2005), jips ve potasyum klorid çözeltisini K_2SO_4 oluşturmak üzere reaksiyona sokmuşlardır. Jipsin çözünürlüğünün sıcaklık artışı ile arttığı, KCl konsantrasyonunun artması ile azaldığı görülmüştür.

Demir ve Orhan (2005), Kırka Boraks İşletmeleri bor atıklarını, pomza kumu ile farklı oranlarda karıştırarak plastik şekillendirme yöntemleriyle uygun biçimde numuneler hazırlamışlardır. Kullanılan kil hammaddesinin kimyasal ve mineralojik analizlerini yapmışlar, ön denemeler için numuneler üzerinde şekillendirme, kurutma ve pişirme testlerini yaparak optimum karışım oranı ve pişirme sıcaklığını bulmuşlardır. Ateş kaybı, toplam küçülme, kuruma küçülmesi gibi fiziksel testler deney örneklerine uygulanarak sonuçları incelemişlerdir. Pişmiş numuneler üzerinde birim hacim ağırlığı, su emme, basınç mukavemeti, dona dayanım, porozite vb. deneyleri uygulamışlardır. Sonuçta; yapılan karışımın $850-900^\circ\text{C}$ 'de pişirilmesi ile gözenekli pomza kumu yapı blokları elde üretilebileceğini belirlenmiştir.

Oruç vd (2004), atıktaki bor minerallerinin tekrar kazanılması ve içerisinde kil bulunan minerallerin uygun sektörlerde tekrar kullanılabilir hale getirilmesi konusunda çalışmışlardır. Bu çalışma sonucunda; bor atıklarının çini hamuru, döküm çamuru yapımı, çimento ve tuğla üretiminde seramik sektöründe sır üretimi, yer ve duvar karosu üretiminde, emaye, cam ve silika refrakterler için hammadde veya katkı maddesi olarak kullanılabilirdiğini tespit etmişlerdir. Bor atıklarından hem yeni bir ürün eldesi, hem de katkı maddesi olarak kullanılmasının, elde bulunan ürünlerin fiziko-mekanik ve fiziksel özellikleri üzerindeki etkisine yer verilmesi dikkat çekilmesi gereken önemli bir konu olduğunu savunmuşlardır.

Murathan vd (2013), Kütahya Emet'ten alınan bor atığını, çeşitli kaynaklardan elde edilen örneklerle farklı oranlarda karıştırarak 50x50x50 mm kalıplara dökmüş ve örnekleri oda sıcaklığında 24 saat, daha sonra -1 derecede 12 saat bekletilmişlerdir. Örneklerle basınç dayanım, büzülme, su emme testleri yapılmış (TS EN 771-1) ve çevre dostu kompozit malzeme oluşturmuşlardır.

Elbeyli and Pişkin (2004), atmosfer basıncı ve izotermal olmayan şartlar altında borojipsin termal davranışlarını, termogravimetri ve diferansiyel termal analiz (TG-DTA) yöntemlerini kullanarak incelenmiştir. Deneyler 300 - 773 K sıcaklık aralığında yapılmış, borojipsin hemihidrat ve anhidrit dönüşüm sıcaklıkları belirlenmiştir. Borojips ana dehidratasyon reaksiyonunun aktivasyon enerjisi değerleri yaklaşık 95-114 kJ mol⁻¹ olarak hesaplanmıştır.

Pres tuğlası üretiminde ergitici bileşen olarak Etibor Kırka Boraks İşletmesi konsantratör atıklarının kullanılabilirliğini incelendiği bir çalışmada; %5, %10, %15 ve %20 gibi değişik oranlarda bor atığı Afyon bölgesinde üretimi yapılan tuğla harmanına ilave edilmiştir. İlave edilen katkı maddesinin tuğlanın pişme kabiliyeti, pişme sonrası basma ve uç nokta eğilme dayanımları ile pamuklaşma, su emme, gibi fiziksel özellikleri nasıl etkilediği incelenmiştir. Bor atıklarının tuğla numunelerinin su emme, pamuklaşma miktarlarını azalttığı ve pişme sıcaklığını önemli oranda aşağıya çektiği görülmüştür (Kavas ve Önce 2002) .

Ediz vd (2002), elek üstü bor atığının standart duvar karosu üretiminde kalsite alternatif olarak kullanılabilirliğini araştırmışlardır. Elek üstü bor atığının duvar karosu üretiminde kuru ve yaş mukavemeti artırmak için yurt dışından sağlanan katkı malzemelerinin yerine kullanılabileceği ve işletmelerin üretim maliyetini önemli oranda azaltacağını belirlemişlerdir.

Klinkere, doğal jibs yerine borojips ekleyerek üretilen çimentonun betonun özelliklerini nasıl değiştirdiğini belirlemek için yapılan bir çalışmada; borojips katkılı çimentodan üretilen betonun basınç kuvveti ve dayanma süresinin daha fazla olduğu gözlenmiştir (Boncukcuoğlu *et al.* 2002a).

Uğurlu vd (2004), boraksın yanında ortaya çıkan ve kil pestili olarak adlandırılan katı atıkların harç ve beton içerisinde kullanılabilirliğini araştırmışlardır. Harç örnekleri üzerinde farklı denemeler yapılarak kil pestilinin çimento içerisindeki davranışı incelenmiş ve çimentolu harç örnekleri Türk standartları ile karşılaştırılmıştır. Boraks katkılı çimentoların sıcak iklim bölgelerinde kullanımının uygun olabileceği önerilmiştir.

Doğan vd (1997), Bigadiç'ten elde edilen -3,0+0,2 mm boyutundaki atık ve -0,2 mm boyutundaki Kestelek şlam havuzu numunelerinin içerdiği borun geri kazanılmasını incelemişlerdir. Yaş eleme ve mekanik dağıtma ile yapılan zenginleştirme işlemleri sonucu %5 ile %10 arasında B_2O_3 tenör artışı sağlanmıştır. Mekanik dağıtma yöntemiyle elde edilen ön konsantrelerde yapılan elektrostatik ısı işlem, ayırma ve flotasyon ile yapılan zenginleştirme işlemleri sonunda konsantrelerin B_2O_3 içeriği %44'e ulaşmıştır. Atıklardan B_2O_3 kazanma verimi %65 ile %80 arasında değiştiği belirlenmiştir.

Gülümser vd (2005), 0, 0,5, 1,0, 1,5 ve 2,0 kg/ha gibi farklı bor dozları fasulyeye topraktan ve yapraktan uygulayarak verim etkilerini incelemişlerdir. Deneyler alt parsellere bor dozları gelecek şekilde bölünmüş parseller desenine göre üç tekrarlamalı olarak 2002–2003 yıllarında Karadeniz Tarımsal Araştırma Enstitüsü'nde yapılmıştır.

%66,14 oranında sulu bor ve efsane çeşidindeki fasulyeyi denemelerde kullanmışlardır. Tane verimi, çimlenme oranını, tanenin bor içeriğine göre yapılan varyans analiz sonuçlarından, bor dozlarının önemli düzeyde etkisi olduğu görülmüştür.

Akçam ve Demiray (2004), Sambro No:3 çeşidine sahip tarımı yapılan ayçiçeği bitkisinin büyümesi üzerine bor elementinin etkisini incelemiştir. Bor minerali kullanılmadan ve 6 mg.L⁻¹ ve 12 mg.L⁻¹ gibi farklı konsantrasyonda bor minerali kullanılarak yapılan çalışmalar sonucunda; bor eksikliğinin bitkinin pigment miktarında azalma ve gövde boyunda küçülmeye yol açtığını görmüşlerdir. Bor fazlalığı ise kök boyunda küçülmeye sebep olurken, bitkinin pigment miktarında ve gövde boyunda artışa neden olmuştur. Sonuçta bitkinin bor noksanlığını ve/veya bor fazlalığını tolere edebildiğini belirlemiştir.

Uygan ve Çetin (2004), 2001-2003 yılları arasında Eskişehir Kırka Boraks İşletmesinin yer aldığı Seydisuyu su toplama havzasında ana su kanalları olan derinkuyu sularından ve Çatıören baraj suyu ile yapılan araştırmada, 40 adet su numunesini alarak 12 farklı noktada bitkilerdeki bor birikimi, toprak profiline etkisi ve dağılımının belirlenmesini araştırmışlardır. Yüzey sularından elde edilen numunelerin bor seviyelerinin, derin kuyu sularının bor seviyelerinden çok daha yüksek olduğunu görmüşlerdir. Eldeki sonuçlara göre az miktarda da olsa yer altı suyunda bor kirliliği olduğunu belirlemiştir.

Atalay vd (2003), buğday ve arpa bitkilerinin bor biriktirme durumu ve alımını incelemiştir. 0,1-1,0 g miktarında kurutulmuş gövde ve kök kısımları ile mikrodalgada 170 PSI basınçta 10 mL HNO₃ ile 40 dakika 200°C'de yakılmış ve örneklerin bor analizini ICP-AES cihazları ile yapmışlardır. Maksimum bor içeriği 15,2 µg B/g ile 112,6 mg/L H₃BO₃ içeren ortamdan elde edilirken, minimum bor birikimi 2,3 µg/g kuru madde olarak kontrol ortamından elde edildiğini tespit etmişlerdir. 111,6 mg/L H₃BO₃ içeren ortamda bitkilerin gövdesinde bor birikimi minimum 4,8 µg B/g maksimum 67,8 µg B/g olduğu sonucuna varmışlardır.

Eyüpoğlu (1999), yapılan bu çalışmada bor içeriği yüksek olan toprakların potasyum, fosfor, tuz, organik madde ve kireç ieriğisinde yüksek olduğunu belirlemişlerdir. pH 7,0 – 7,5'e aralığındaki toprakların bor içeriği düzenli olarak azalmış, pH 7,5'den sonra ise toprak bor içeriği düzenli olarak yükselmiş ve pH'nın 8,0'den büyük olması halinde en yüksek bor değerleri belirlemişlerdir.

Alpaslan vd (1996), bitki gelişimini sera koşullarında yetiştirilen buğday bitkisine artan dozlarda bor ve amonyum nitrat vererek araştırmışlardır. Artan miktarlarda uygulanan bor dozlarında buğday bitkisinin nitrat içeriği ve kuru madde miktarı azalırken, bor içeriğinin arttığı gözlemişlerdir.

Sunulan bu çalışma, borik asit işletme tesislerinde yan ürün olarak açığa çıkan ve tehlikeli atıklar sınıfında yer alan borojipsin değişik ürünlere dönüştürülerek değerlendirilmesi zrine odaklanmıştır. Bu doğrultuda çalışmanın amacı, borojipsin diamonyum hidrojen fosfat zeltelerinde zndrlerek $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ gibi kullanılabilir ürünlere dönüştürmesinin kinetiğini ve optimizasyonunu incelemek ve borojipsten borlu gübre üretim koşullarını araştırmaktır.

3. MATERYAL ve METOT

3.1. Materyallerin Temini ve Hazırlanması

Deneysel çalışmalarda kullanılan borojips, Emet Borik Asit Fabrikası'ndan temin edilmiştir. Nemli borojips laboratuvar ortamında kurutulmuş, öğütülmüş ve elek analizi yapılmıştır. Analiz sonucunda 150 µm elek altı taneciklerin birikim oranı %97,8 bulunmuştur. Bu nedenle denemeler 150 µm altı boyutla yapılmıştır. Deneylede kullanılacak numuneler etüvde (Gemo DT104) 105°C sıcaklıkta sabit tartıma ulaşınca kadar kurutulmuştur. Borojipsin Mersin Üniversitesi Merkezi Laboratuvarında, X-ray difraktogramı (XRD-Rigaku Smartlab) ve SEM görüntüsü çekilmiş ve kimyasal analizi yapılmıştır.

3.2. Kimyasal Analiz

3.2.1. B₂O₃ tayini

Bor oksit, çözeltilde H₃BO₃ olarak bulunmaktadır. Borik asit zayıf asidik özellik gösterdiğinden dolayı bir baz ile doğrudan titrasyonu mümkün olmamaktadır. Borik asit çözeltisinin titrasyonu, borik asit içeren çözeltiliye bir organik polialkol ilave edilerek borik asit esterleri oluşturulduktan sonra yapılabilir. Polialkol olarak gliserol veya mannitol tercih edilmektedir. Borik asit ile mannitol aşağıdaki reaksiyona göre kompleks oluştururlar:



Yukarıdaki ifadeden görüldüğü gibi, borik asitin tek protonu serbest hale geçtiğinden dolayı pKa değeri yaklaşık 4 olan tek değerli bir asit gibi davranır ve ayarlı bir NaOH çözeltisi ile titrasyonu yapılabilir. Bir eşdeğer gram sodyum hidroksit, bir mol borik aside karşılık gelir. Titrasyon reaksiyonu aşağıdaki şekilde yazılabilir;



Çözeltilerde borik asit tayini yapılırken; çözeltiden alınan belirli miktar numune üzerine yaklaşık 50 mL saf su ilave edilmiş ve çözelti pH'sı 7,6'ya ayarlanmıştır. Bu çözeltinin üzerine mannitol ilave edildikten sonra düşen pH değeri tekrar 7,6'ya gelinceye kadar 0,05 N NaOH çözeltisi ile titre edilmiştir. Harcanan çözelti miktarından çözeltiliye geçen B_2O_3 miktarı ve buradan da yüzde çözünürlük miktarları hesaplanmıştır (Ün 1990).

$$\% \text{B}_2\text{O}_3 = [\text{Çözeltiliye geçen } \text{B}_2\text{O}_3 \text{ miktarı} / \text{orjinal örnekteki } \text{B}_2\text{O}_3 \text{ miktarı}] * 100 \quad (3.3)$$

3.3. Mineralojik Analiz

3.3.1. X-Ray difraktometresi

X-ışınları, katot ışını tüpünde çıkan ve elektrostatik alan yardımıyla hızlandırılan elektronlar demetinin, antikatot adı verilen yüksek atom numaralı element tarafından bir engelde ani olarak durdurulmasıyla elde edilir. Katot ışını tüpünde hızlandırılmış elektronlardan bazıları antikatot elementinin K, L, M yörüngelerinden elektron koparabilirler. Bunlardan boşalan yerlere üst tabakalardan elektron sıçrar ve bu sırada karakteristik X-ışınları yayarlar. Bu ışınlar her element için değişik farklı dalga boyunda olup, özeldir. Bunların eldesi için gerilimin belli bir değer üzerine çıkması gerekir. Kırınımında K radyasyonları kullanılır ve bunların dalga boyları $0,5-2,5\text{Å}$ arasındadır. Saf bir kristal üzerine monokromatik paralel bir X-ışını demeti Θ açısı altına geldiğinde n bir tamsayı olmak üzere,

$$n\lambda = 2d \cdot \sin\Theta \quad (3.4)$$

Bragg bağıntısı şartı sağlandığında yansıma meydana gelir. Aksi halde absorplanır veya örnek içinden geçip gider. Örnek içinde atomlar birbirine paralel düzlemler üzerine

dizilmişlerdir. Bunlara redüküler düzlemler denir. Bu düzlemler arasındaki uzaklığa redüküler uzaklıktır. Bu bağıntıdan faydalanılarak, bilinen dalga boyulu X-ışını kullanıldığında Θ açısı ölçülürse d (redüküler uzaklık) aralığı hesaplanabilir.

Verilen kristal madde ister saf, isterse karışım olsun özgün bir kırınım verir. Bu, kimyasal analiz kırınım yönteminin temelidir. Özel bir madde için bu cismin verilerine bakarak nitel ve nicel analiz yapılabilir. Çünkü bir karışımın bir bileşenin verdiği kırınım piklerinin şiddeti, bu bileşenin örnek içindeki oranına bağlıdır. En şiddetli pik değeri veren (d) değerine sahip birden fazla madde olabileceğinden en şiddetli üç pikin d_1 , d_2 , d_3 değerleri ile maddeler tanımlanabilir. Bilinmeyen örneğin üç d ve I değeri düzenlenmiş kartlar ile karşılaştırıldığında bilinmeyen örnek aydınlatılmış olur.

Bu çalışmada kullanılan borojips ve reaksiyon süresince oluşan katı ürünün XRD analizleri Rigaku Smartlab X-ışını toz kırınım difraktometresi ile yapılmıştır. Toz halinde ki numune X-ışını toz difraktometresinde $10^\circ \leq 2\Theta \leq 90^\circ$, Cu X-ışın tüp, 10.0 mm dalga boyunda incelenmiştir.

3.3.2. SEM analizi

Gözümüzün çok küçük parçaları görebilmesi sınırlı olduğundan görüntü mekanizmasını değiştirerek gözle görülemeyen ayrıntıları görmek için cihazlar geliştirilmiştir. Bu cihazlardan biri Scanning Electron Microscope-SEM (taramalı elektron mikroskobu)'dir. SEM, birçok Ar-ge çalışmalarında kullanımının yanı sıra, yonga üretiminde, mikro elektronikte, biyolojik bilimlerde, hata analizlerinde, kriminal uygulamalarda ve tıpta yaygın olarak kullanılır. Yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektronlar numune üzerine odaklanır, bu elektron demetinin numune yüzeyini tararken numune atomları ve elektron arasında etkileşim meydana gelir. Bu etkileşimler uygun algılayıcılar tarafından toplanır, sinyal güçlendiricilerinden geçirilir ve bir katot ışınları tüpünün ekranına aktarılır. Algılayıcılardan gelen sinyaller dijital sinyallere dönüştürülerek bilgisayar monitörüne aktarılır.

Borojipsin ve çözünme sonrası elde edilen katı ürünün SEM görüntüleri Mersin Üniversitesi Merkezi Laboratuvarında bulunan (ZEISS-SUPRA55) cihazı ile yapılmıştır.

3.3.3. UV analizi

Elektromanyetik dalgalar şeklinde uzayda çok büyük bir hızla yayılan enerji şekline ışın denir. Isı ve ışık bu enerji şeklinin en kolay hissedilen şekilleridir. Mikrodalgalar, gama ışınları, UV (ultraviyole ışınları) ve radyo frekansları varlıkları zor anlaşılabilen ışınlardır. 200-400 nm dalga boyları UV ışınlarının, 400-800 nm dalga boyları görünür bölge ışınlarıdır.

Saydam bir ortamdan geçen elektromanyetik ışınmanın bazı frekanslarının şiddetinin seçimli olarak o ortamda bulunan bir kimyasal tür tarafından azaltılmasına absorpsiyon denir. Saydam bir ortamdan geçen elektromagnetik ışınmanın bir kısmı absorblanır, bir kısmı dağılır bir kısmı da yansır. Bu olay aşağıdaki denklemle ifade edilebilir:

$$I_0 = I_a + I_d + I_y \quad (3.5)$$

Burada I_a : absorplanan ışın şiddeti, I_d : dağılan ışın şiddeti, I_y : yansıyan ışın şiddetini I_0 : ışın demetinin çözeltiye girmeden önceki şiddetidir. Beer ve Lambert-Bouger bu bağıntıyı ilk inceleyen bilim adamlarıdır. Beer ve Lambert-Bouger'e göre, monokromatik bir ışın için, absorbans (A), absorplayıcı türün konsantrasyonu (c) ve ışının çözelti içinde aldığı yol (b) ile doğru orantılıdır. Bu ilişki aşağıdaki gibidir.

$$A = \log(I_0/I) = a.b.c. \quad (3.6)$$

Burada a: Molar absorpsiyon katsayısı (absorptivite) (ϵ); b: ışının aldığı yol (ışının geçtiği çözeltinin cm olarak kalınlığı); c: soğurucunun konsantrasyonu (g/L ya da

mol/L) dur. Spektrofotometrik ölçüm yapabilmek için, ölçümü yapılacak maddenin Beer- Lambert Kanunu'na uyması gerekir.

3.3.4. Atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS)

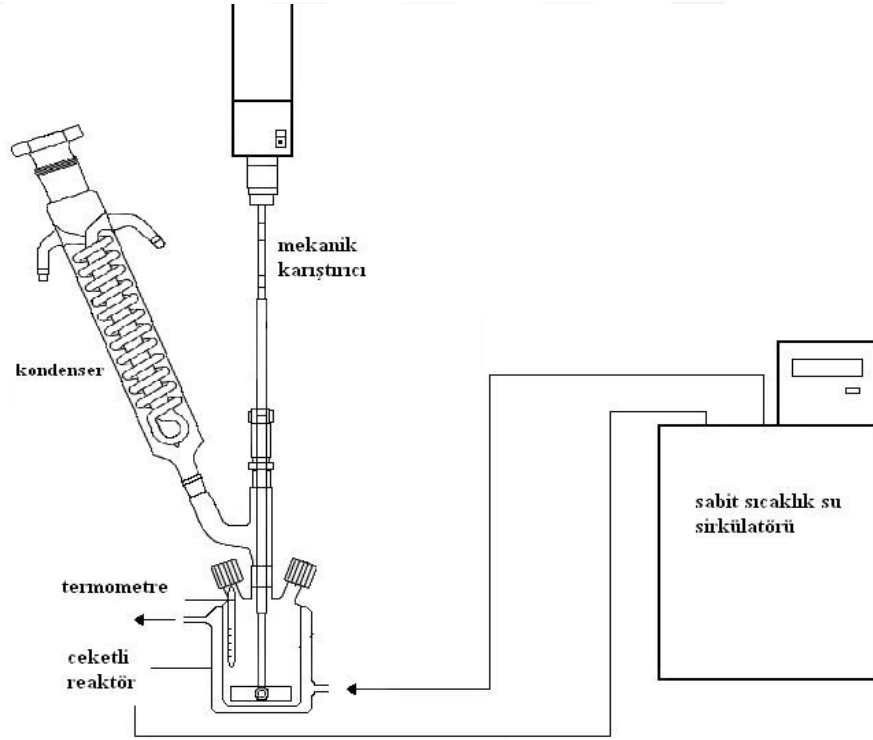
Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi (AAS), gaz halinde ve temel enerji düzeyinde bulunan atomların, UV ve görünür bölgedeki ışığı absorblaması ilkesine göre çalışır. AAS'de az sayıda ametal ile çoğu metal analiz edilebilir. Analizi yapılacak element, elektrotermal fırında 3000°C civarında atomlaştırılır ve katot lambadan gelen ışın demetine maruz bırakılır. Numune içinde analizi yapılacak element, o elemente has dalga boyundaki ışığı soğurur. Işıma şiddetindeki azalma, absorpsiyon yapan elementin derişimi ile doğru orantılıdır.

3.3.5. ICP-MS

ICP-MS cihazı, kütle spektrometresi (MS) ve indüktif olarak eşleştirilmiş plazma (ICP) olmak üzere iki üniteden oluşmaktadır. Analiz edilmek istenen örnekteki elementler indüktif olarak eşleştirilmiş plazmada iyonlaştırıldıktan sonra, kütle spektroskopisine gönderilirler ve burada kütle/yük (m/z) oranlarına göre ayrılarak ölçümler yapılır. Periyodik tablodaki birçok elementin birinci iyonlaşma enerjileri, Argonun iyonlaşma enerjisinden (15,76 eV) küçük olduğu için elementler plazma içerisinde pozitif iyonlara dönüşürler. ppb ve daha düşük derişimler birçok element analiz sınırındır. Metalik elementler başta olmak üzere birçok elementi aynı anda analiz edebilir. İzotop oranlarının belirlenmesinde ve nitel analizlerde olduğu gibi, nicel ve yarı-nitel tayinlerinde periyodik tablodaki elementlerin birçoğunu analiz etmede yaygın olarak kullanılmaktadır. Cihazın diğer yöntemlere göre çalışma aralığı daha geniştir. Farklı derişime sahip birçok elementi aynı anda analiz eder ve elementler için kalibrasyon grafikleri çizilebilmektedir. ICP-MS'e iyon kromatografisi (IC), gaz kromatografisi (GC) ve sıvı kromatografisi (LC) gibi kromatografik sistemler de eklenerek elementlerin türleri oldukça hassas bir şekilde belirlemek mümkündür.

3.4. Çözündürme Çalışmaları

Çalışmalarımızda kullanılan deney sistemi Şekil 3.1’de verilmiştir. Çözündürme deneyleri, mekanik karıştırıcı (Dragonlab OS20-S) ile numunenin cam reaktördeki çözelti içerisinde homojen dağılımı sağlayacak karıştırma hızlarında gerçekleştirilmiştir. Sabit sıcaklık su sirkülatörü reaksiyon sıcaklığını sabit tutmak için kullanılmıştır. Çözeltinin buharlaşıp deney ortamından uzaklaşmasını önlemek için geri soğutucu kullanılmıştır.



Şekil 3.1. Deneyel çalışmamızda kullanılan deney sistemi

3.5. Çözme İşlemlerinde Kullanılan Parametreler

Çözündürme işlemi 500 mL’lik cam reaktörde ve atmosferik basınçta yapılmıştır. Denemelerde belirlenen hacim ve konsantrasyonda di-amonyum hidrojen fosfat çözeltisi ilave edilmiş ve istenilen sıcaklığa eriştikten sonra belirlenen miktarda katı ilave edilmiştir. Çözünme işlemi süresince reaktör içeriğinden alınan numune süzölmüş

ve çözeltilerde sülfat miktarı analizi yapılmıştır. Çalışmada kullanılan parametreler ve parametrelerin değerleri Çizelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Çözünme işleminde kullanılan parametreler ve değerleri

Parametreler	Parametrelerin değerleri
Katı/sıvı oranı (g. mL ⁻¹)	1/5, 1/10, 1/15, 1/20, 1/25, 1/50
Karıştırma hızı (devir. dk ⁻¹)	50, 200, 400, 600, 800
(NH ₄) ₂ HPO ₄ konsantrasyonu (M)	1, 2, 3, 4
Reaksiyon sıcaklığı (°C)	15, 23, 33, 43, 53

3.6. Sülfat Analizi

Çözeltilerdeki sülfat miktarı türbidimetrik yöntem kullanılarak yapılmıştır. Türbidimetrik (optik) yöntemin esası, hidroklorik asitli ortamda sülfat anyonunun baryum klorür ile baryum sülfat kristalleri halinde çöktürülmesine dayanır;



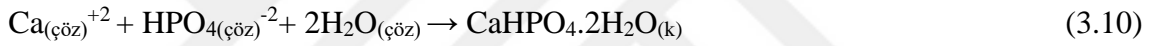
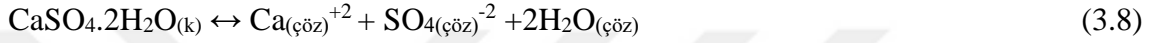
250 mL’lik erlene 100 mL’ye seyreltilmiş numune alınır. Numune karıştırılırken 5 mL ortam reaktifi (50 mL gliserin, 30 mL konsantre HCl, 300 mL distile su, 100 mL %95’lik etil alkol ve 75 gr NaCl karıştırılarak hazırlanır) ilave edilir. Karışmakta olan bu çözeltilere, 0,3 g baryum klorür ilave edilir ve en az 1 dakika tam karışması sağlanır. Bir dakika sonunda fotometrede 420 nm dalga boyunda ölçümler yapılır. Alınan sonuçlar Kalibrasyon eğrisine göre değerlendirildi.

Kalibrasyon eğrisinin hazırlanması: Etüvde 105°C’de iki saat kurutulmuş 0,1479 g anhidrit sodyum sülfat (Na₂SO₄) distile suda çözülür ve litreye tamamlanır. Bu stok çözeltilerin 500 mL’si litreye tamamlanarak standart hazırlanır. (1 mL = 0,05 mg SO₄²⁻)

Hazırlanan bu standarttan alınan farklı miktarlar fotometrede ölçülerek eğri denklemi oluşturulur (Kacar 2012).

3.7. Çözme İşlemlerinde Meydana Gelen Reaksiyonlar

Diamonyum hidrojen fosfat ile borojipsin arasında meydana gelen reaksiyonların aşağıdaki gibi olduğu tahmin edilmektedir (Çalban *et al.* 2015):



ve genel reaksiyon denklemi;



3.8. Taguchi Yöntemi

İngiliz istatistikçi Sir Ronald Fisher tarafından 1920'lerde ilk bilinen optimizasyon çalışması tarım alanında uygulanmıştır. Amerika'da tarım sektöründe üretimin geliştirilmesi için bu yöntem, kısa bir süre içerisinde yaygın olarak kullanılmıştır. İlk olarak tarım alanında uygulanan deney tasarımı, sonra kimya, ilaç ve imalat sektöründe kısıtlı olarak kullanılmıştır. Daha sonraları, deney verilerinin analizi için günümüzde yaygın olarak kullanılan ANOVA (varyans analizi) yöntemi ile geliştirilmiştir. 1980'lerin başlarında Japon bilim adamı Profesör Genichi Taguchi, deney tasarımı ve optimizasyonu etkin bir şekilde kullanmaya başlamıştır. Taguchi'nin deney tasarımında yaptığı yeniliklerle iyi sonuçlar elde edilmiş ve tasarımın imalat alanında uygulamaları yaygınlaşmıştır (Şirvancı 1997).

Deneysel tasarım yöntemlerinin amacı, araştırılan sistemde değişimlerin nedenini sorgulamak ve bu değişimleri ortadan kaldırmaya veya sistemin değişimlere karşı güçlendirilmesine yönelik çalışmalar yapmaktır. Sistemdeki değişkenlikler kontrol altında tutulup, kalitenin yükseltilmesi ve maliyetin düşürülmesi bu yöntemlerle sağlanabilir. Maliyetin düşük ve kalitenin yüksek olması için uygulanan denemeler birçok bilim insanını bu alana itmiş ve birçok yöntemin gelişmesine sebep olmuştur (Alsaran 2001).

“Taguchi Yöntemi”, maliyetleri minimum seviyeye indirmek için minimum denemeler ilkesine dayanan fraksiyonel faktöryel tasarım yöntemidir. Taguchi yönteminin diğer istatistiksel deney tasarım yöntemlerine göre farklı yanı; birden fazla parametreyi ikiden fazla derecede incelemeyi sağlaması ve deneyi etkileyen parametreleri, kontrol edilebilen ve kontrol edilemeyen olmak üzere iki grupta incelemesidir. Hedef değer etrafındaki değişebilirliği azaltmak için prosesin performans karakteristiği hedef değer ile aynı olmalıdır. Tasarım yönteminin amacı; yapılan deneysel çalışma sonunda belirlenecek optimum deney şartları, değişik çalışma ortamları ve değişik zamanlarda aynı veya birbirine çok yakın sonuçlar verebilmelidir.

Taguchi yönteminin diğer istatistik yöntemlerinden farkı; sayıca fazla olan parametreyi ikiden çok seviyede araştırma olanağı sunmasının yanında deneye etki eden faktörleri, kontrol edilebilenler ve kontrol edilemeyenler olarak iki kısımda araştırmaya imkân vermesidir. Ayrıca istenen performans değerini ayarlayıp, hedef civarındaki değişkenliği minimum yaparken, deneme koşullarında bulunan sonuçların ürünün üretim sonucunda da benzer değerlerde bulunmasını sağlamaktır (Küçük 2003).

Optimum seviyelerdeki parametreleri belirlemek için aşağıdaki eşitlikler kullanılmaktadır.

Daha büyük daha iyi için;

$$SN_L = -10 \log \left(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{1}{y_i^2} \right) \quad (3.12)$$

Daha küçük daha iyi için;

$$SN_S = -10 \log \left(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i^2 \right) \quad (3.13)$$

Nominal daha iyi için;

$$SN = -10 \log \frac{\bar{y}^2}{S^2} \quad (3.14)$$

$$\bar{y} = \left(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i \right) \quad (3.15)$$

$$S^2 = \left(\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2 \right) \quad (3.16)$$

Eşitliklerde y_i : Performans yanıtının i . gözlem değeri, n : bir denemedeki test sayısı, \bar{y} : gözlem değerlerinin ortalaması ve S^2 : gözlem değerlerinin varyansını ifade etmektedir.

Burada y : SO_4 çözünme kesri n : tekrar edilen deney sayısıdır. Eğer amaç minimuma ulaşmaksa SN_S 'yi minimum yapan parametre seviyeleri optimumdur. Eğer amaç maksimum değere ulaşmak ise SN_L 'yi maksimum yapan parametre seviyeleri optimumdur.

$$Y_i = \mu + X_i + e_i \quad (3.17)$$

eşitliği yardımı ile Taguchi yönteminde belirlenen optimum deney şartlarına uygun olan performans değeri tahmin edilebilir. Burada Y_i : i . deneyin tahmin edilen performans

değeri, μ : performans değerinin genel ortalaması, X_i : i. deneyde kullanılan parametre seviyelerinin toplam etkinlik boyutu, e_i : deneysel hatadır. Deney sonuçları yüzde olarak verilmesi halinde Y_i değeri hesaplanmadan önce yüzde değerleri (3.18) denklemi kullanılarak desibel değerine çevrilir.

$$\Omega = -\log_{10} \left(\frac{1}{x} - 1 \right) \quad (3.18)$$

Bu formülde Ω (db): desibel değer, x : i. deneyin çözünme kesridir.

$$S_e = \pm 2 \sqrt{\left[\frac{1}{n_0} \right] \sigma_e^2 + \left[\frac{1}{n_r} \right] \sigma_e^2} \quad (3.19)$$

$$\frac{1}{n_0} = \frac{1}{n} + \left[\frac{1}{n_{Ai}} - \frac{1}{n} \right] + \left[\frac{1}{n_{Bi}} - \frac{1}{n} \right] + \left[\frac{1}{n_{Ci}} - \frac{1}{n} \right] + \dots \quad (3.20)$$

[σ^2 = Hatanın kareler toplamı/Hatanın serbestlik derecesi]

Doğrulama deneylerinin yapılması;

En iyi şartlar belirlendikten sonra bu şartlarda yapılan deney doğrulama deneyidir. Deney sonucunda bulunan faktör-seviye kombinasyonu en iyi performans karakteristiği değerine ulaştırırsa istenen durum gerçekleşmiş ve deney amacına ulaşılmış olur (Taylan 2009; Beşe *et al.* 2010).

3.8.1. Deney tasarımı

Borojipsin diamonyum hidrojenfosfat çözeltilerinde çözünmesinin optimum koşullarını belirlemek için $L_9(3^4)$ ortogonal dizin seçilmiştir. Seçilen ortogonal dizin ve çalışma planı Çizelge 3.2 ve Çizelge 3.3'de verilmiştir.

Çizelge 3.2. $L_9(3^4)$ ortogonal dizini

Deney No	A	B	C	D
1	1	1	1	1
2	1	2	2	2
3	1	3	3	3
4	2	1	2	3
5	2	2	3	1
6	2	3	1	2
7	3	1	3	2
8	3	2	1	3
9	3	3	2	1

Çizelge 3.3. Deney şartlarına göre çalışma planı

Deney No	A	B	C	D
1	30	0,05	1,5	40
2	30	0,066	2,0	60
3	30	0,100	2,5	80
4	40	0,050	2,0	80
5	40	0,066	2,5	40
6	40	0,100	1,5	60
7	50	0,050	2,5	60
8	50	0,066	1,5	80
9	50	0,100	2,0	40

3.9. Gübre Üretimi Reaksiyon Sonucu Oluşan Katı Ürünün Analizi

3.9.1. K, Na, Mg ve Ca analizleri

Örneklerde bulunan K, Na, Mg ve Ca iyonlarının analizleri, amonyum asetat ile ekstrakte edilerek AAS cihazında yapılmıştır. Havada kurutulan, öğütülen ve 2 mm lik (10 meshlik) elekten geçirilen 5 g örnek, 250 mL'lik bir erlene alınır. Üzerine 50 mL amonyum asetat çözeltisi (1N) ilave edilir. Çalkalama cihazında 30 dakika çalkalanır. Whatman 40 veya eşdeğeri filtre kâğıdından süzülür. Süzüntü AAS cihazında okunur. Analizde reaktifli şahit (kör) olarak amonyum asetat çözeltisi kullanılır (Richards 1954).

$$\text{mg/g(K, Na, Mg, Ca)} = \frac{\text{AAS de okunan mg. L}^{-1} * \text{çözelti miktarı (L)}}{\text{Numunedeki elementin miktarı (g)}}$$

3.9.2. Azot analizi

0,3-0,5 g, 0,0001 hassasiyette tartılan numune önceden kurulmuş düzenek olan Kjeldah balonuna konulur. Düzeneğin sonundaki soğutucunun altına 50 mL, 0,1 N sülfürik asit çözeltisi ve 4-5 damla metil kırmızısı ilave edilir. Kjeldah balonunun altından bek yakılarak soğutucunun suyu açılır ve yaklaşık 25 dakika kaynatılır. Aynı zamanda distilasyon kabındaki çözelti içerisine azotun geçişi gözlemlenir. Kabın içinden geçen azot gazı aşağıdaki çözeltiyle bulunduğu yerde sarı renk oluşumu meydana gelir amonyak geçişi tamamlanınca sarı renk kaybolur. Distilat alınır, içindeki N/10 sülfürik asit çözeltisinin fazlası N/10 sodyum hidroksit çözeltisi ile titrasyon işlemi yapılır.

$$\%N = \frac{(A - B) * 0,0014}{M} * 100$$

A = H₂SO₄ çözelti miktarı (0,1 N)

B = NaOH çözelti sarfiyatı (0,1 N)

M = numune ağırlığı (0,3-0,5 g)

1 mL 0,1 N H₂SO₄ = 0,0014; karşılık geldiği azot miktarı (Kacar ve Kütük 2010).

3.9.3. Fosfor analizi

0,5 M sodyum bikarbonat (NaHCO₃) ekstraktına, alınan fosforun amonyum molibdat ile oluşturduğu molibdofosforik kompleksinin mavi renginin ölçümü esasına dayanır. 5 g örnek 250 mL'lik bir erlene konur. Üzerine yaklaşık 0,2 g aktif kömür ve 100 mL sodyum bikarbonat (NaHCO₃) çözeltisi ilave edilir. 30 dakika çalkalandıktan sonra Whatman 40 filtre kâğıdından süzülür. Süzülmüş 5 mL ekstrakt üzerine 5 mL renk oluşturma çözeltisi konur. Mavi rengin tam olarak oluşması için 10 dakika beklenir. UV'de okuma yapılır.

Bu çözelti kullanılarak 25 mL içinde 0,2-0,4-0,6-0,8-1,0 ppm P olacak şekilde standart fosfor çözeltisinden alınır ve 25 mL lik balon jodelere aktarılır üzerine 5 mL renklendirme çözeltisi eklenir ve su ile 25 mL'ye tamamlanır. Mavi rengin tam olarak oluşması için 10 dakika beklenir. 880 nm spektrofotometrede absorbanslar okunarak kalibrasyon eğrisi çizilir.

(kg P₂O₅/da) = C x F x 2,29 (1 dekada 225 bin kg toprak olduğu dikkate alınarak türetilmiştir).

Burada: C=Spektrofotometreden okunan fosfor konsantrasyonu (mg.L⁻¹), F=Süzüntüden sonra seyreltilen miktardır.

2,29= P₂O₅ / P dönüşüm faktörü (Olsen *et al.* 1954).

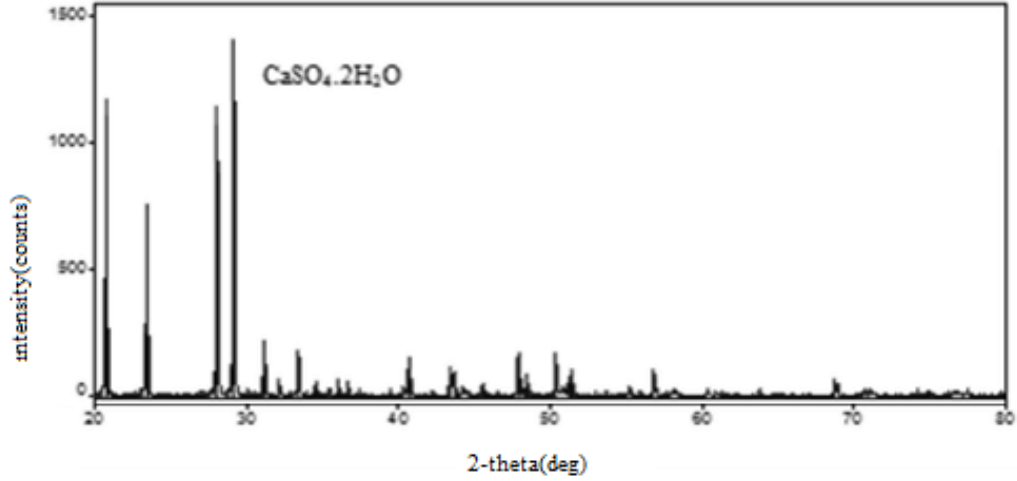
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

4.1. Kimyasal Analiz

Emet Borik Asit Fabrikası'ndan temin edilen borojipsin ICP-MS (Spectro blue ICPOS) cihazında yapılan kimyasal analizi Çizelge 4.1'de ve X-ray difraktogramı Şekil 4.1'de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Borojipsin kimyasal analizi

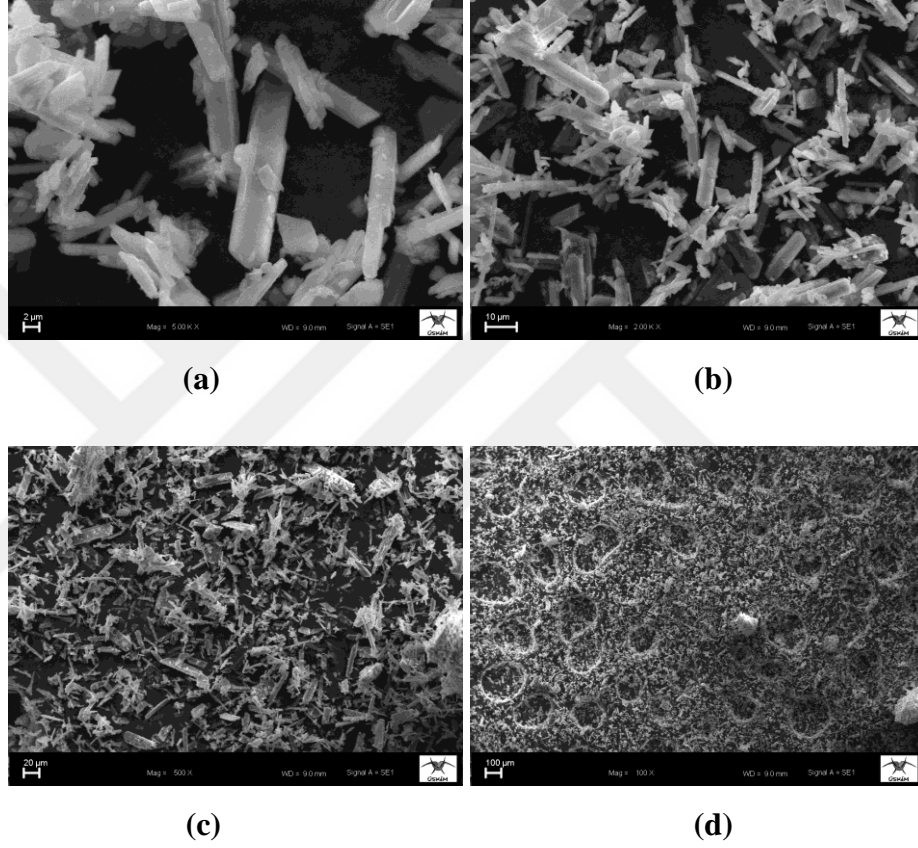
Bileşen	B ₂ O ₃	SiO ₂	SO ₃	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	SrO	As ₂ O ₃	Nem
Bileşim (% w)	4,22	7,14	43,4	26,38	1,15	0,72	0,83	0,16	0,95	0,15	14,9



Şekil 4.1. Borojipsin X-ray difraktogramı

4.2. SEM Analizi

Borojips katı atığının SEM analizleri Şekil 4.2’de verilmiştir. Şekil 4.2’den görüldüğü gibi kristal bir yapıya sahiptir.



Şekil 4.2. Borojipsin SEM görüntüleri (a.2µm, b.10 µm, c. 20 µm, d. 100 µm)

4.3. Borojips Diamonyum Hidrojen Fosfat Çözeltilerinde Çözündürmesi Üzerine Parametrelerin Etkisinin İncelenmesi

Borojips katı atığının di-amonyum hidrojen fosfat çözeltisindeki çözünmesi işlemi için seçilen parametreler; sıcaklık, katı/sıvı oranı, karıştırma hızı ve di-amonyum hidrojen fosfat konsantrasyonu olarak belirlenmiştir.

4.3.1. Di-amonyum hidrojen fosfat çözeltisi konsantrasyonunun etkisi

Sabit tutulan parametreler: Reaksiyon sıcaklığı: 33°C

Katı/sıvı oranı: 1/20 g.mL⁻¹

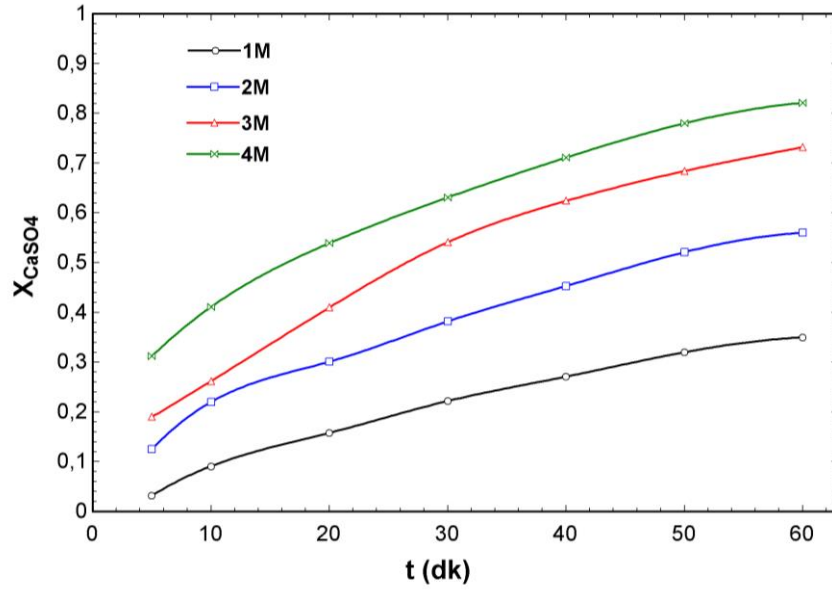
Tane boyutu : -150 µm

Karıştırma hızı: 600 devir. dk⁻¹

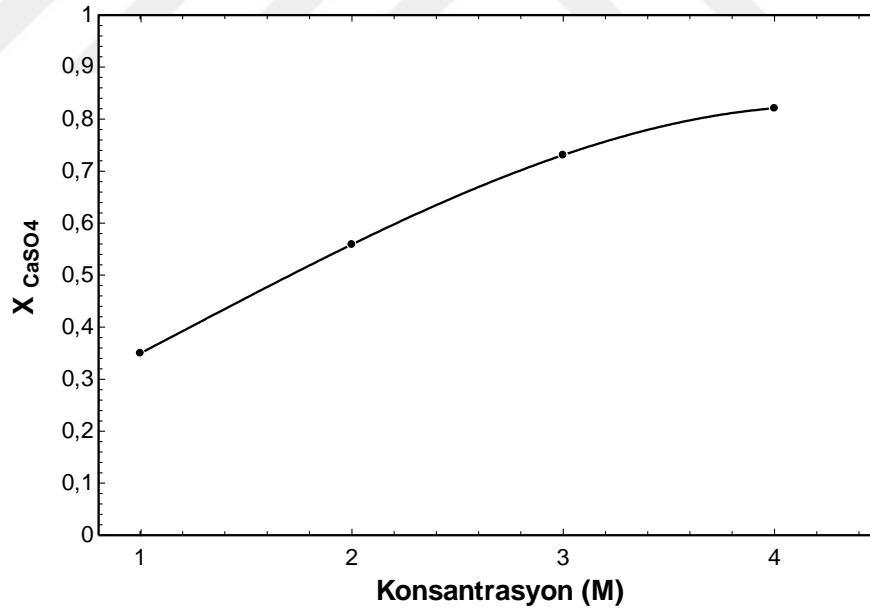
Borojipsin çözünme hızı üzerine di-amonyum hidrojen fosfat konsantrasyonunun etkisi, 1, 2, 3 ve 4 M lık çözelti konsantrasyonları kullanılarak incelenmiştir. Deney sonuçları Çizelge 4.2’de verilmiş ve Şekil 4.3 ve Şekil 4.4’de grafik edilmiştir. Çizelge 4.2 ve Şekil 4.4’den görülebileceği gibi, konsantrasyonun artırılması çözünme hızını arttırmaktadır. Benzer sonuçlar üleksitin amonyum asetat çözeltisinde çözünmesinde gözlenmiştir (Demirkıran 2008). Di-amonyum hidrojen fosfat konsantrasyonunun artması ile birim hacimdeki mevcut iyon sayısı artmış bu ise, reaksiyonun hızlanmasını sağlamıştır (Levenspiel 1999).

Çizelge 4.2. Borojipsin çözünme hızı üzerine di-amonyum hidrojen fosfat konsantrasyonunun etkisi

Zaman (dk)	Dönüşüm kesri (X_{CaSO_4})			
	1 M	2 M	3 M	4 M
5	0,032	0,125	0,190	0,312
10	0,091	0,220	0,262	0,411
20	0,158	0,301	0,410	0,539
30	0,222	0,382	0,541	0,631
40	0,271	0,453	0,624	0,711
50	0,320	0,521	0,684	0,780
60	0,350	0,560	0,732	0,821



Şekil 4.3. Borojipsin çözünme hızı üzerine di-amonyum hidrojen fosfat konsantrasyonunun etkisi



Şekil 4.4. Di-amonyum hidrojen fosfat konsantrasyonunun borojipsin çözünürlüğüne etkisi

Kocakerim *et al.* (2007), kolemanit ile amonyum sülfat arasındaki reaksiyon araştırılmıştır. Katı/sıvı oranı, asit konsantrasyonu, reaksiyon sıcaklığı ve tane boyutu gibi parametreler ile çalışılmış, amonyum sülfat konsantrasyonunun ve sıcaklığın artması

ile kolemanit mineralinin çözünme hızında artış gözlemlenmiştir. Aktivasyon enerjisi ise 40,46 kJ/mol olarak bulunmuştur.

4.3.2. Katı/Sıvı oranının etkisi

Sabit tutulan parametreler: Reaksiyon sıcaklığı: 33°C

Tane boyutu : -150 µm

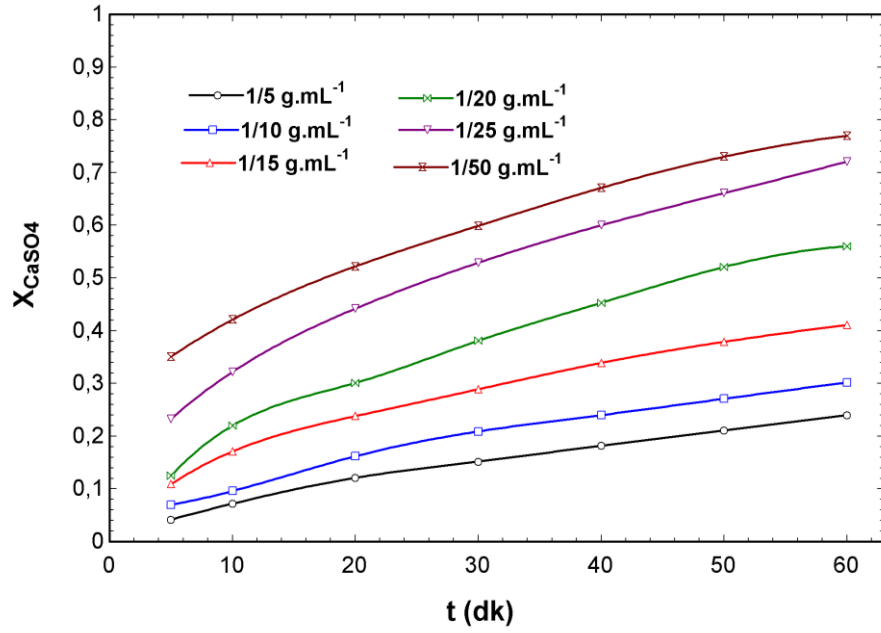
Karıştırma hızı: 600 devir. dk⁻¹

Diamonyum hidrojen fosfat konsantrasyonu: 2 M

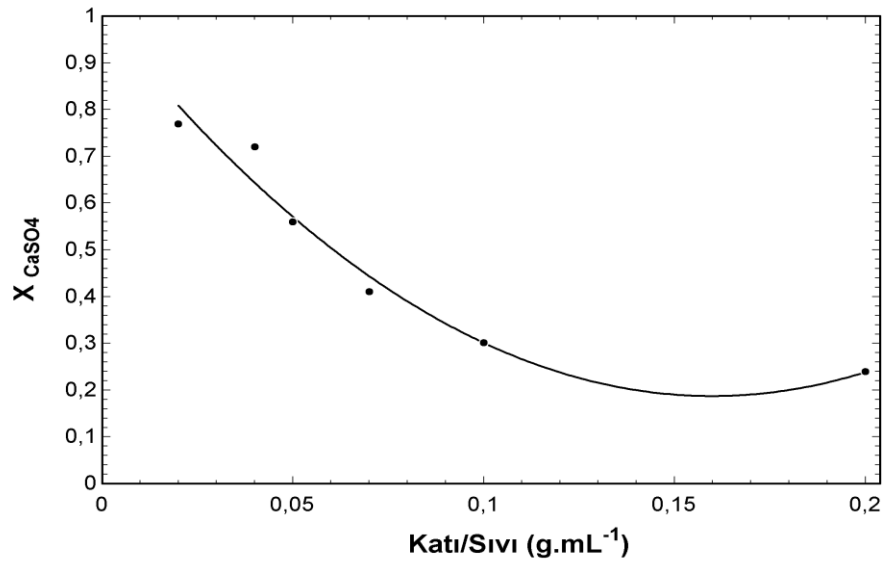
Borojipsin çözünme hızına katı/sıvı oranının etkisi; 1/5, 1/10, 1/15, 1/20, 1/25 ve 1/50 g.mL⁻¹ lik değerler kullanılarak incelenmiştir. Deney sonuçları Çizelge 4.3’de verilmiş ve Şekil 4.5’de ve Şekil 4.6’da grafiğe geçirilmiştir. Şekil 4.6’dan görülebileceği gibi, katı/sıvı oranının artırılması çözünme hızını azaltmaktadır.

Çizelge 4.3. Borojipsin çözünme hızı üzerine katı/sıvı oranının etkisi

Zaman (dk)	Dönüşüm kesri (X _{CaSO4})					
	1/5 g.mL ⁻¹	1/10 g.mL ⁻¹	1/15 g.mL ⁻¹	1/20 g.mL ⁻¹	1/25 g.mL ⁻¹	1/50 g.mL ⁻¹
5	0,042	0,070	0,109	0,125	0,233	0,351
10	0,072	0,096	0,171	0,220	0,322	0,421
20	0,121	0,162	0,238	0,301	0,442	0,522
30	0,152	0,209	0,289	0,381	0,529	0,599
40	0,182	0,240	0,339	0,453	0,600	0,671
50	0,211	0,271	0,379	0,521	0,661	0,730
60	0,240	0,302	0,411	0,560	0,721	0,770



Şekil 4.5. Borojipsin çözünme hızı üzerine katı/sıvı oranının etkisi



Şekil 4.6. Katı/sıvı oranının borojipsin çözünürlüğüne etkisi

Katı/sıvı oranının artması, birim katı başına düşen çözücü miktarının azalmasına neden olduğu için çözünme miktarı azalmıştır. Benzer sonuçlar kolamanit cevherinin metanol ve amonyum hidrojen sülfat çözeltilerinde çözünmesinde de gözlemlenmiştir (Guliyev *et al.* 2012; Kızılca and Çopur 2015).

4.3.3. Karıştırma hızının etkisi

Sabit tutulan parametreler: Reaksiyon sıcaklığı: 33°C

Katı/sıvı oranı: 1/20 g.mL⁻¹

Tane boyutu : -150 µm

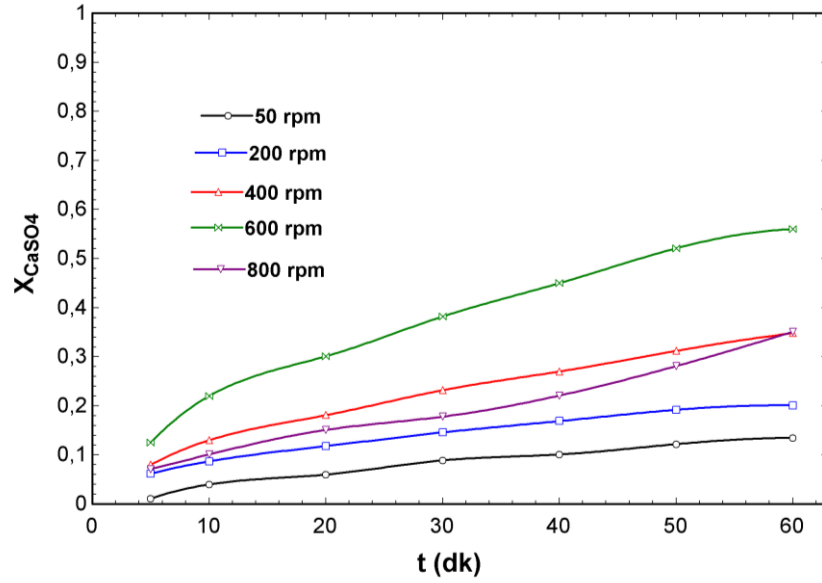
Diamonyum hidrojen fosfat konsantrasyonu: 2 M

Borojipsin çözünme hızı üzerine karıştırma hızının etkisi; 50, 200, 400, 600 ve 800 devir. dk⁻¹ değerleri kullanılarak incelenmiştir. Deney sonuçları Çizelge 4.4’de verilmiş ve Şekil 4.7 ve Şekil 4.8’de grafik edilmiştir. Bu verilere göre; 600 devir.dk.⁻¹ değerine kadar olan karıştırma hızlarında dönüşüm kesri artarken, 600 devir.dk.⁻¹ değerinden daha büyük karıştırma hızlarında dönüşüm azalmıştır.

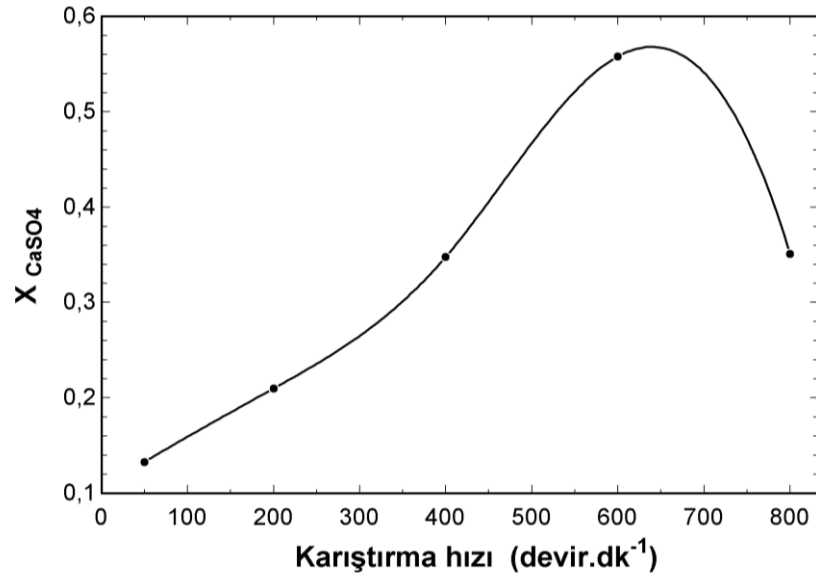
Karıştırma hızının artması, temas direncini düşürür. Ayrıca, artan karıştırma hızı ile tam süspansiyon oluşma şartına ulaşılır. Ancak, belirli bir karıştırma hızından sonra vorteksler oluşur. Oluşan vorteksler hacmin daralmasına, katı tanecikler ve akışkanın birlikte hareket etmesine neden olur. Bu durumda, katı ile akışkan arasında iyi bir temas sağlanamadığı için çözünme hızında azalma meydana gelir. Benzer sonuçlar kolamanit cevherinin amonyum sülfat ve fosforik asit çözeltilerinde çözünme reaksiyonlarında da gözlenmiştir (Temur *et al.* 2000; Tunç *et al.* 2007).

Çizelge 4.4. Borojipsin çözünme hızı üzerine karıştırma hızının etkisi

Zaman (dk)	Dönüşüm kesri (X _{CaSO4})				
	50 devir.dk ⁻¹	200 devir.dk ⁻¹	400 devir.dk ⁻¹	600 devir.dk ⁻¹	800 devir.dk ⁻¹
5	0,011	0,062	0,080	0,125	0,071
10	0,040	0,087	0,130	0,220	0,101
20	0,060	0,118	0,181	0,301	0,151
30	0,089	0,146	0,232	0,382	0,178
40	0,101	0,169	0,270	0,450	0,221
50	0,122	0,192	0,312	0,521	0,281
60	0,135	0,201	0,348	0,560	0,351



Şekil 4.7. Borojipsin çözünme hızı üzerine karıştırma hızının etkisi



Şekil 4.8. Karıştırma hızının borojipsin çözünürlüğüne etkisi

Gür and Alkan (2008) perklorik asit çözeltilerinde kolemanitin çözünme kinetiğini incelemiştir. Yapılan çalışmada karıştırma hızı, tane boyutu, asit konsantrasyonu, katı/sıvı oranı, reaksiyon sıcaklığı parametre olarak seçilmiştir. Kolemanitin çözünme hızı katı/sıvı oranının ve tane boyutunun artması ile azaldığı, karıştırma hızının 500 devir.

dk⁻¹'ya kadar çözünmenin arttığı bu değerden sonra azaldığı, asit konsantrasyonu ve reaksiyon sıcaklığının artması ile de arttığı bulunmuştur. Reaksiyonun yüzeyde kimyasal reaksiyon modeline uyduğu ve aktivasyon enerjisinin 46,47 kJ/mol olarak bulunmuştur.

4.3.4. Reaksiyon sıcaklığının etkisi

Borojipsin çözünme hızı üzerine reaksiyon sıcaklığının etkisi; 15, 23, 33, 43 ve 53°C'lik değerler kullanılarak incelenmiştir. Deneylerde elde edilen sonuçlar Çizelge 4.5'de verilmiş ve Şekil 4.9 ve Şekil 4.10'da grafik edilmiştir. Şekil 4.10'dan görüldüğü gibi sıcaklıktaki artış çözünmeyi artırmıştır.

Arrhenius denkleminde göre, reaksiyon hız sabiti sıcaklığın üssel bir fonksiyonu olarak tanımlanır. Bu, reaksiyon hız sabitinin ve dolayısıyla reaksiyon hızının artan sıcaklıkla artacağını ifade eder. Ortam sıcaklığının artması, ortamda bulunan taneciklerin kinetik enerjilerini artırır. Enerjileri artan tanecikler, birim zamanda daha fazla ve daha şiddetli çarpışma yapar. Bu etki çözünme hızını artırır.

Sabit tutulan parametreler: Katı/sıvı oranı: 1/20 g.mL⁻¹

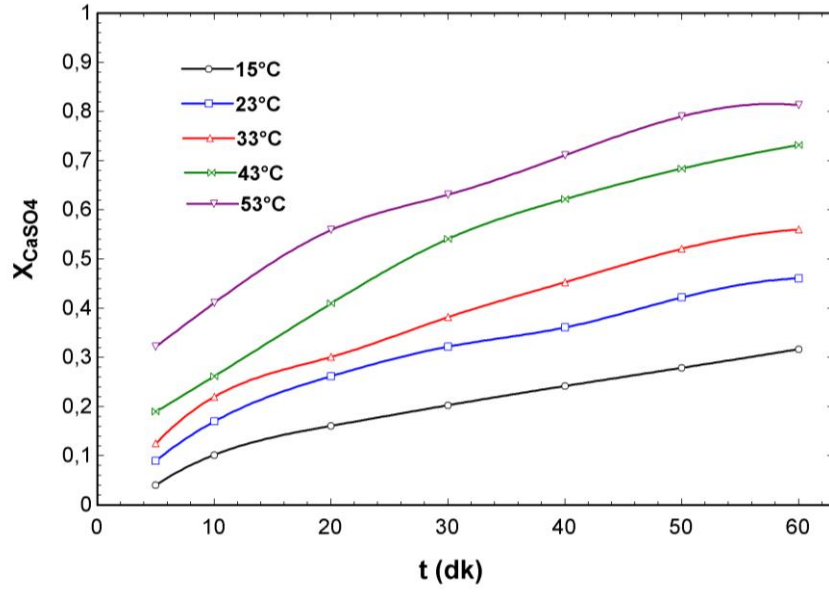
Tane boyutu : -150 µm

Karıştırma hızı: 600 devir.dk⁻¹

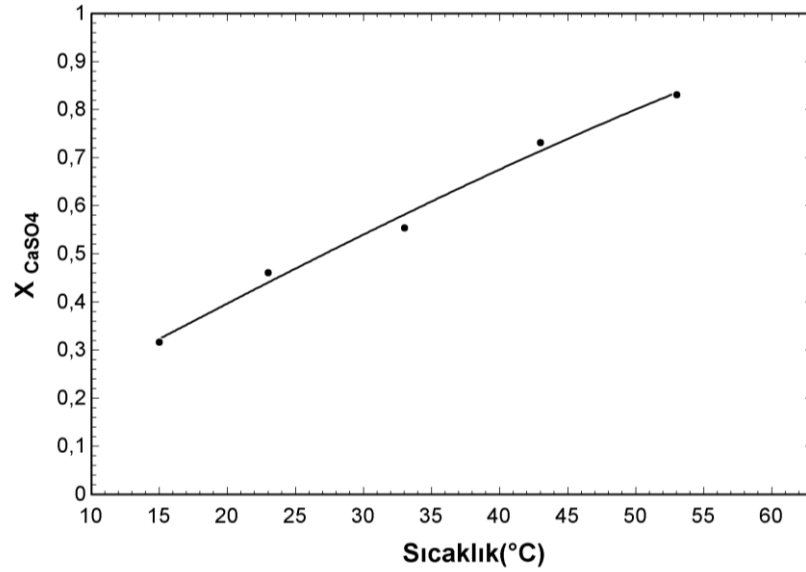
Diamonyum hidrojen fosfat konsantrasyonu: 2 M

Çizelge 4.5. Borojipsin çözünme hızı üzerine reaksiyon sıcaklığının etkisi

Zaman (dk)	Dönüşüm kesri (\bar{X}_{CaSO_4})				
	15°C	23°C	33°C	43°C	53°C
5	0,041	0,090	0,125	0,190	0,322
10	0,102	0,170	0,220	0,262	0,411
20	0,161	0,262	0,301	0,410	0,559
30	0,203	0,322	0,382	0,541	0,631
40	0,242	0,361	0,453	0,622	0,711
50	0,279	0,422	0,521	0,684	0,790
60	0,317	0,461	0,560	0,732	0,813



Şekil 4.9. Borojipsin çözünme hızı üzerine reaksiyon sıcaklığının etkisi



Şekil 4.10. Sıcaklığın borojipsin çözünürlüğüne etkisi

Çalban *et al.* (2015) tarafından yapılan çalışmada jips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) mineralinin diamonyum sülfat çözeltilerinde çözündürülmesi araştırılmıştır. Bu çalışmada jipsin çözünme hızına etki eden diamonyum hidrojen fosfat konsantrasyonu, sıcaklık ve karıştırma hızı parametre olarak seçilmiştir. Yüksek sıcaklıklar seçilerek yapılan

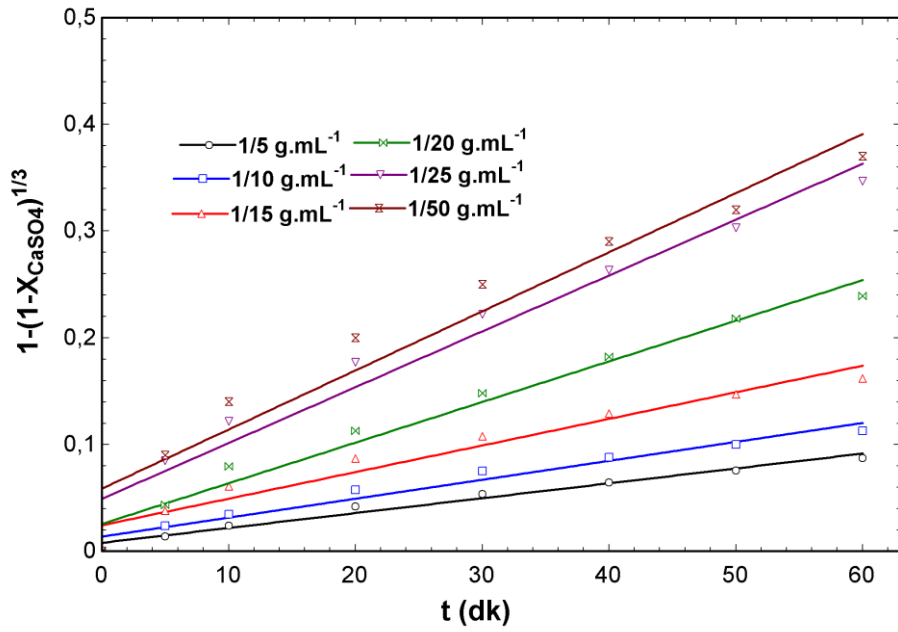
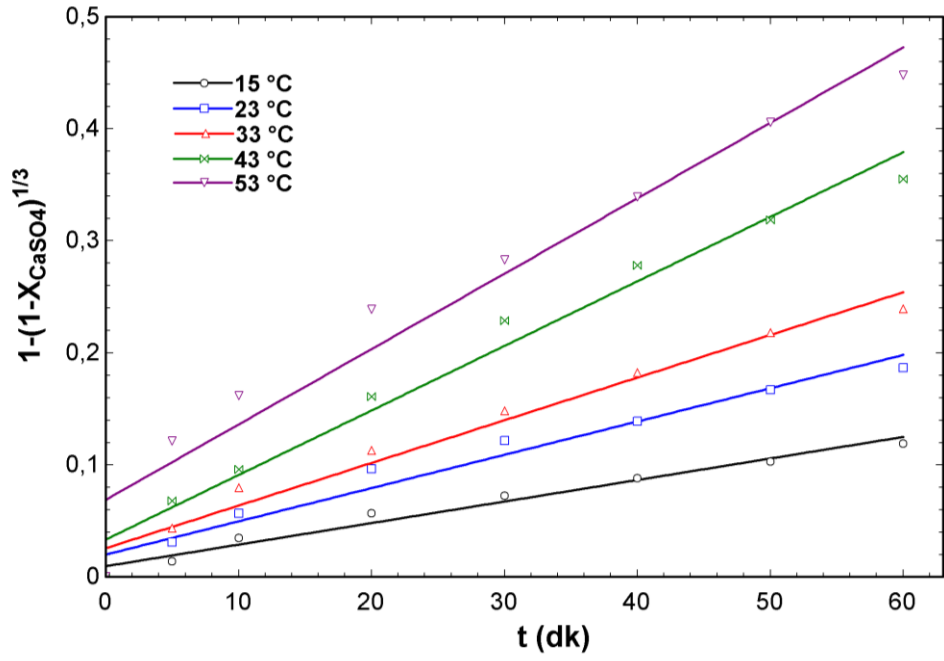
denemelerde sıcaklık artışı ile çözünme hızının arttığı belirlenmiştir. Jipsin çözünme reaksiyonunun, hem düşük, hem de yüksek sıcaklıklarda, yüzeydeki kimyasal reaksiyonla kontrol edildiği tespit edilmiştir. Yüksek sıcaklıklardaki aktivasyon enerjisinin 44,45 kJ/mol olduğu bulunmuştur.

4.4. Çözünme Kinetiği

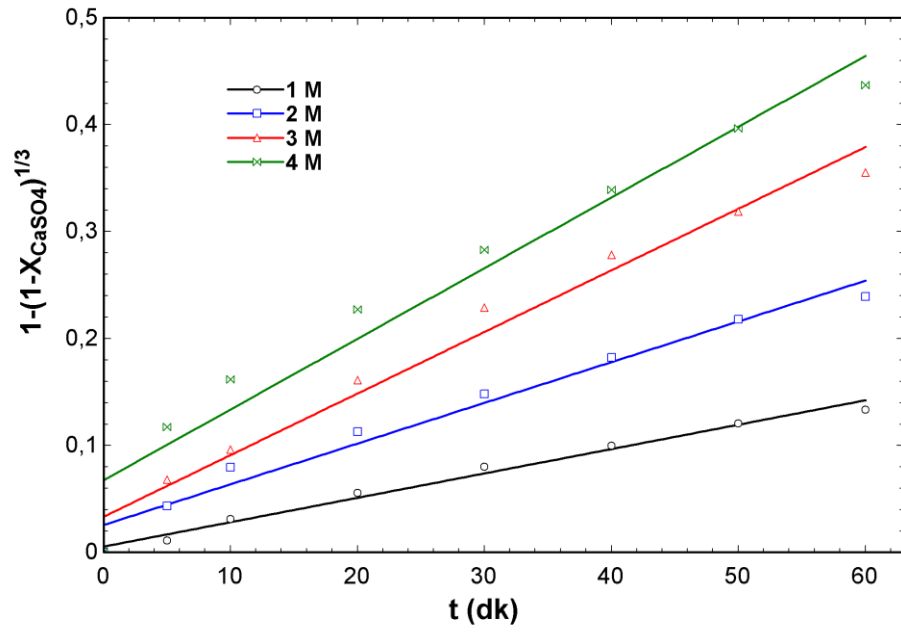
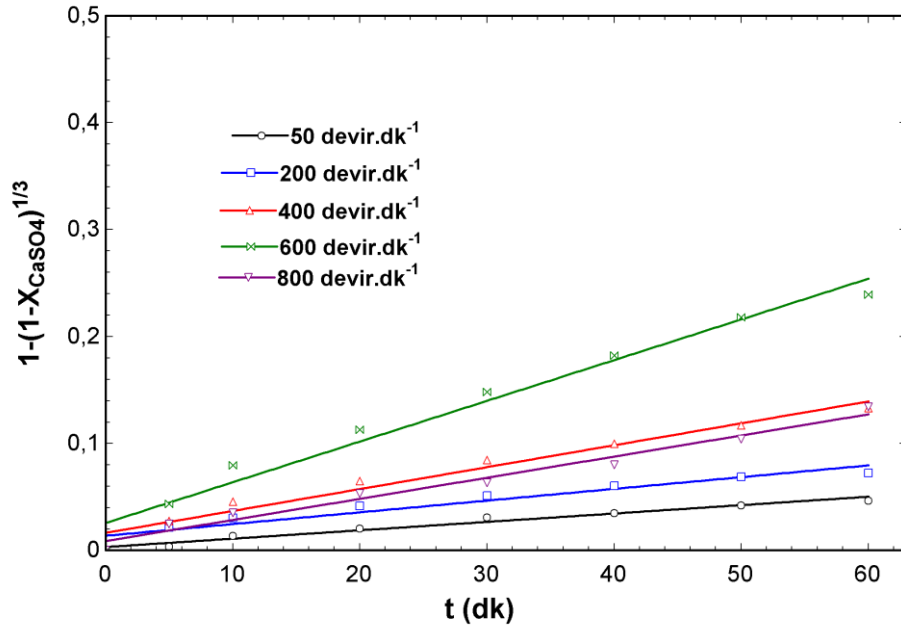
Katı - sıvı reaksiyon hızları, heterojen ve homojen reaksiyon modellerine göre açıklanabilir (Levenspiel 1972). Borojips atığının diamonyum hidrojen fosfat çözeltilerinde çözünme kinetiği, homojen ve heterojen reaksiyon modelleri kullanılarak açıklanmaya çalışılmıştır. İncelemeler grafiksel ve istatistiksel olarak yapılmıştır. Bu çalışmayı kontrol eden hız denklemleri belirlemek için, kontrol mekanizmalarına göre reaksiyon hız ifadeleri sıcaklık değerleri kullanılarak denenmiştir. Hız denklemleri, regresyon katsayıları ile birlikte Çizelge 4.6'da gösterilmiştir. Çizelge 4.6'da verilen tüm hız denklemlerine ait grafikler Şekil 4.11- 4.15'de verilmiştir.

Çizelge 4.6. Reaksiyon kinetiği için integre hız denklemleri ve regrasyon katsayıları

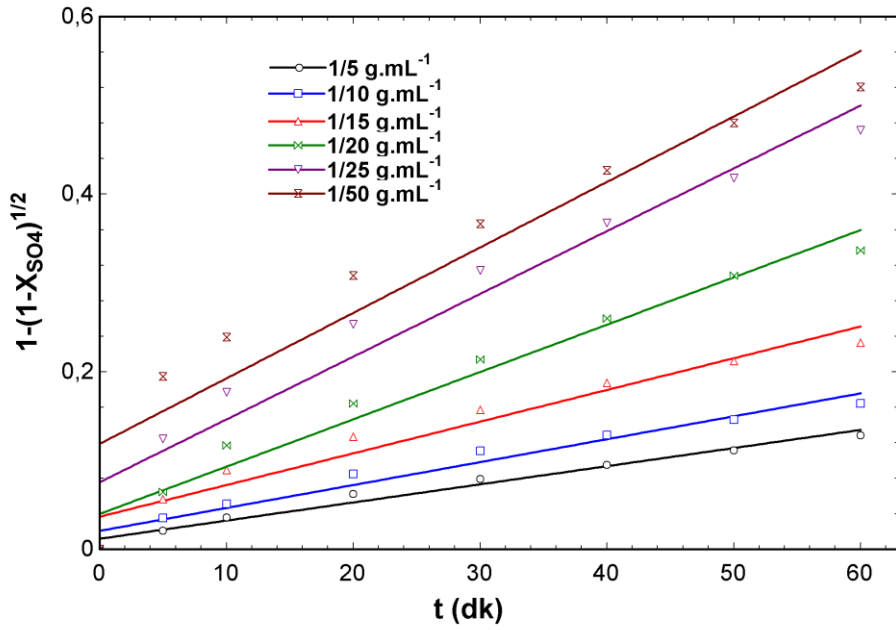
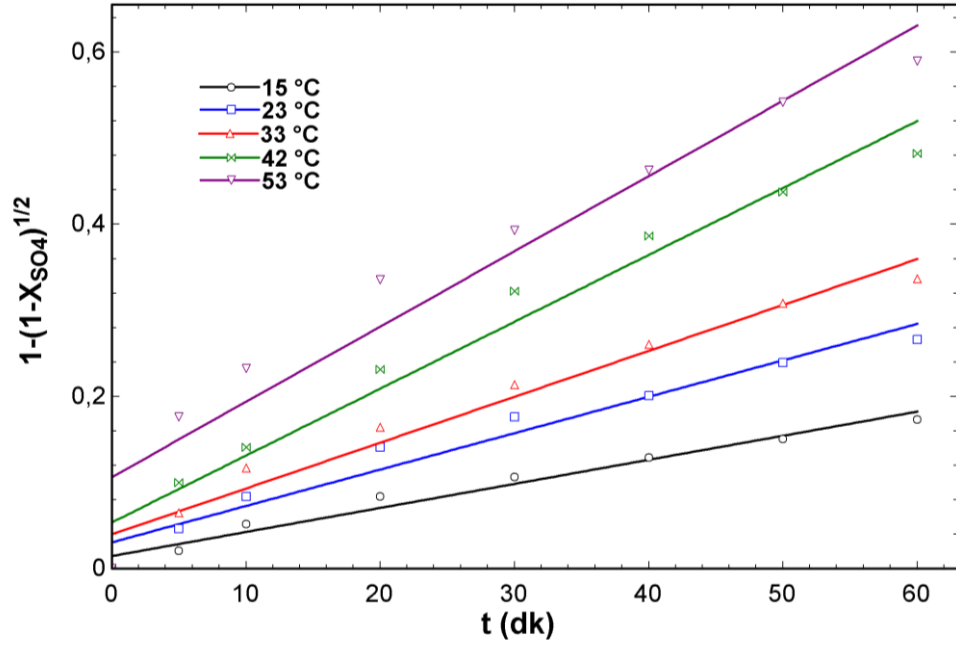
Hız denklemleri	Hız kontrol şekilleri	R ²
$k.t=1-(1-X)^{1/3}$	Kimyasal reaksiyon kontrollü	0,989
$k.t=1-(1-X)^{1/2}$	Büzülen tanecik için akışkan film difüzyon kontrollü,büyük taneler	0,988
$k.t=1-(1-X)^{2/3}$	Büzülen tanecik için akışkan film difüzyon kontrollü,küçük taneler	0,987
$k.t=1-3(1-X)^{2/3}+2(1-X)$	Sabit boyutlu tanecikler için kül film difüzyon kontrollü	0,986
$k.t=1/(1-X)$	Homojen 2.mertebe reaksiyon modeli	0,978
$k.t=-\ln(1-X)$	Homojen 1.mertebe reaksiyon modeli	0,991



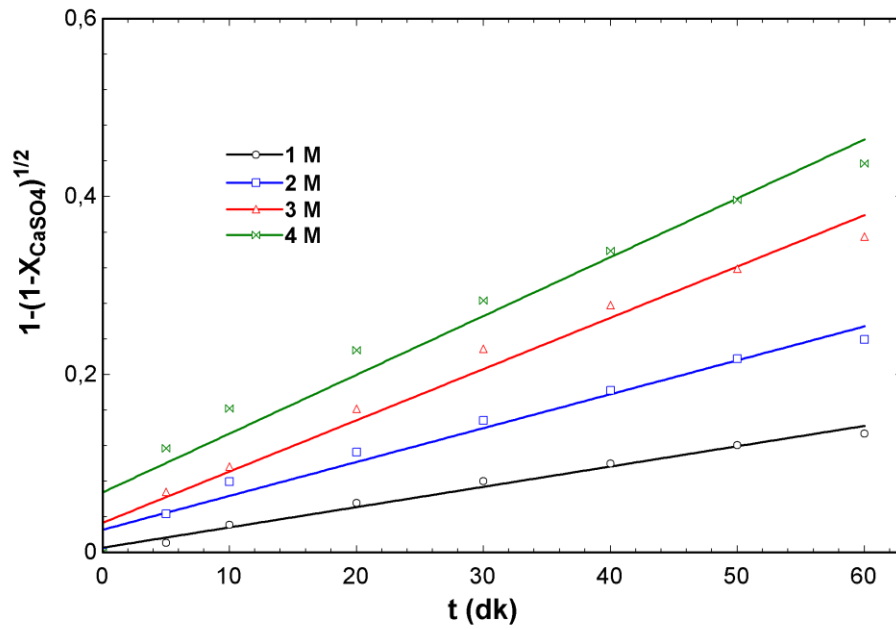
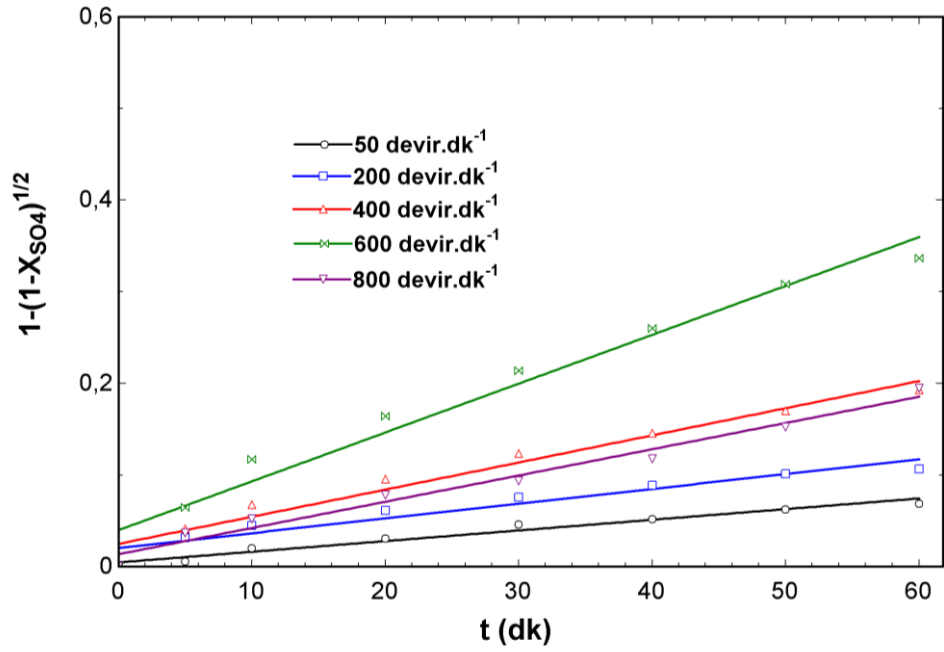
Şekil 4.11. Zamana karşı $1-(1-X_{CaSO_4})^{1/3}$ grafikleri



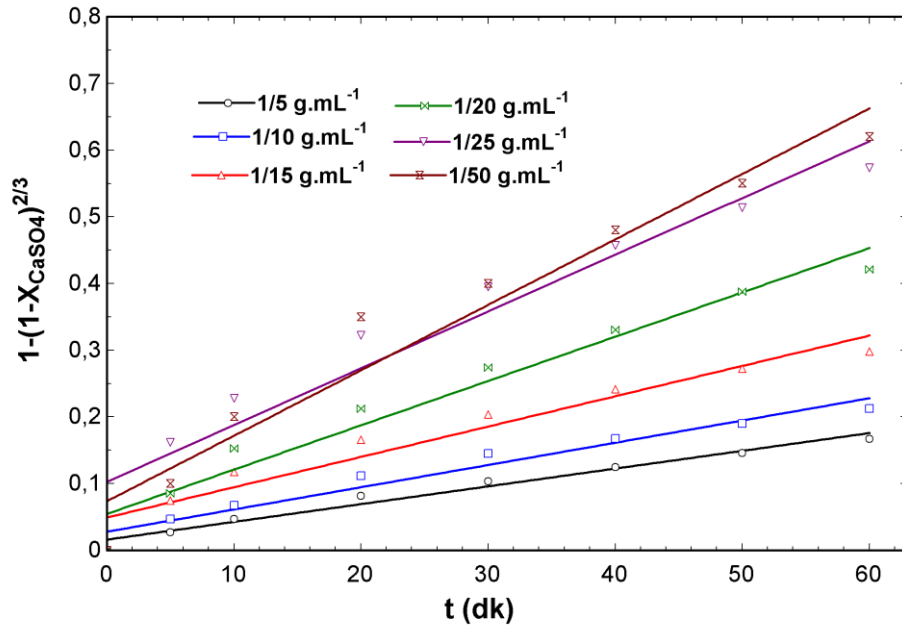
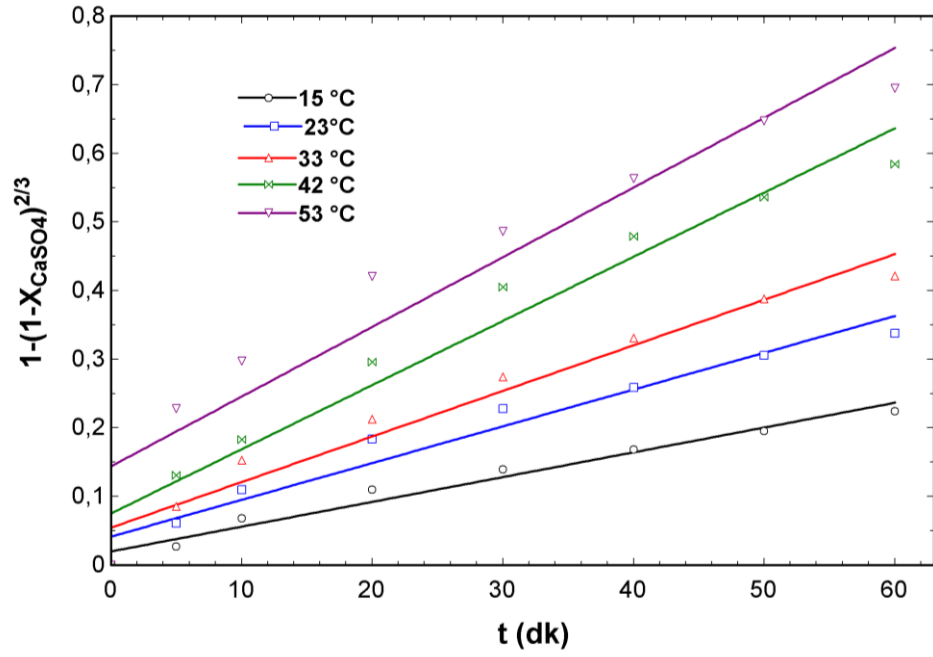
Şekil 4.11. (devamı)



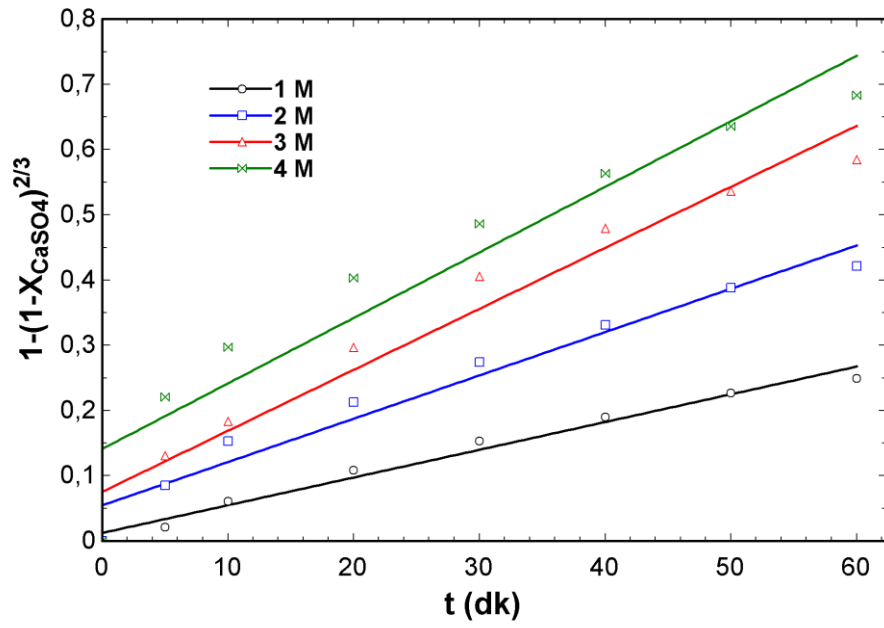
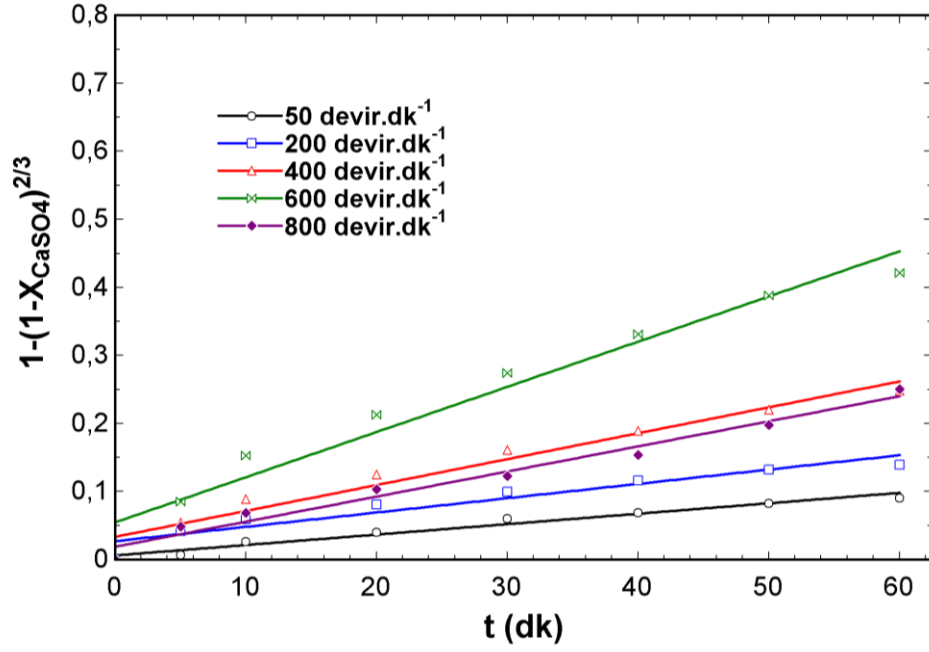
Şekil 4.12. Zamana karşı $1-(1-X_{CaSO_4})^{1/2}$ grafikleri



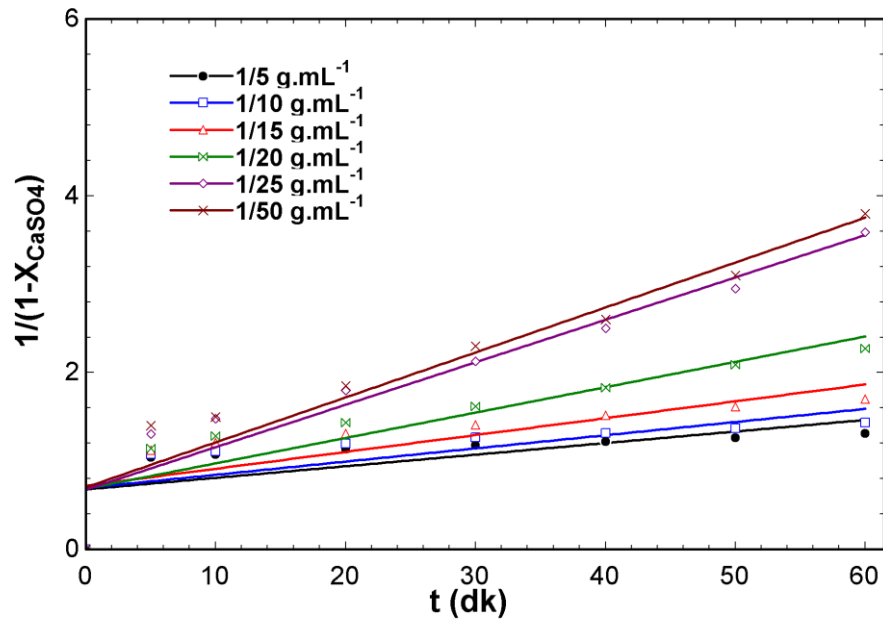
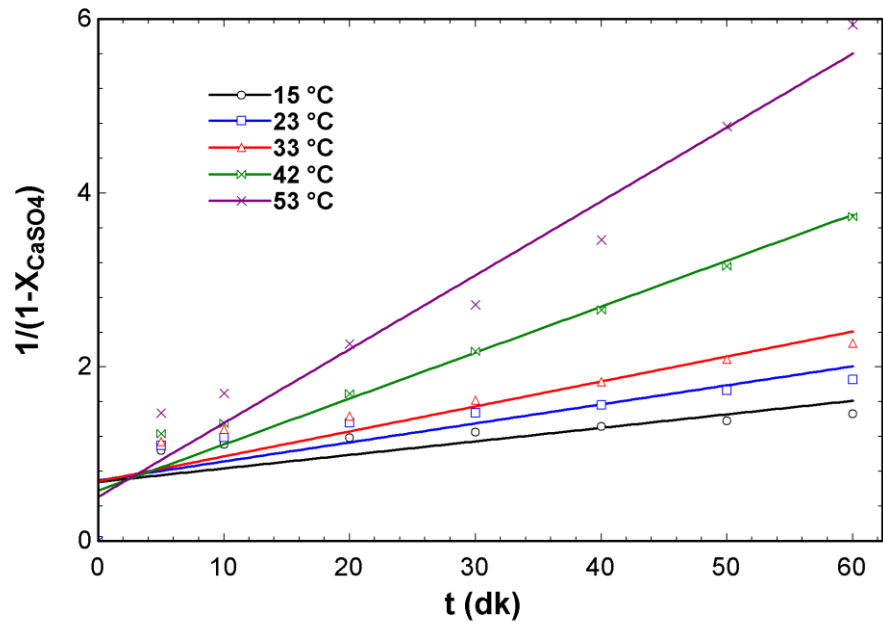
Şekil 4.12. (devamı)



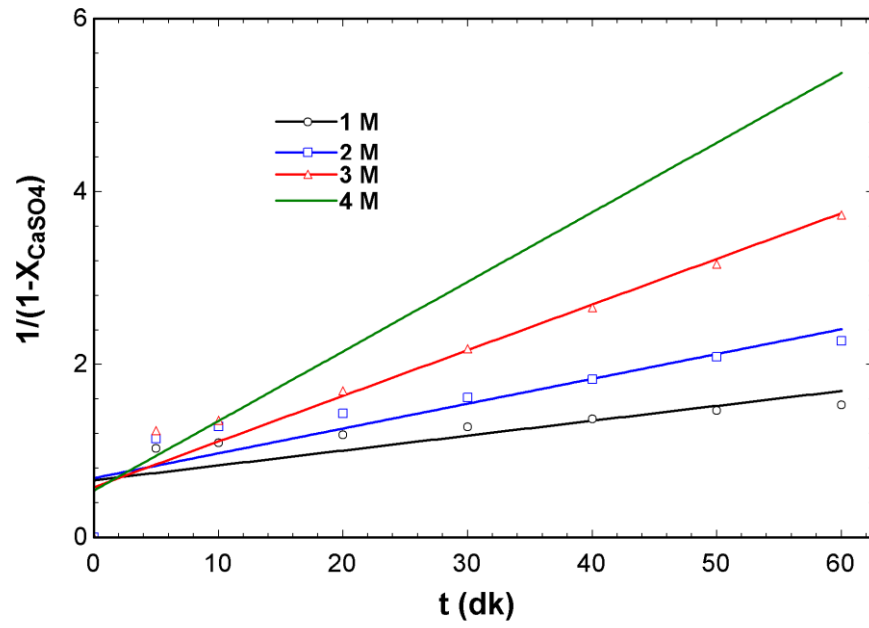
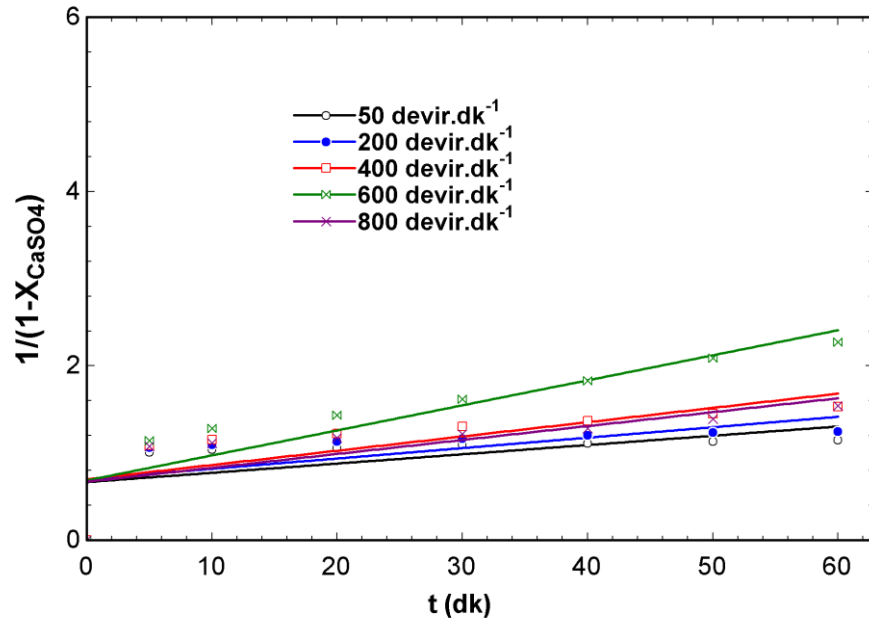
Şekil 4.13. Zamana karşı $1-(1-X_{CaSO_4})^{2/3}$ grafikleri



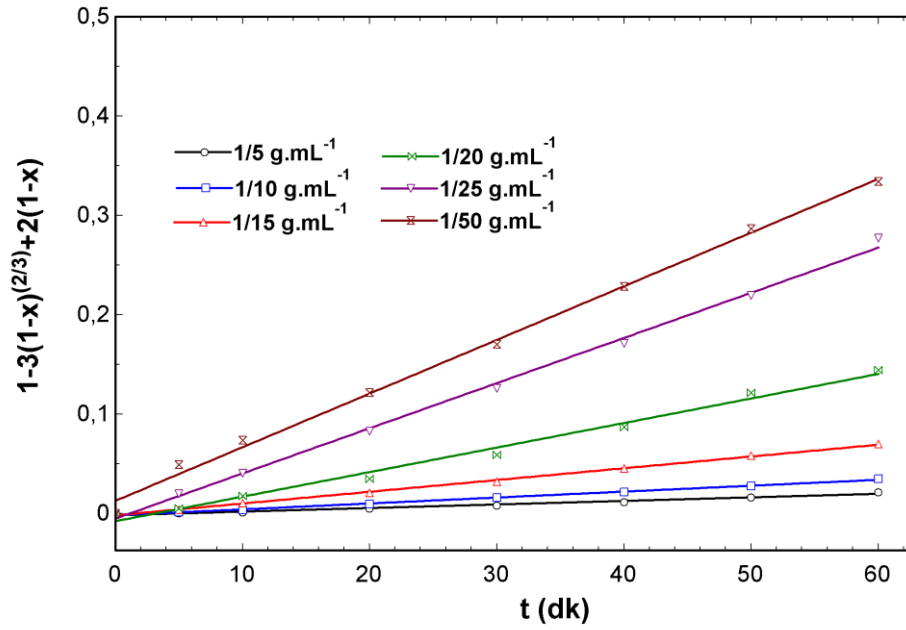
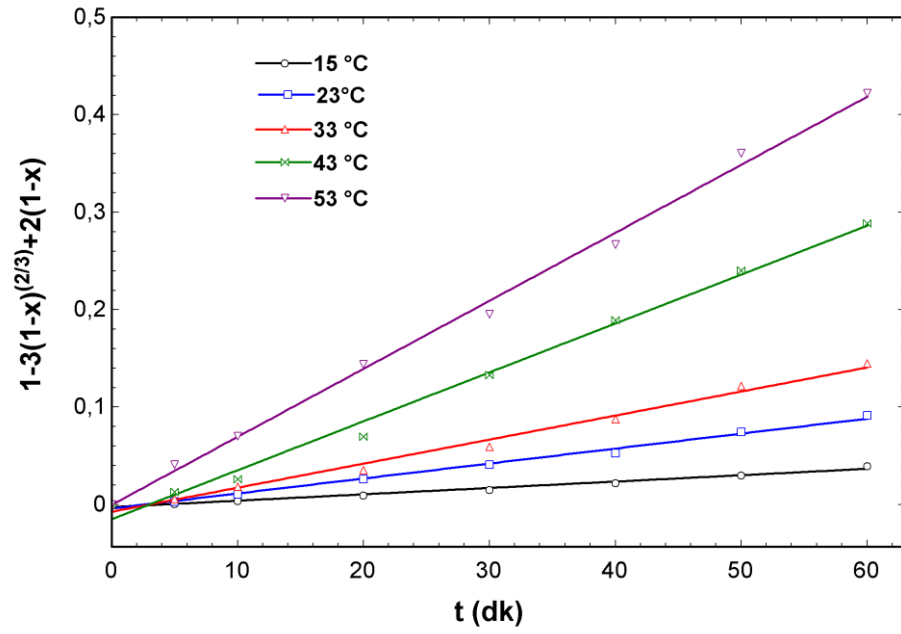
Şekil 4.13. (devamı)



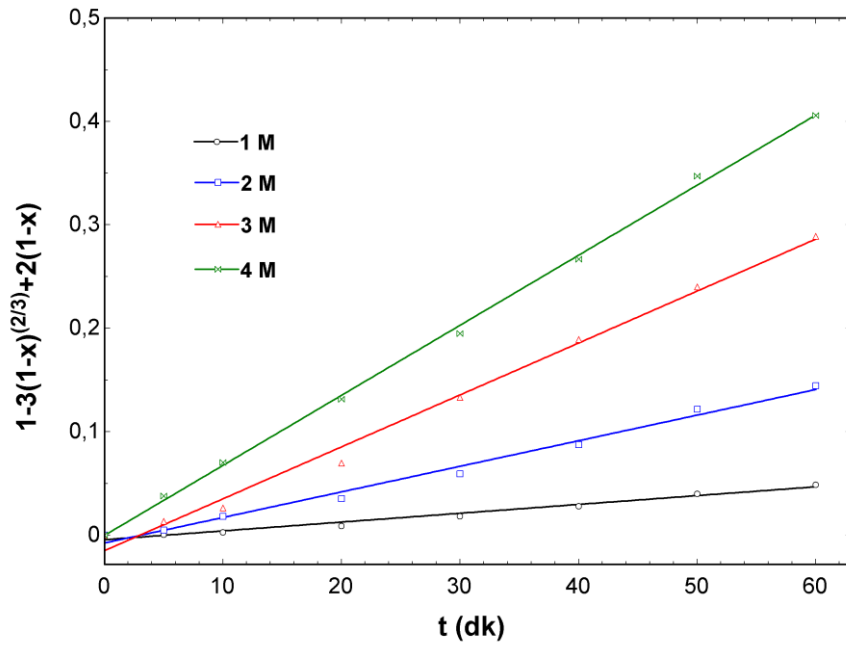
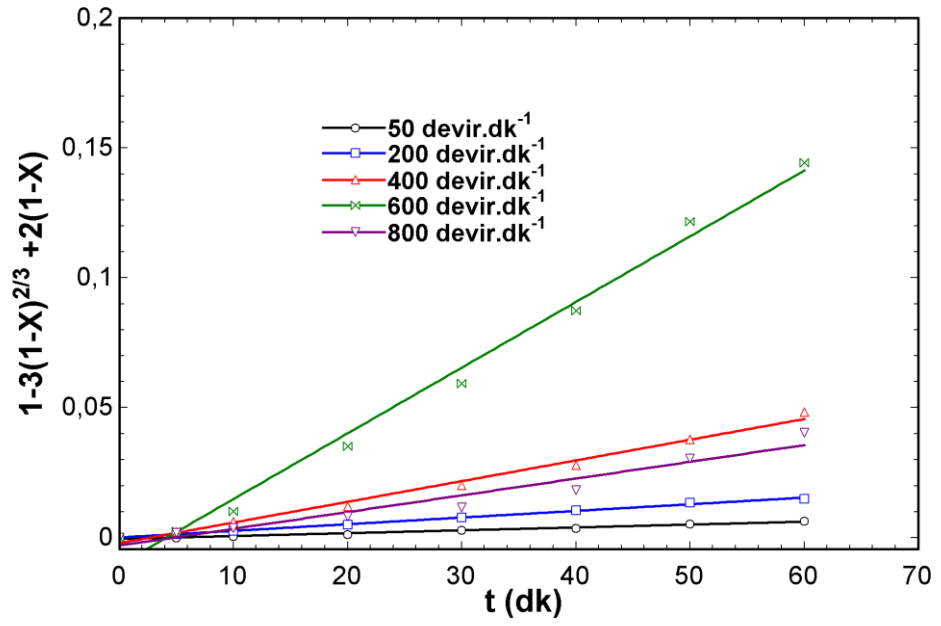
Şekil 4.14. Zamana karşı $1/(1-X_{CaSO_4})$ grafikleri



Şekil 4.14. (devamı)



Şekil 4.15. Zamana karşı $1-3(1-X)^{2/3}+2(1-X)$ grafikleri



Şekil 4.15. (devamı)

Grafiksel ve istatiksels veriler doğrultusunda, borojips katı atığının di-amonyum hidrojen fosfat çözeltilisinde çözüme kinetiğinin aşağıdaki modele göre ilerlediği sonucuna varılmıştır.

$$k.t = -\ln (1-X)$$

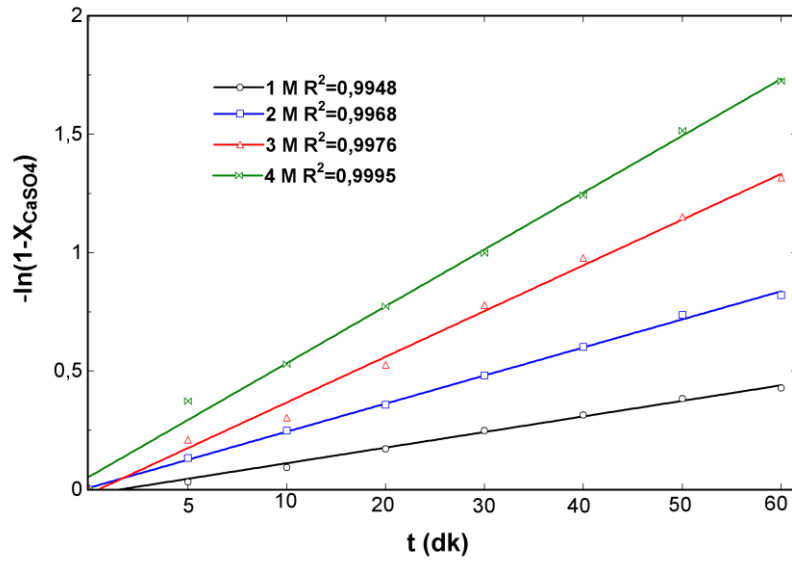
Deneyssel sonuçlar kullanılarak $k.t = -\ln(1-X)$ in t 'ye karşı grafikleri çizildiğinde orijinden geçen doğrular elde edildiği şekil 4.16 – 4.19'da görölmektedir.

4.4.1. Di-amonyum hidrojen fosfat konsantrasyonunun etkisi

Borojips katı atığının di-amonyum hidrojen fosfat çözeltililerindeki çözüme hızı üzerine di-amonyum hidrojen fosfat çözeltilisi konsantrasyonunun etkisi 1, 2, 3 ve 4 M için incelenmiştir. Değişik konsantrasyonlar için $-\ln(1-X)$ değerleri ile *zaman* arasında çizilen grafik şekil 4.16'da verilmiştir.

Çizelge 4.7. Çalışılan $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ çözelti konsantrasyonları için $-\ln(1-X)$ ile zamanın değişimi

Zaman (dk)	$-\ln(1-X)$			
	1 M	2 M	3 M	4 M
5	0,0333	0,1335	0,2105	0,3734
10	0,0952	0,2486	0,3033	0,5295
20	0,1726	0,3585	0,5270	0,7735
30	0,2506	0,4809	0,7789	0,9983
40	0,3165	0,6026	0,9771	1,2420
50	0,3860	0,7369	1,1511	1,5150
60	0,4308	0,8205	1,3160	1,7232



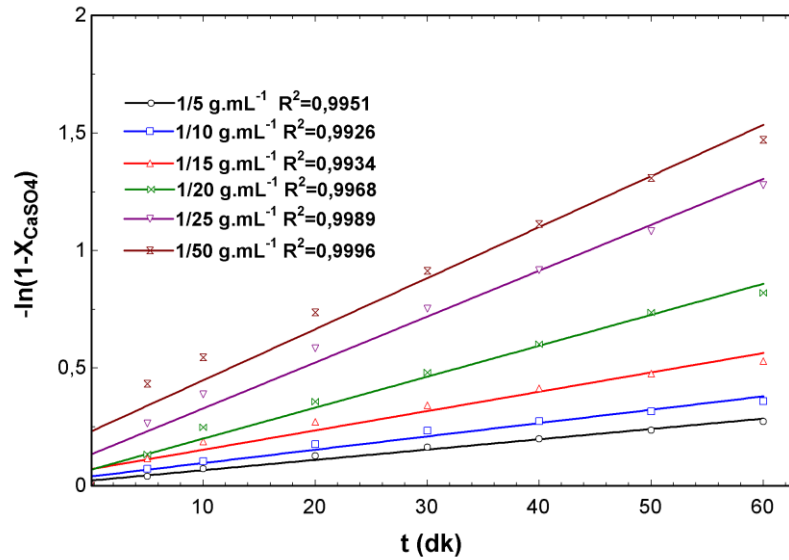
Şekil 4.16. Çalışılan $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ çözelti konsantrasyonları için $-\ln(1-X_{\text{CaSO}_4})$ ile zamanın değişimi

4.4.2. Katı/Sıvı oranının etkisi

Farklı katı/sıvı oranlarında $-\ln(1-X)$ ile *zaman* arasında çizilen doğrular Şekil 4.17’de verilmiştir.

Çizelge 4.8. Çalışılan farklı katı/sıvı oranları için t’nin $-\ln(1-X)$ ile olan değişimi

Zaman (dk)	$-\ln(1-X)$					
	1/5 g.mL ⁻¹	1/10 g.mL ⁻¹	1/15 g.mL ⁻¹	1/20 g.mL ⁻¹	1/25 g.mL ⁻¹	1/50 g.mL ⁻¹
5	0,0425	0,0719	0,1156	0,1335	0,2647	0,4329
10	0,0733	0,1049	0,1872	0,2486	0,3883	0,5463
20	0,1291	0,1772	0,2713	0,3585	0,5843	0,7375
30	0,1652	0,2346	0,3412	0,4809	0,7535	0,9128
40	0,2005	0,2752	0,4143	0,6026	0,9160	1,1126
50	0,2369	0,3158	0,4764	0,7369	1,0821	1,3086
60	0,2748	0,3590	0,5298	0,8205	1,2769	1,4705



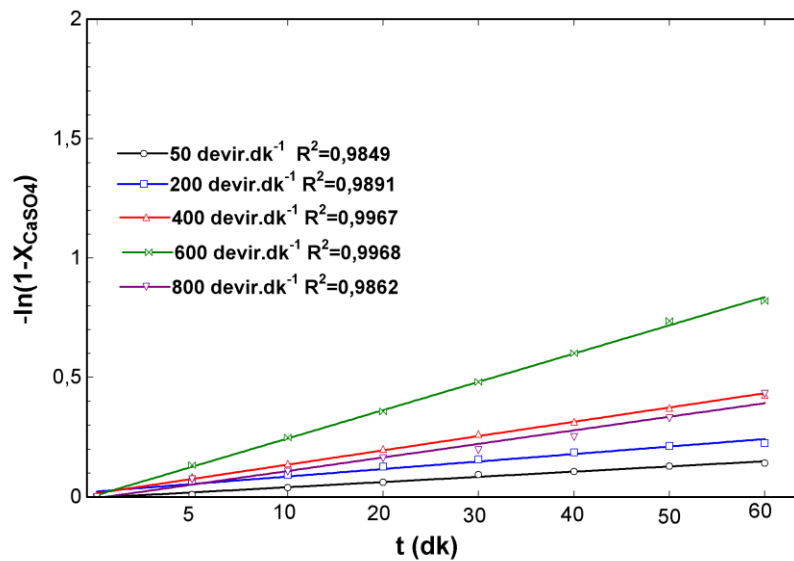
Şekil 4.17. Çeşitli katı/sıvı oranları için $-\ln(1-X_{CaSO_4})$ değerlerinin zaman ile değişimi

4.4.3. Karıştırma hızının etkisi

Borojips katı atığının di-amonyum hidrojen fosfat çözeltisindeki çözünme hızı üzerine karıştırma hızının etkisi; 50, 200, 400, 600, 800 devir.dk⁻¹ değerlerinde incelenmiştir. Çizelge 4.9'da sonuçlar modellere uygulanmıştır. Di-amonyum hidrojen fosfat çözeltisindeki denemelerde elde edilen sonuçlar için $-\ln(1-X)$ denklemi değerleri ile t arasında grafik çizilmiş ve Şekil 4.18'de verilmiştir.

Çizelge 4.9. Çalışılan farklı karıştırma hızları için $-\ln(1-X)$ ile t'nin değişimi

Zaman (dk)	$-\ln(1-X)$				
	50 devir.dk ⁻¹	200 devir.dk ⁻¹	400 devir.dk ⁻¹	600 devir.dk ⁻¹	800 devir.dk ⁻¹
5	0,0114	0,0640	0,0835	0,1335	0,0742
10	0,0407	0,0913	0,1397	0,2486	0,1066
20	0,0622	0,1262	0,2003	0,3585	0,1626
30	0,0941	0,1575	0,2636	0,4809	0,1960
40	0,1070	0,1857	0,3143	0,6026	0,2501
50	0,1297	0,2129	0,3722	0,7369	0,3298
60	0,1433	0,2248	0,4277	0,8205	0,4325



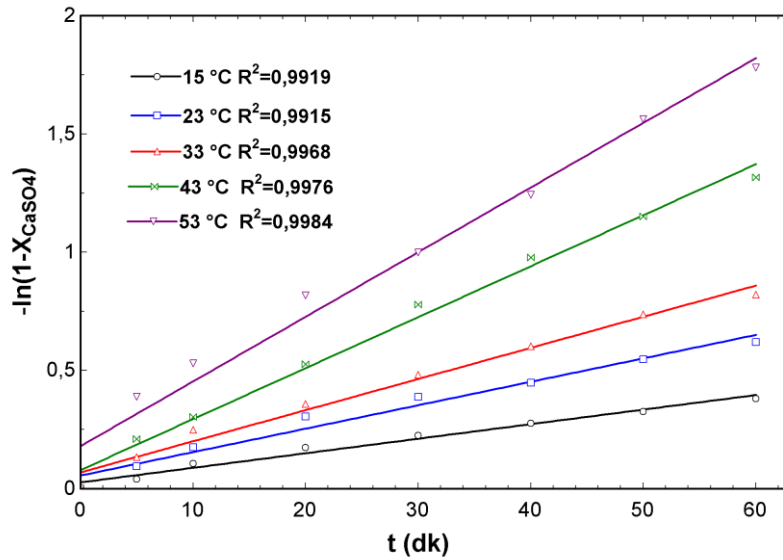
Şekil 4.18. Farklı karıştırma hızları için $-\ln(1-X)$ ile zamanın değişimi

4.4.4. Reaksiyon sıcaklığının etkisi

Çalışılan sıcaklıklar için $-\ln(1-X)$ ile zaman arasında çizilen grafik Şekil 4.19'da verilmiştir.

Çizelge 4.10. Çalışma sıcaklıklarında elde edilen $-\ln(1-X)$ değerlerinin zaman ile değişimi

Zaman (dk)	$-\ln(1-X)$				
	15°C	23°C	33°C	43°C	53°C
5	0,0423	0,0944	0,1335	0,2105	0,3880
10	0,1073	0,1742	0,2486	0,3033	0,5295
20	0,1757	0,3042	0,3585	0,5270	0,8178
30	0,2264	0,3882	0,4809	0,7789	0,9983
40	0,2772	0,4486	0,6026	0,9771	1,2420
50	0,3271	0,5475	0,7369	1,1511	1,5616
60	0,3813	0,6188	0,8205	1,3160	1,7808



Şekil 4.19. Çalışılan farklı sıcaklıklar için $-\ln(1-X)$ ile zamanın değişimi

4.5. Parametrelerin Reaksiyon Hızı Üzerine Etkisi

Deneyleerde kullanılan ortak ve sabit parametre değerleri; reaksiyon sıcaklığı 33°C, karıştırma hızı 600 devir.dk.⁻¹, katı/sıvı oranı 1/20 g.mL⁻¹, di-amonyum hidrojen fosfat konsantrasyonu 2 M ve tane boyutu -150 µm olup, istatistiksel ve grafiksel çalışma sonucu incelenen reaksiyon homojen 1.mertebe reaksiyon modeline göre incelenmiştir (Eşitlik 4.1).

$$-\ln(1-X) = kt \quad (4.1)$$

Reaksiyon hız sabitinin incelenen parametrelerin bir fonksiyonu olarak düşünülebilir: ($k = f(CA_0, \text{katı-sıvı oranı, karıştırma hızı, T})$) ve reaksiyon sabiti k 'nın parametrelere bağımlılığı;

$$k = k_o (CA_0)^a (K/S)^b (K.H)^c e^{-E/RT} \quad (4.2)$$

şeklinde ifade edilebilir. Çözünme hızı ile parametreler arasındaki matematiksel ilişki belirlemek için a , b , c , E ve k_o değerleri aşağıdaki basamaklar takip edilerek belirlenmiştir.

4.5.1. Di-amonyum hidrojen fosfat çözeltisi konsantrasyonuna bağımlılık

Şekil 4.16'daki doğruların eğiminden her bir asit konsantrasyonu için görünür hız sabitleri bulunmuştur.

$$k = k_1(CA_0)^a \quad (4.3)$$

k_1 = konsantrasyondan bağımsız bir sabit

$$\ln k = \ln k_1 + a \ln CA_0 \quad (4.4)$$

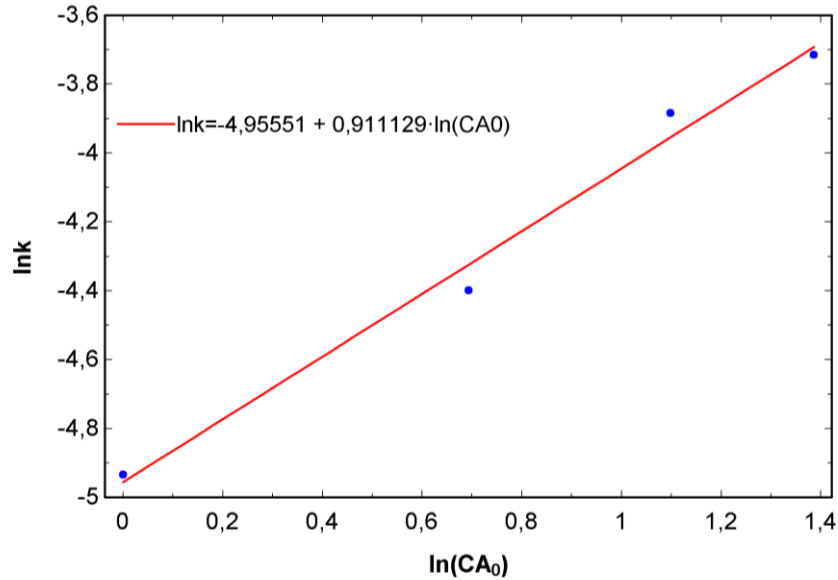
şeklinde olduğu kabul edilerek Şekil 4.20’de $\ln k$ değerlerine karşılık $\ln CA_0$ değerleri grafik edilmiş ve elde edilen doğrunun eğiminden $a= 0,911$ olarak bulunmuştur. k değerleri Şekil 4.16’daki doğruların eğimidir. Buradan;

$$k = k_1(CA_0)^{0,911} \quad (4.5)$$

şeklinde yazılabilir.

Çizelge 4.11. Değişik $(NH_4)_2HPO_4$ çözeltisi konsantrasyonları için k , (CA_0) , $\ln (CA_0)$, $\ln k$ değerleri

Çöz. Kons. (M)	$\ln CA_0$	k	$\ln k$	a
1	0	0,0072	-4,934	0,911
2	0,693	0,0123	-4,381	
3	1,098	0,0206	-3,882	
4	1,386	0,0244	-3,713	



Şekil 4.20. $\ln k$ 'nin $\ln(CA_0)$ 'a karşı değişim grafiği

4.5.2. Katı/Sıvı oranına bağımlılık

Şekil 4.17'deki doğruların eğiminden her bir katı/sıvı oranı için görünür hız sabitleri bulunmuştur.

Eşitlik 4.3'den bağımsız k_1 değerleri hesaplanmış ve bu değerlere karşılık gelen katı/sıvı oranları Çizelge 4.12'de verilmiştir.

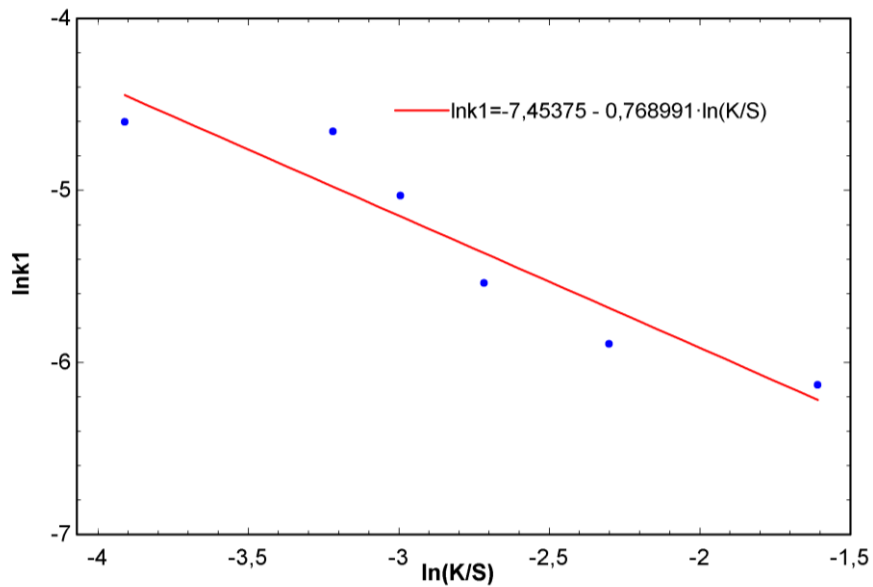
Reaksiyon hız sabiti (k_1) ile katı/sıvı oranı arasında $k_1 = k_2 [K/S]^b$ şeklinde ilişki olduğu kabul edilerek $\ln k_1$ değerlerine karşılık $\ln(K/S)$ değerleri grafik edilmiş ve grafiğin eğiminden $b = -0,7689$ bulunmuştur. Buna göre,

$$k_1 = k_2 (C_{A0})^{0,911} (K/S)^{-0,7689} \quad (4.6)$$

eşitliği elde edilmiştir. Buradaki k_2 , konsantrasyon ve katı/sıvı oranından bağımsızdır ($C_{A0} = 2M$).

Çizelge 4.12. Değişik katı/sıvı oranları için k , $\ln(K/S)$, $\ln k_1$ değerleri

<i>Katı/Sıvı Oranı</i>	<i>$\ln(K/S)$</i>	<i>k</i>	<i>$k_1=k/(C_{A0})^a$</i>	<i>$\ln k_1$</i>	<i>b</i>
0,200	-1,609	0,0041	$2,180 \cdot 10^{-3}$	-6,128	-0,7689
0,100	-2,302	0,0052	$2,765 \cdot 10^{-3}$	-5,890	
0,066	-2,718	0,0074	$3,935 \cdot 10^{-3}$	-5,538	
0,050	-2,996	0,0123	$6,541 \cdot 10^{-3}$	-5,028	
0,040	-3,219	0,0179	$9,519 \cdot 10^{-3}$	-4,654	
0,020	-3,912	0,0189	$10,00 \cdot 10^{-3}$	-4,600	



Şekil 4.21. $\ln k_1$ 'in $\ln(K/S)$ 'a karşı değişim grafiği

4.5.3. Karıştırma hızına bağımlılık

Şekil 4.18'deki doğruların eğiminden her bir karıştırma kızı için görünür hız sabitleri bulunmuştur.

$k = k_2 (C_{A0})^a (K/S)^b$ eşitliğinden konsantrasyon ve katı/sıvı oranından bağımsız k_2 değerleri hesaplanmış ve bu değerler Çizelge 4.13'de verilmiştir. Reaksiyon hız sabiti k_2 ile karıştırma hızı arasında $k_2 = k_3(K.H)^c$ şeklinde bir ilişkinin olduğu kabul edilerek \ln

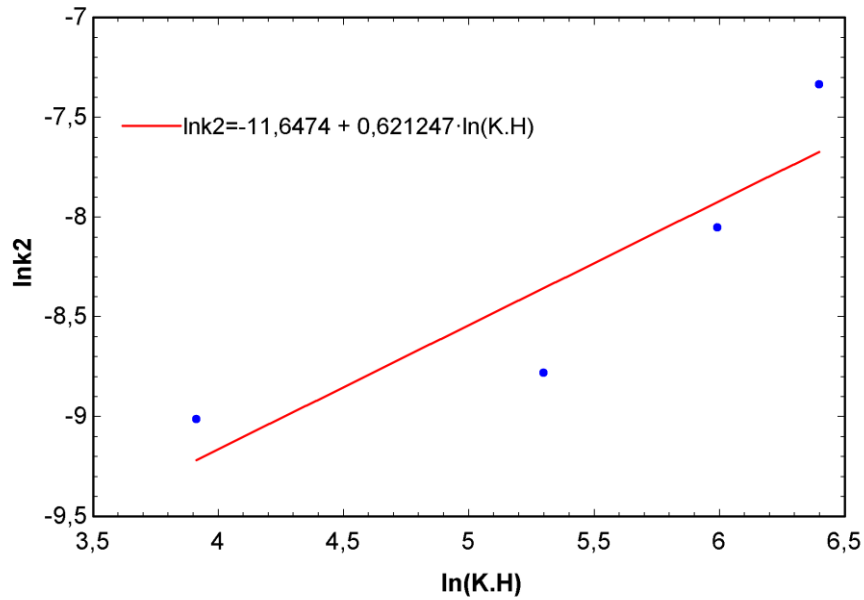
k_2 değerlerine karşı $\ln(K.H)$ değerleri grafik edilmiş ve elde edilen doğrunun eğiminden $c= 1,168$ olarak bulunmuştur. Buna göre,

$$k_2 = k_3 (CA_0)^{0,911} (K/S)^{-0,7689} (K.H)^{0,6212} \quad (4.7)$$

şeklinde bir eşitlik elde edilir. Buradaki k_3 , çözelti konsantrasyonu, katı/sıvı oranı ve karıştırma hızından bağımsızdır. $K.H$, $\ln (K.H)$, k , k_2 ve $\ln k_2$ değerleri Çizelge 4.13’de verilmiştir.

Çizelge 4.13. Değişik Karıştırma hızı için k , k_2 , $\ln (K.H)$, $\ln k_2$ değerleri

<i>Karıştırma Hızı</i>	<i>$\ln(K.H)$</i>	<i>k</i>	<i>$k_2=k/(CA_0)^a(K/S)^b$</i>	<i>$\ln k_2$</i>	<i>c</i>
50	3,912	0,0023	$1,222 \cdot 10^{-4}$	-9,010	0,6212
200	5,298	0,0029	$1,541 \cdot 10^{-4}$	-8,778	
400	5,991	0,0060	$3,188 \cdot 10^{-4}$	-8,051	
600	6,397	0,0123	$6,536 \cdot 10^{-4}$	-7,333	



Şekil 4.22. $\ln k_2$ 'nin $\ln (K.H)$ 'ya karşı değişim grafiği

4.5.4. Reaksiyon sıcaklığına bağımlılık

Şekil 4.19'daki doğruların eğiminden her bir reaksiyon sıcaklığı için görünür hız sabitleri bulunmuştur.

$k = k_3 (CA_0)^a \cdot (K/S)^b \cdot (K.H)^c$ eşitliğinden çözeltileri konsantrasyonu, katı/sıvı oranı ve karıştırma hızından bağımsız k_3 değerleri hesaplanmış ve bu değerler Çizelge 4.14'de verilmiştir. Reaksiyon hız sabiti k_3 ile reaksiyon sıcaklığı arasında

$$k_3 = k_0 \cdot e^{-E/RT} \quad (4.8)$$

şeklinde bir ilişkinin olduğu kabul edilerek $\ln k_3$ değerlerine karşılık $1/T$ değerleri grafik edilmiş (Levenspiel 1999; Kuşlu 2010) ve elde edilen doğrunun eğiminden aktivasyon enerjisi 42,29 kJ/mol ve Arrhenius sabiti ise 223,63 olarak bulunmuştur. Benzer sonuçlar literatürde yer almaktadır (Temur *et al.* 2000; Abdel-Aal 2000; Ashraf *et al.* 2005; Künkül and Demirkıran 2007).

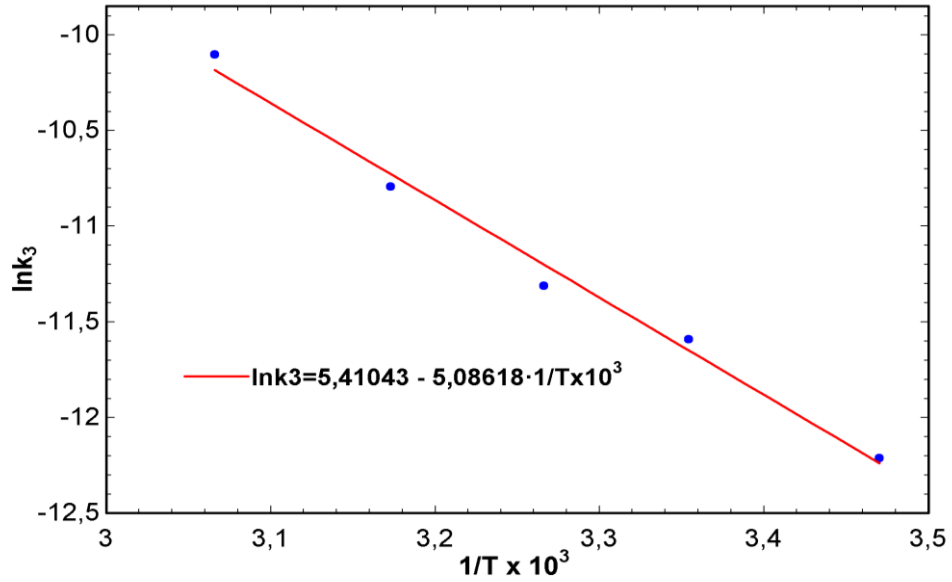
k_3 , $\ln k_3$, T , $1/T$ değerleri Çizelge 4.14'de verilmiştir. Bu sonuçlara göre incelenen parametrelerin etkisini gösteren a , b , c , E ve k_0 değerlerinin yerine konulmasıyla borojips atığının di-amonyum hidrojen fosfat çözeltilerindeki dönüşümünü temsil eden hız ifadesi

$$-\ln(1-X) = 223,63 \cdot (CA_0)^{0,911} \cdot (K/S)^{-0,7689} \cdot (K.H)^{0,6212} \cdot e^{-5086,2/T} t \quad (4.9)$$

şeklinde bir matematiksel model elde edilmiştir.

Çizelge 4.14. Değişik reaksiyon sıcaklıkları için k , k_3 , $\ln k_3$, T , $1/T$ değerleri

T (°K)	$1/T \times 10^3$	k	$k_3=k/(CA)^a(K.H)^b(K.H)^c$	$\ln k_3$	$-E/R$
288,15	3,470	0,0058	$4,980 \cdot 10^{-6}$	-12,21	
296,15	3,354	0,0092	$9,193 \cdot 10^{-6}$	-11,59	
306,15	3,266	0,0123	$1,229 \cdot 10^{-5}$	-11,31	-5086,2
316,15	3,163	0,0206	$2,058 \cdot 10^{-5}$	-10,79	
326,15	3,070	0,0251	$4,108 \cdot 10^{-5}$	-10,10	



Şekil 4.23. $\ln k_3$ 'ün $1/T$ 'ye karşı değişim grafiği

4.6. Borojipsin Çözündürülmesinin Optimizasyonu

Borojips katı atığının diamonyum fosfat çözeltilerinde çözündürülmesinin optimizasyonu Taguchi fraksiyonel faktöriyel tasarım yöntemi kullanılarak yapılmıştır. Deneysel tasarım için parametre ve seviyelerin seçimi kinetik çalışma sonuçlarının ışığında yapılmıştır. Optimizasyon için reaksiyon sıcaklığı, katı/sıvı oranı, di-amonyum hidrojen fosfat çözeltisi konsantrasyonu ve zaman parametreleri olarak belirlenmiştir. Her parametre için 3 farklı seviye seçildiği için, Taguchi faktöriyel fraksiyonel ortogonal dizin olarak $L_9(3^4)$ seçilmiştir (Phadke 1989). Çalışmalarda tane boyutu ($-150\mu\text{m}$) ve

karıştırma hızı (600 devir. dk⁻¹) sabit tutulmuştur. Optimizasyon için seçilen parametreler ve seviyeleri Çizelge 4.15’de, ortogonal deney tasarım planı Çizelge 4.16’da gösterilmiştir.

Çizelge 4.15. Optimizasyon denemelerinde kullanılan parametre ve seviyeleri

	Parametreler	Seviyeler		
		1	2	3
A	Sıcaklık (°C)	30	40	50
B	Katı/SıvıOranı (g.mL ⁻¹)	0,050	0,066	0,100
C	Konsantrasyon (M)	1,5	2,0	2,5
D	Zaman(dk)	40	60	80

Çizelge 4.16. L₉(3⁴) Ortogonal deney planı

Deney No	A	B	C	D
1	30	0,05	1,5	40
2	30	0,066	2,0	60
3	30	0,100	2,5	80
4	40	0,050	2,0	80
5	40	0,066	2,5	40
6	40	0,100	1,5	60
7	50	0,050	2,5	60
8	50	0,066	1,5	80
9	50	0,100	2,0	40

4.7. Deney Tasarımı Sonuçları

Borojips katı atığının diamonyum hidrojen fosfat çözeltilerinde çözündürülmesinin optimum koşullarını belirlemek için deneyler farklı sıra ve zamanda iki kez tekrarlanmıştır. Çözeltiye geçen % CaSO₄ miktarı Çizelge 4.17’de gösterilmiştir.

Marjinal ortalama değerler (Y_m), 4.10 eşitliği kullanılarak hesaplanmış ve sonuçlar izelge 4.18’de verilmiştir (Phadke *et al.*1983).

$$Y_m = \sum_{j=1}^n \frac{x_{ij}}{n} \quad (4.10)$$

x_{ij} : Bir parametrenin i seviyesindeki çözünme kesri

i : Parametrenin seviyesi

j : i seviyedeki deney no

n : i seviyesindeki deney sayısı

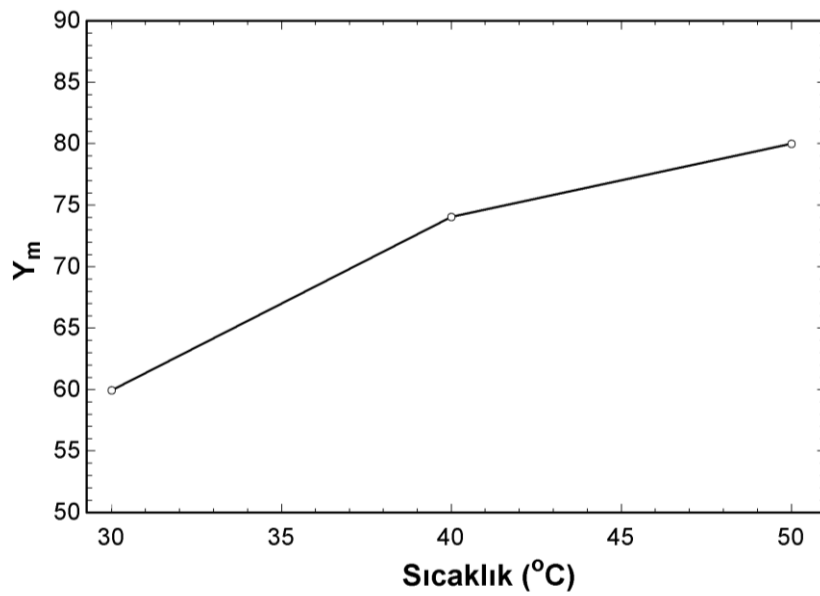
Çizelge 4.17. Katı borojips atığının çözünmesine ait optimizasyon deney sonuçları

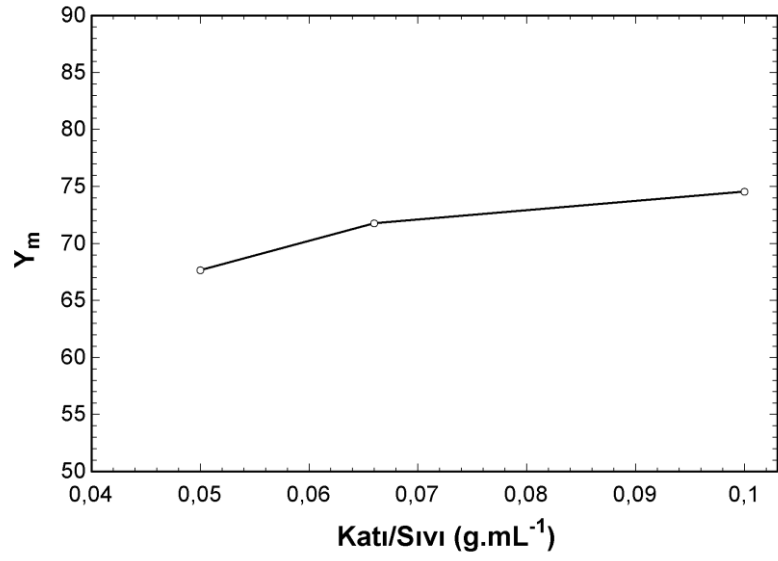
Deney No	Parametre ve Seviyeleri				%CaSO ₄		
	A	B	C	D	1.Deneme	2.Deneme	Ortalama
1	1	1	1	1	51,380	52,360	51,870
2	1	2	2	2	54,100	52,250	53,175
3	1	3	3	3	75,430	74,320	74,875
4	2	1	2	3	72,970	73,880	73,425
5	2	2	3	1	86,550	85,220	85,885
6	2	3	1	2	64,680	60,990	62,835
7	3	1	3	2	76,890	78,620	77,755
8	3	2	1	3	76,180	76,320	76,250
9	3	3	2	1	86,040	85,990	86,015

Çizelge 4.18. CaSO₄ çözünürlüğü için marjinal ortalama değerler

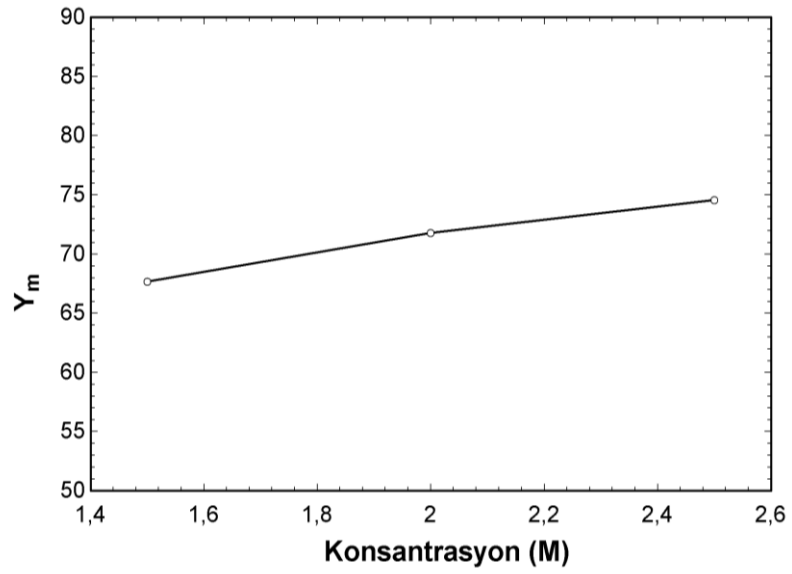
Parametreler	Seviyeler	Y _m
A: Reaksiyon Sıcaklığı (°C)	1	59,97
	2	74,05
	3	80,01
B: Katı/Sıvı Oranı (g.mL ⁻¹)	1	67,68
	2	71,77
	3	74,58
C: Konsantrasyon (M)	1	63,65
	2	70,87
	3	79,50
E: Reaksiyon Süresi (dk)	1	74,59
	2	64,59
	3	74,85

Marjinal ortalamalar ile ilgili parametreye ait seviyeler arasında çizilen grafikler Şekil 4.24-4.27'de gösterilmiştir.

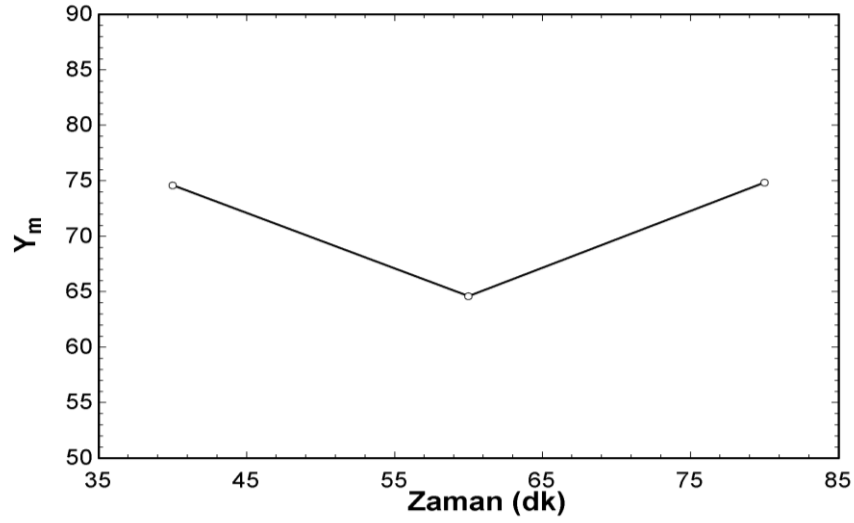
**Şekil 4.24.** Reaksiyon sıcaklığının marjinal ortalama üzerine etkisi



Şekil 4.25. Katı/Sıvı oranının marjinal ortalama üzerine etkisi



Şekil 4.26. (NH₄)₂HPO₄ çözeltisi konsantrasyonunun marjinal ortalama üzerine etkisi



Şekil 4.27. Reaksiyon süresinin marjinal ortalama üzerine etkisi

4.8. Varyans Analizleri

Borojipsin di-amonyum hidrojen fosfat çözeltisi ile reaksiyonunun optimum şartlarının belirlenmesi çalışmasında minitab paket programı kullanılmış olup, yine aynı programla varyans analizleri yapılmıştır. Varyans analiz hesaplamalarında aşağıdaki formüller kullanılmaktadır (Taguchi 1987).

$$SS_A = \frac{\sum(A_i)^2}{n} - M, SS_B = \frac{\sum(B_i)^2}{n} - M, \dots, SS_Y = \frac{\sum(Y_i)^2}{n} - M \quad (4.11)$$

$$M = \frac{\sum(A_i + B_i + \dots + Y_i)^2}{N} \quad (4.12)$$

$$SD_A = (A \text{ parametresinin seviye sayısı} - 1) \quad (4.13)$$

- A, B, ..., Y : Parametreler
 A_i : A parametresinin i seviyesi
 N : Her bir seviyede yapılan deneyin tekrar sayısı
 SD : Parametrelerin serbestlik derecesi

$$MS_A = \frac{SS_A}{SD_A}, MS_B = \frac{SS_B}{SD_B} \quad (4.14)$$

$$SD_T = N - 1 \quad (4.15)$$

$$SD_{hata} = SD_T - \sum SD_i \quad (4.16)$$

$$SD_{hata} = SS_T - \sum(SS_A + SS_B + \dots) \quad (4.17)$$

$$SS_T = \sum Y_i^2 - M \quad (4.18)$$

$$MS_{hata} = \frac{SS_{hata}}{SD_{hata}} \quad (4.19)$$

$$F_A = \frac{MS_A}{MS_{hata}} \quad (4.20)$$

Deneyssel olarak bulunan $F_{Deneyssel}$ değeri ile EK-1 deki $F_{\text{Çizelge}}$ değerleri karşılaştırılarak parametrelerin etkinlikleri belirlenmiştir. $F_{Deneyssel} > F_{\text{Çizelge}}$ ise, ilgili parametre etkindir, değilse parametre etkin değildir sonucuna varılmaktadır. Literatürde benzer çalışmalar yapılmıştır (Çopur 2002; Küçük *et al.* 2005; Küçük 2006; Kağnıcıoğlu 1998).

Tasarım deneyleri için varyans analizlerini Çizelge 4.19'da gösterilmiştir.

Çizelge 4.19. Optimizasyon deneyi için varyans analizi

	Parametreler	Serbestlik Derecesi (SDi)	Kareler Toplamı (SSi)	Kareler Ortalaması (MSi)	F	Etkinlik
A	Sıcaklık (°C)	2	1269,88	634,94	460,05	Etkin
B	Katı/Sıvı Oranı (g.mL ⁻¹)	2	144,13	72,06	52,21	Etkin
C	Konsantrasyon (M)	2	755,98	377,99	273,87	Etkin
D	Reaksiyon Süresi (dk)	2	410,81	205,40	148,82	Etkin
	Hata	9	12,42	1,38		
	Toplam	17	2593,22			

EK 1-2'deki tablodaki değerleri kullanarak, $F_{(2,9),0,95} = 4,26$, $F_{(2,9),0,99} = 8,02$ olduğu görülür. Çizelge 4.19'daki F değerleri Ek 1-2 de bulunan F değerlerinden büyük olduğundan tüm parametreler etkindir. Benzer sonuçlara birçok çalışmada rastlanmaktadır (Küçük *et al.*2005; Demir and Dönmez 2007; Doğan and Yartaşı 2013).

4.9. Parametre Seviyelerinin Belirlenmesi

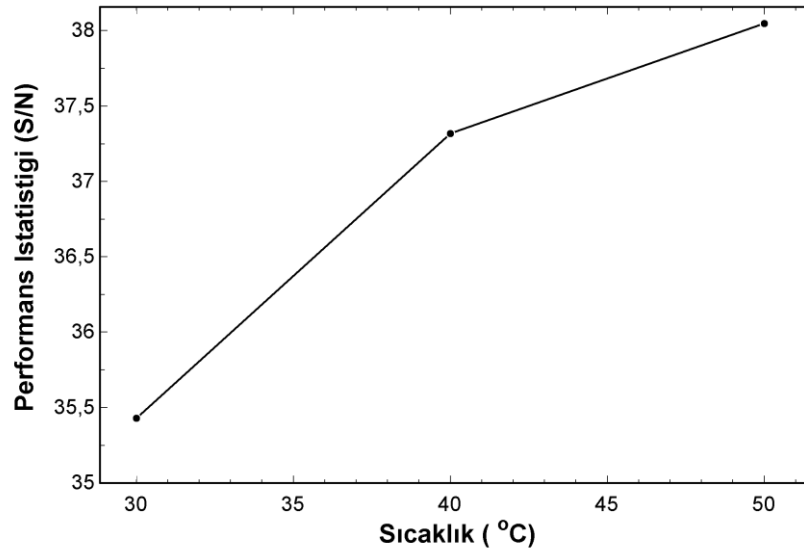
Optimum parametre seviyeleri belirlenirken amaç, maksimum değere ulaşmaksa, SN_L 'yi maksimum yapan parametre seviyeleri optimumdur. Borojipste bulunan $CaSO_4$ 'ın çözünmesini maksimum yapan parametre seviyelerinin belirlenmesinde, daha büyük daha iyi olan eşitlik 4.21'den hesaplanan SN_L performans istatistiği değerlerinden faydalanılmıştır. Bu amaçla, her bir deney için SN_L değerleri bulunmuş ve bu değerler yardımıyla SN_{LM} marjinal ortalama performans değerleri hesaplanmıştır. Bunlardan elde edilen sonuçlar Çizelge 4.20'de ve Şekil 4.28-4.31'de grafik edilmiştir.

En yüksek (büyük) en iyi olduğu durumda;

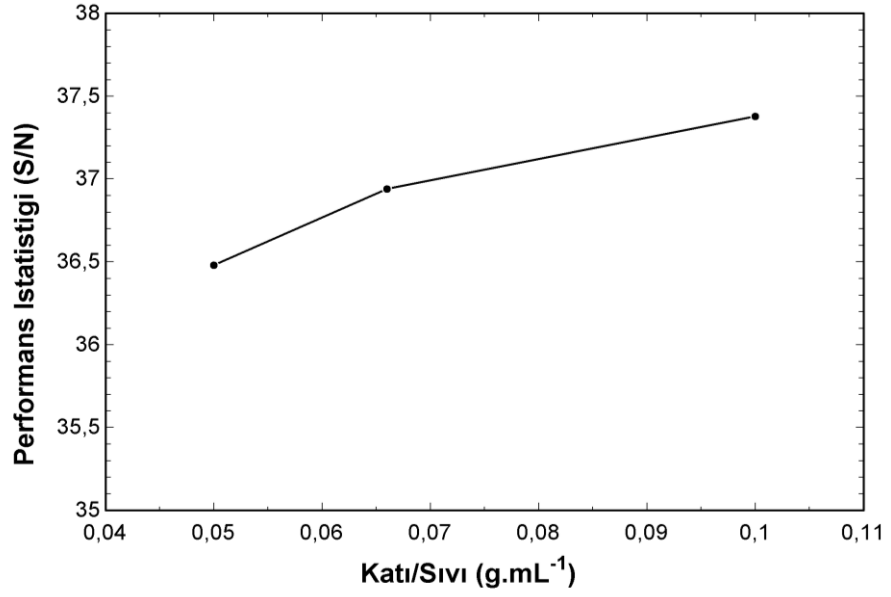
$$SN_L = -10 \log \left(\frac{1}{n} \sum_{n=1}^n \frac{1}{y^2} \right) \quad (4.21)$$

Çizelge 4.20. Borojipsin diamonyum hidrojen fosfat çözeltisindeki CaSO_4 için SN_{LM} değerleri

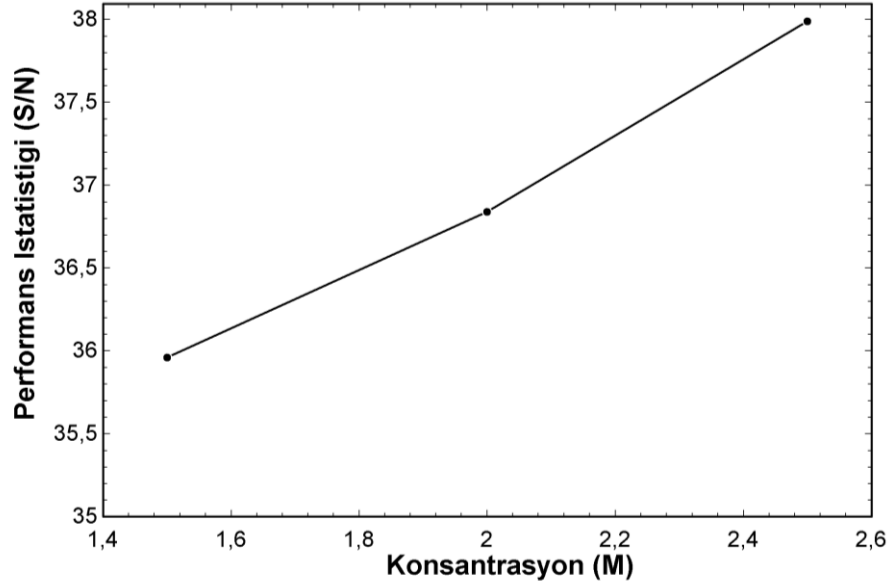
Parametreler	Seviye	Parametre seviyeleri	SN_{LM}
Reaksiyon sıcaklığı (°C)	1	30	37,09
	2	40	36,73
	3	50	37,19
Katı/Sıvı (g.mL^{-1})	1	0,050	35,02
	2	0,066	38,24
	3	0,100	37,73
Konsantrasyon (M)	1	1,5	35,96
	2	2,0	37,54
	3	2,5	37,49
Reaksiyon zamanı (dk)	1	40	37,22
	2	60	36,52
	3	80	37,25



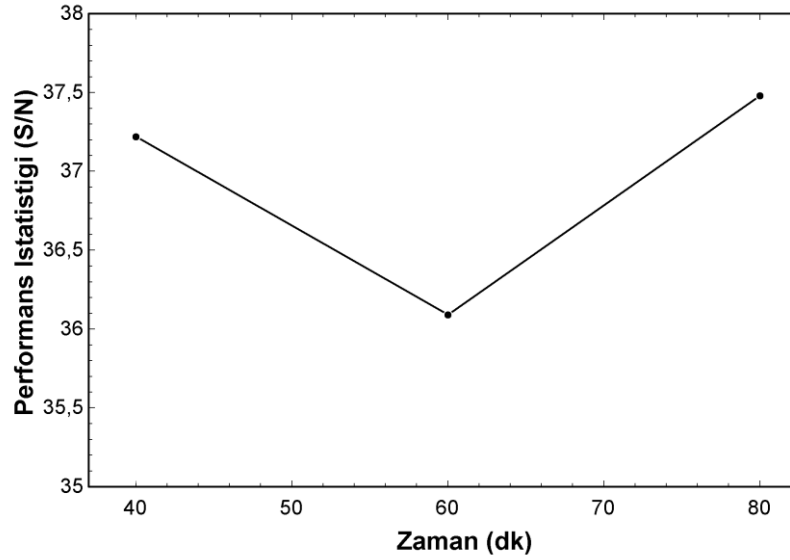
Şekil 4.28. Reaksiyon sıcaklığının performans istatistiği üzerine etkisi



Şekil 4.29. Katı/Sıvı oranının performans istatistiği üzerine etkisi



Şekil 4.30. $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ çözeltisi konsantrasyonunun performans üzerine etkisi



Şekil 4.31. Reaksiyon süresinin performans istatistiği üzerine etkisi

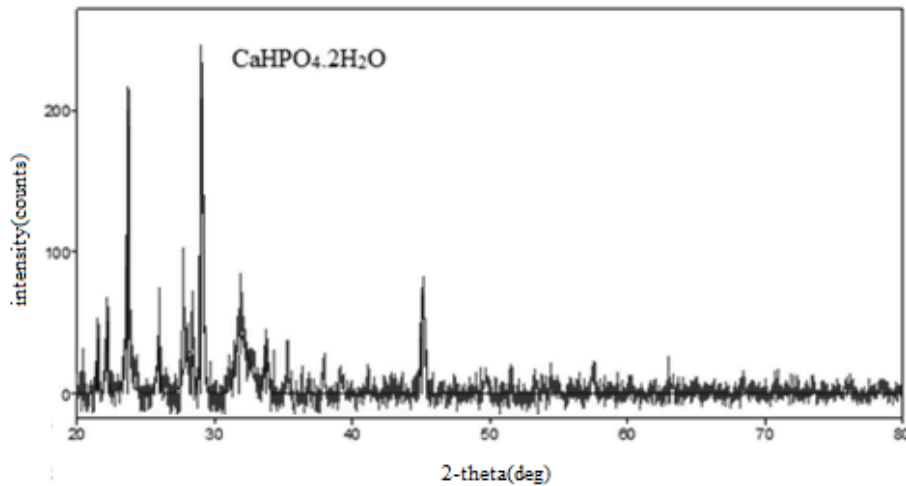
Yapılan optimizasyon deney verileri, minitab paket programı kullanılarak istatistiksel olarak değerlendirilmiştir. Yapılan istatistiksel değerlendirmeler sonucu elde edilen sonuçlar için ANOVA tablosu Çizelge 4.19’da verilmiştir. Bu deneysel veriler incelendiğinde optimizasyon denemelerinde borojips katı atığının çözünmesi üzerine seçilen çalışma şartlarında bütün parametrelerin etkili olduğu görülmüştür. Performans istatistiği ile parametrelere ait seviyeler arasında çizilen Şekil 4.28-31 grafiklerinde maksimum noktaların sayısal değeri, ilgili parametrenin en iyi değerini göstermektedir. Reaksiyon süresi Şekil 4.31’de en iyi değerini 80 dakika gözüküyor fakat 40 dakikadaki çözünme oranı ile aralarında çok büyük fark olmadığından dolayı optimum şartlar; sıcaklık 50°C, katı/sıvı oranı; 0,1 g.mL⁻¹, konsantrasyon 2,5 M ve reaksiyon süresi 40 dakika olarak belirlenmiştir. Optimum şartlarda doğrulama deneyi yapılmış ve katı atığın çözünme yüzdesi aşağıdaki gibi bulunmuştur;

Çizelge 4.21. Optimum çalışma şartları, gözlemlenen ve tahmin edilen çözünen % CaSO₄ miktarı

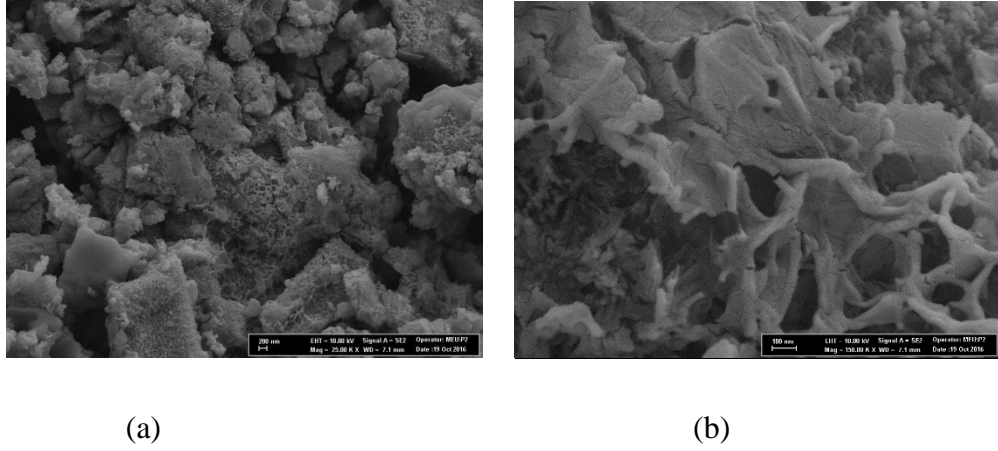
Parametreler		Değer	Seviye
A	Sıcaklık (°C)	50	3
B	Katı/Sıvı Oranı (g.mL ⁻¹)	0,1	3
C	Konsantrasyon (M)	2,5	3
D	Zaman (dk)	40	1
1. Deneme: çözünen CaSO ₄ (%)		92,02	
2. Deneme: çözünen CaSO ₄ (%)		93,08	
Ortalama çözünen CaSO ₄ (%)		92,55	
Tahmin edilen CaSO ₄ (%) değeri		94,64	
Güven aralığı		91,26-98,02	

Yukarıda verilen çizelgede optimum çalışma şartlarına ait gözlemlenen ve tahmin edilen deney sonuçlarına ait veriler görülmektedir. Deney sonuçları, hesaplanan güven aralıkları içerisinde olduğu için tasarımın doğru olduğu kabul edilebilir (Küçük 2006; Korucu 2010).

Aşağıda yapılan doğrulama deneyleri sonunda elde edilen katının X-ray ve SEM görüntüleri verilmiştir.



Şekil 4.32. Optimum çalışma şartlarında yapılan doğrulama deneyinin X-ray difraktogramı



Şekil 4.33. Optimum çalışma şartlarında yapılan doğrulama deneyinin SEM fotoğrafı (a.200 nµ,b.100 nµ)

4.10. Bor İçerikli Diamonyum Sülfat Gübresi Üretimi

Endüstriyel bir atık olan borojipten bor içerikli diamonyum sülfat gübresi üretimi laboratuvar koşullarında araştırılmıştır. Bu amaçla borojipsin ve diamonyum fosfat 1,00:0,25; 1,00:0,50; 1,00:0,75; 1,00:1,00; 1,00:1,25; 1,00:1,50 mol oranlarında karıştırılmıştır. Deneylerde, K/S oranı 1,5, sıcaklık 35°C, karışma süresi 60 dk, pulpun başlangıç karışma pH'ı 5,5 ve karışma hızı 600 devir.dk⁻¹. değerleri sabit tutulmuştur. Elde edilen ürün ısıtılarak kurutulduğunda azot kaybının seviyesini gözlemlemek için oluşan pulp eşit şekilde 2 yere bölünerek bir kısmı oda sıcaklığında, diğer kısmı ise porselen beherde etüve konulmuş ve 2-3 saat 100-105 °C sıcaklıkta kurutulmuştur. Sonra oluşan ürün oda sıcaklığına kadar soğutulmuş UV-Spektrofotometre ve ICP-MS cihazlarında P₂O₅, kalsiyum ve kükürt analizleri yapılmıştır. Bor tayini için gravimetrik yöntem kullanılmıştır.

Diamonyum fosfat ile borojips arasındaki reaksiyon sonucu kalsiyum hidrojen fosfat ve amonyum sülfat oluşturmaktadır:



Deneylerde diamonyum fosfatın miktarı 1 mol olarak sabit tutulmuş, borojipsin

miktarları 0,25-1,50 mol arasında değiştirilmiştir. Çizelge 4.25’de görüldüğü gibi borojipsin miktarının artması ile elde edilen ürünün içeriğinde bor, kalsiyum ve kükürdün miktarı artmakta, P_2O_5 ve azot miktarı azalmaktadır. Bu nedenle, 1 mol diamonyum fosfata ilave edilen borojipsin miktarı 0,25-0,75 mol arasında tutulması uygun görülmüştür. Bu durumda elde edilen ürünün içeriğinde bor, kalsiyum ve kükürtün miktarları standartlara uygun olmakta ve azot ve fosforun miktarları fazla azalmamaktadır. Bilindiği gibi diamonyum fosfat içeriğinde bor miktarı %0,50 - 0,05 olmalıdır (Pozin 1983). Çizelge 4.22’de AB standartlarına göre üretilen etiketinde “EC Fertilizer” sözcüğü bulunan borlu gübreler verilmiştir (Anonim 2002, 2004, 2012).

Çizelge 4.22. AB standartlarına göre üretilen borlu gübreler

Tip ismi	Bitki besin elementi içeriği	İstenilen diğer bilgiler
Sodyum borat	% 14 B	Suda çözünür bor
Kalsiyum borat	% 10 B	Suda çözünür bor
Boron etanolamin	% 8 B	Suda çözünür bor
Çözeltide boratlı gübre	% 2 B	Suda çözünür bor

Çizelge 4.23. Çeşitli bitkilerde bor eksikliğini gidermek için denemeler yapılmış bor miktarları

Bitki	B kaynağı	Uygulanan B, kg ha ⁻¹		
		Değişim	Optimum	Kaynak
Çilek	$Na_2B_4O_7$	0,56-2,24	1,12	(Blatt 1982)
Kolza	H_3BO_3	0-2,8	1,40	(Nuttall <i>et al.</i> 1987)
Soya fasülyesi	$Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$	0,28-2,24	1,12	Touchton and Boswell 1975)
Şeker Pancarı	Sulubor	2,20-6,60	2,20	(Voth and Reisen 1979)
Üzüm	Sulubor	0,38-3,05	0,76	(Boswell and Lane 1980)
Yonca	$Na_2B_4O_7$	1,12-4,48	2,24	(Gupta 1984)

Çizelge 4.24’de AB standartlarına göre üretilen etiketinde”EC Fertilizer” sözcüğü bulunan birincil bitki besi elementlerini içeren (kütlece en az) kompoze katı gübre verilmiştir (Anonim 2002, 2004, 2012).

Çizelge 4.24. AB standartlarına göre üretilen kompoze katı gübre

Tip ismi	Bitki besin elementlerinin formları		
NP gübreleri	P ₂ O ₅ ,%	N,%	N+ P ₂ O ₅ ,%
	5	3	18
NK gübreleri	K ₂ O,%	N,%	N+ K ₂ O,%
	5	3	18
PK gübreleri	K ₂ O,%	P ₂ O ₅ ,%	N+ P ₂ O ₅ + K ₂ O,%
	5	5	18

Çizelge 4.25. Borojipsin katkısıyla üretilen diamonyum sülfatın içeriği (kurutma 100-105°C’de etüvde yapılmıştır).

(NH ₄) ₂ HPO ₄ :	P ₂ O ₅ ,%			SO ₃ ,%		CaO	N	B
	Suda	Sitratta	Toplam	Suda	Toplam			
CaSO ₄	Çözünen	Çözünen		Çözünen				
1,00:0,25	25,50	39,50	40,58	6,61	6,63	4,23	16,00	0,32
1,00:0,50	19,30	31,40	32,56	10,22	10,32	6,95	12,84	0,55
1,00:0,75	15,26	25,96	27,20	12,77	13,35	8,97	10,73	0,68
1,00:1,00	10,48	22,00	23,35	13,75	15,24	10,50	9,21	0,75
1,00:1,25	7,23	18,80	20,46	13,84	16,76	11,52	8,01	0,87
1,00:1,50	5,65	16,30	18,20	13,40	17,88	12,40	6,18	0,95

Çizelge 4.23’de çeşitli bitkiler için gerekli olan bor miktarları verilmiştir. Çizelge 4.26’da görüldüğü gibi elde ettiğimiz üründeki bor yüzdesi bitkiler için gerekli miktarı sağlamaktadır. Toplam P₂O₅ yüzdesi Çizelge 4.24’de verilen AB standartlarında üretilen kompoze gübre için gerekli olan kütlece en az yüzde miktarından yüksektir. Bu nedenle elde edilen ürün toprağın fosfor, azot ve bor ihtiyacına cevap verecek yeterliliktedir.

Çizelge 4.26. Borojipsin katkısıyla üretilen diamonyum sülfatın içeriği (kurutma 20-25°C’de oda sıcaklığında yapılmıştır)

(NH ₄) ₂ HPO ₄ : CaSO ₄	P ₂ O ₅ ,%			SO ₃ ,%	CaO	N	B	
	Suda Çözünen	Sitratta Çözünen	Toplam	Suda Çözünen	Toplam			
1,00:0,25	25,70	39,05	40,50	11,26	6,26	8,00	15,90	0,30
1,00:0,50	19,23	30,52	32,51	10,03	10,23	6,82	12,75	0,50
1,00:0,75	15,55	25,55	27,15	12,20	13,22	8,75	10,61	0,63
1,00:1,00	10,60	21,67	23,27	13,54	15,04	9,23	9,01	0,70
1,00:1,25	7,65	18,30	20,39	13,59	16,52	11,36	7,70	0,81
1,00:1,50	5,75	15,71	18,17	12,97	17,32	12,03	7,10	0,90

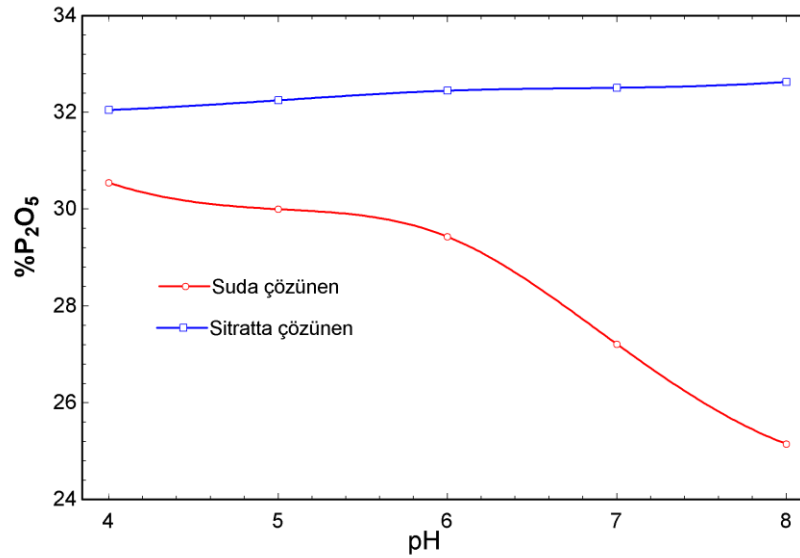
Çizelge 4.26’da suda çözülen P₂O₅ miktarı diamonyum fosfata ilave edilen borojipsin miktarı arttıkça azalsa da ilk 3 deneydeki değerler yüksek görülmektedir. Sadece reaksiyon sonucu oluşan ürünün kurutulması 20-25°C’de oda sıcaklığında yapıldığından suda çözülen P₂O₅ miktarı daha düşük görülmektedir.

Çizelge 4.25 ve Çizelge 4.26’da azot miktarları bir-birine çok yakın değerlerde olduğu görülmektedir. Bu da elde edilen ürünü ısıtılarak kurutulduğunda azot kaybının fazla olmadığını göstermektedir. Bu sonuçtan dolayı, elde edilen ürün için granülleşme prosesinin kullanılabileceği düşünülebilir.

Çizelge 4.27. Reaktanların karışma süresine bağlı olarak reaksiyon ortamının pH'nın değişimi

Karışma süresi (dk)	Diamonyum fosfatın\ borojips oranı					
	1,00:0,25	1,00:0,50	1,00:0,75	1,00:1,00	1,00:1,25	1,00:1,50
	pH					
10	6,58	6,57	6,23	6,44	6,84	6,83
20	6,67	6,66	6,34	6,73	6,83	6,92
30	7,08	7,23	7,01	7,11	7,41	7,81
40	7,10	7,36	7,28	7,46	7,66	7,86
50	7,11	7,48	7,56	7,88	7,88	7,98
60	7,12	7,50	7,58	7,91	7,92	8,05

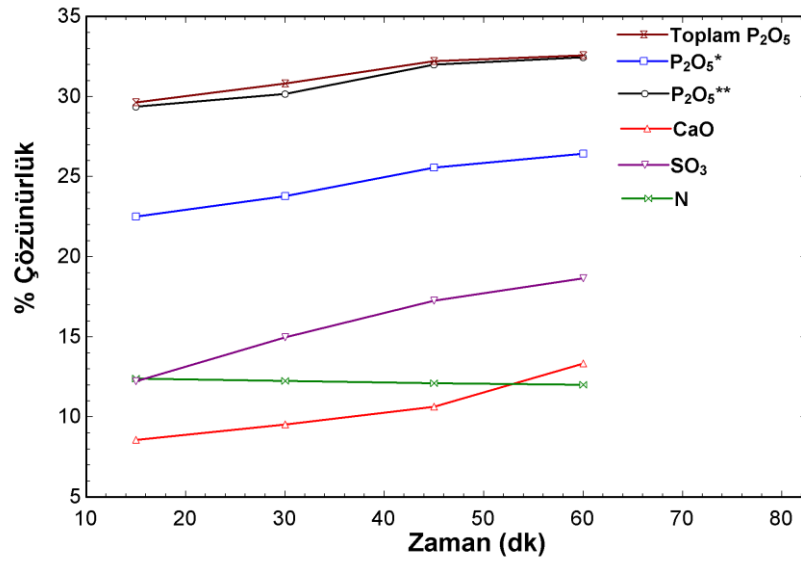
Çizelge 4.27'den görüldüğü gibi diamonyum fosfatın ve borojipsin tüm oranlarında, reaktanların karışma süresi arttıkça pH'nın arttığı görülmektedir. Bu da reaktanlar arasında reaksiyonun oluştuğu anlamını taşımaktadır.



Şekil 4.34. Reaksiyon ortam pH'nın gübre içeriğine etkisi

Şekil 4.34'den görüldüğü gibi pH yükseldikçe sitrat da çözülen P_2O_5 miktarı çok az artsa da, suda çözülen P_2O_5 miktarı azalmaktadır. Bu sonuç toprağa verilen gübre içeriğindeki fosforun yağmur sularında daha az çözüneceğini ve fosfat kayıplarının az olacağını göstermektedir. Benzer sonuçlar fosfojipsin amonyak ve fosforik asitle reaksiyonunda da gözlenmiştir (Sadykov *et al.* 2008).

Şekil 4.35 borojips katkısıyla elde edilen borlu diamonyum fosfat içeriğine reaktanların karışma süresinin etkisini göstermektedir. Şekil 4.35'den görüldüğü gibi reaksiyon süresinin artması diamonyum fosfatın içeriğinde P_2O_5 'in, CaO'in, SO_3 'in miktarlarının artmasına neden olmaktadır. Fakat 45 dakikadan sonra bu artma hızı azalmaktadır.



Şekil 4.35. Diamonyum fosfatın içeriğine reaksiyon süresinin etkisi

$P_2O_5^*$: Suda çözünen

$P_2O_5^{**}$:Amonyum sitratta çözünen

5. SONUÇ

Bu çalışmada borojips katı atığının di-amonyum hidrojen fosfat çözeltisindeki çözünme kinetiği, optimizasyonu ve amonyum sülfat gübresi üretim şartları araştırılmıştır.

Seçilen parametreler doğrultusunda her parametrenin çözünme üzerine etkileri belirlenmiştir. Borojipsin çözünme hızı, sıcaklık ve çözelti konsantrasyonundaki artma ile arttığı ve katı/sıvı oranındaki artma ile azaldığı gözlenmiştir. Karıştırma hızının 600 devir. dk⁻¹ değerine kadar çözünme hızı artarken, bu değerden sonra çözünme hızı azalmıştır.

Borojips katı atığı ile di-amonyum hidrojen fosfat çözeltileri arasında oluşan reaksiyon için kinetik değerlendirme yapılmıştır. Deneylerde kullanılan her bir parametre için elde edilen deneysel veriler homojen ve heterojen kinetik modelleri kullanılarak analiz edilmiştir. İstatistiksel ve grafiksel sonuçlardan incelenen reaksiyonun homojen 1.mertebe reaksiyon modeline uyduğu belirlenmiştir. $-\ln(1-X)$ ifadesinin zamana karşı değişimi sıcaklık, karıştırma hızı, katı/sıvı oranı ve konsantrasyon için çizilen grafiklerinin yüksek bir regresyon katsayısı ile düz doğruların elde edilmesi (Şekil 4.11-15), bu çözünmenin homojen 1.mertebe reaksiyon modeliyle ifade edilebileceğini göstermiştir. Reaksiyona ait aktivasyon enerjisi değeri 42,29 kJ.mol⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Çalışılan parametrelere bağlı olarak reaksiyona ait yarı ampirik bir ifade aşağıdaki şekilde türetilmiştir:

$$-\ln(1-X) = 223,63 \cdot (C_{A0})^{0,911} \cdot (K/S)^{-0,7689} \cdot (K.H)^{0,6212} \cdot e^{-5086,2/T} t$$

Çalışmamızın ikinci aşamasında, borojips katı atığının di-amonyum hidrojen fosfat çözeltisinde çözüldürülmesinin optimizasyonu “Taguchi Yöntemi” kullanılarak incelenmiştir. Denemelerde sıcaklık, katı/sıvı oranı, di-amonyum hidrojen fosfat çözeltisi konsantrasyonu, reaksiyon süresi parametre olarak seçilmiştir. İstatistiksel olarak çözünme üzerine etkili parametreleri belirlemek amacıyla varyans (ANOVA)

analizleri yapılmıştır. Parametrelerin işlem üzerinde etkisini belirlemek için F testi kullanıldı. Prosesteki her bir parametrenin F değeri; sapma hatasının kareler toplamının, hatanın kareler toplamına oranıdır. F değeri büyük olan parametrenin çözünme işlemi üzerinde etkisi daha büyüktür. Performans istatistiği ve ANOVA analizleri ile prosesteki parametrelerin optimal değerleri tahmin edilebilir. Varyans analiz sonucu Çizelge 4.19'da verilmiştir. Yapılan hesaplamalar sonucunda deneysel olarak bulunan F değeri ile **EK 1**'deki F çizelge değerleri karşılaştırılarak parametrelerin etkinlikleri belirlenmiştir. Parametrenin optimum seviyelerinin belirlenmesinde daha büyük-daha iyi (Eşitlik 4.21) performans istatistiği kullanılarak borojips çözünme miktarları hesaplanmış ve sonuçlar Çizelge 4.20'de verilmiştir.

Performans istatistiği ile parametrelere seviyeleri arasında çizilen grafiklerin (Şekil 4.28-31) maksimum noktalarına karşılık gelen parametrenin seviye değeri, ilgili parametrelerin en iyi değerlerini temsil etmektedir. Bu grafiklerin maksimum değerleri; reaksiyon sıcaklığı: 50°C, reaksiyon süresi: 40 dk, katı/sıvı oranı: 0,1 g.mL⁻¹, karıştırma hızı: 600 devir.dk⁻¹ ve çözelti konsantrasyonu 2,5 M optimum olarak belirlenmiştir. Varyans analizinden (Çizelge 4.19) borojipsin çözünmesinde parametrelerin hepsinin etkin olduğu gözlenmiştir. F değerine göre en etkili parametre reaksiyon sıcaklığıdır. Bunu sırasıyla çözelti konsantrasyonunun, reaksiyon süresi ve katı/sıvı oranı izlemektedir. Belirlenen optimum şartlarda borojipsin tahmin edilen çözünme değeri %94,64, gözlenen çözünme değeri ise %92,02 olarak belirlenmiştir.

Çalışmamızın son aşamasında, borojipsin diamonyum hidrojen fosfat çözeltileriyle farklı mol oranlarında karıştırılarak diamonyum sülfat gübresi üretimi incelenmiştir. Borojipsin ve di-amonyum hidrojen fosfatın optimum oranları tespit edilmiştir. Yapılan çalışma sonunda, borojips endüstriyel atığının bor içerikli diamonyum sülfat üretiminde kullanılabilirliğinin mümkün olduğu görülmüştür.

21. yüzyılın temel konularından biri temiz, sürdürülebilir, çevre dostu, ekonomik anlamda uygulanabilir üretim ve tüketim teknolojisinin kullanılmasıdır. Borojips

tehlikeli atık sınıfında yer aldığı için değerlendirilmesi ve zararlı etkilerinin bertaraf edilmesi büyük önem taşımaktadır.

Borojibsten tarımsal gübre üretimi üzerine yapılan bu araştırma yeni olup, ülkemizde bu konuda henüz çalışma yoktur. Yapılan çalışmanın endüstriyel boyuta taşınması halinde borojips endüstriyel atığının amonyum sülfat gübresi üretiminde değerlendirilmek suretiyle ekonomik ve çevresel anlamda bir yenilik oluşturabilir.

Bu çalışma genel olarak değerlendirildiğinde; depolama alanlarına gönderilecek atık miktarında azalma olacaktır. Bu da depolama için gerekli alan maliyetini ve çevre kirliliğini azaltacaktır. Ayrıca, ikincil hammadde olarak borojipsin kullanılması ile hem ekonomik fayda sağlayacak, hem de birincil hammadde kullanımını azalacaktır. Bu açıdan yapılan çalışma özgün ve geri kazanım teknolojisi üretmeye yöneliktir.

Bu bağlamda, yapılan çalışmanın detaylandırılması, üretilen gübrenin tarım alanında uygulanarak sonuçlarının alınması ve değerlendirilmesi ile endüstriyel boyuta taşınmasının sözkonusu olabileceği ümit edilmektedir.

KAYNAKLAR

- Aagli, A., Tamer, N., Atbir, A., Boukbir, L., 2005. Conversion of phosphogypsum to potassium sulfate Part I. The effect of temperature on the solubility of calcium sulfate in concentrated aqueous chloride solutions. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 82, 395–399.
- Abalı, Y., Bayca, S.U., Mistincik, E., 2006. Kinetics of oxalic acid leaching of tincal. *Chemical Engineering Journal*, 123, 25-30.
- Abdel-Aal, E.A., 2000. Kinetics of sulfuric acid leaching of low-grade zinc silicate ore. *Hydrometallurgy* 55, 247–254.
- Akçam Oluk, E., Demiray, H., 2004. Bor elementinin sambro no:3 ayçiçeği (*helianthus annuus* l.) çeşidinin büyümesi üzerine etkileri. *Ege Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 41(1), 181-190.
- Alkan, M. and Doğan, M., 2004. Dissolution kinetics of colemanite in oxalic acid solutions. *Chemical Engineering and Processing*, 43(7), 867–872.
- Alpaslan, M., Taban, S., İnal, A., Kütük, C., Erdal, İ., 1996. Besin çözeltilerinde yetiştirilen buğday (*triticum aestivum* l.) bitkisinde bor-azot ilişkisi. *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 2(3), 1300-1308.
- Alsaran, A., 2001. Dupleks yüzey işleme uygulanmış ısı 5140 çeliğinin yapısal, mekanik ve tribolojik özelliklerinin belirlenmesi, Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Anonim, 2002. Kimyevi gübre denetim yönetmeliği. Resmi Gazete, 27 Mart ,Sayı: 24708
- Anonim, 2004. Tarımda kullanılan kimyevi gübrelere dair yönetmelik. Resmi Gazete, 18 Mart, Sayı:25406
- Anonim, 2005. Bor Araştırma ve uygulama Merkezi web sayfası <http://bor.balikesir.edu.tr>.
- Anonim, 2012. Tarımda kullanılan kimyevi gübrelere dair yönetmelik. Resmi Gazete, 9 Mart ,Sayı: 28228.
- Anonim, 2013. Eti Maden Bor Sektörü Raporu.
- Anonim, 2014. Bor Araştırma ve uygulama Merkezi web sayfası <http://bor.balikesir.edu.tr>.
- Anonim, 2016. Eti Maden Bor Sektörü Raporu.
- Ashraf, M., Zafar, Z.I., Ansari, T.M., 2005. Selective leaching kinetics and upgrading of low-grade calcareous phosphate rock in succinic acid. *Hydrometallurgy* 80, 286–292.
- Aslan, E. N., 2008. Kalsine kolemanitin amonyum karbonat çözeltilerindeki çözünürlüğü ve çözünme kinetiğinin incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Malatya.
- Atalay, E., 2003. Buğday ve arpa fidelerinde bor alımının ICP-AES ile tespiti, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- Aytekin, V., 1995. Maden mühendisliğine giriş. Dokuz Eylül Üniversitesi. Mühendislik Fakültesi, 167, 271, İzmir.
- Balkan, A., Tolun, R., Sayın, I., Kalafatoğlu, E., Kayası N., Karakale, B., 1979. Tinkal konsantresinden sodyum nitrat ve borik asit üretimi prosesi. Tübitak Ön Raporu.

- Batar, T., Köksal, N. S. and Yersel, Ş. E., 2009. Atık bor, atık kağıt ve perlit katkılı sıva malzemesinin üretimi ve karakterizasyonu. *Ekoloji*, 18 (72), 45-53.
- Bentli, İ., Özdemir, O., Çelik, M.S., Ediz, N., 2002. Bor atıkları ve değerlendirme stratejileri, 1. Uluslararası Bor Sempozyumu, Ankara.
- Beran, F., Preyand, V., Böhm, J., 1952. *Milt.Chemical.Forersh.Inst. Wirtsch.Osierr*, 6,54 thought *Chem.Abstr.*,46,9766.
- Beşe, A.V., Borulu, N., Çopur, M., Çolak, S., Ata, O.N., 2010. Optimization of dissolution of metals from waelz sintering waste (WSW) by hydrochloric acid solutions. *Chemical Engineering Journal*, 162, 718-722.
- Biçer, A., Yalçın, H., 2007. *İnorganik Kimyasal Teknoloji. İlke yayınları*, Ankara.
- Blatt, C.R., 1982. Effects two boron sources each applied at three rates to the strawberry cv. Midway on solid and leaf boron levels and fruit yields. *Commun.Soil Sci.Plant Anal*, 13, 39-47.
- Blevins, D.G., Lukaszewski, K.M., 1998. Boron in plant structure and function, *Annual Review of Plant Physiology and Plant Molecular Biology*, 49,481-500.
- Boncukcuoğlu, R., Kocakerim, M. M., Tosunoğlu, V., and Yılmaz, M. T., 2002. Utilization of trommel sieve waste as an additive in portland cement production. *Cement and Concrete Research*, 32(1), 35-39.
- Boncukcuoğlu, R., Yılmaz, M., Kocakerim, M.M., Tosunoglu, M., 2002a. Utilization of borogypsum as set retarder in Portland cement production. *Cement and concrete research*, 32, 471- 475.
- Boswell, F.C., Lane, R.P., 1980. Field studies with boron on Muscadine grapes. *Commun.Soil Sci.Plant Anal*, 201-207.
- Brown, P.H., Bellaloui N., Wimmer, M.A., Bassil, E.S., Ruiz, J., Hu, H., Pfeffer, H., Dannel, F., Römheld, V., 2002. Boron in plant biology, *Plant biology*, 4, 203-223.
- Buluttekin, B., 2008. Bor madeni ekonomisi, Türkiye'nin Dünya bor piyasasındaki yeri, 2.Ulusal iktisat kongresi, Ankara.
- Çağatay, M., Kacar, B., Ülgen, N., Alemdar N., Turan, C., 1973. Türkiye şartlarında Türkiye ham fosfatlarının ziraatte faydalılık nispetlerinin tayini üzerine bir araştırma. 56, 1-90.
- Çalban, T., Keskin, N., Kuşlu, S., Çolak, S., 2015. Investigation of dissolution in diammonium hydrogen phosphate solutions of gypsum. *International Journal of Environmental*, 9 (4), 364-370.
- Ceyhun, I., Kocakerim, M.M., Saraç, H. and Çolak, S., 1999. Dissolution kinetics of colemanite in chlorine saturated water. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, 33 (3), 281-285.
- Chou, M. I. M., Rostam-Abadi, M., Lytle, J. M., 1996. Manufacture of ammonium sulfate fertilizer from gypsum-rich byproduct of flue gas desulfurization: A prefeasibility cost estimate. *Preprints of Papers, American Chemical Society, Division of Fuel Chemistry*, 41.
- Christogerou, A., Kavas, T., Pontikes, Y., Koyas, S., Tabak, Y., and Angelopoulos, G. N., 2009. Use of boron wastes in the production of heavy clay ceramics. *Ceramics International*, 35 (1), 447-452.
- Ceramic World Review*, 59 (2004).

- Çolak, M., 1997. Etibank Kırka Boraks İşletmesi atıklarının Turgutlu killeri İle tuğla-kiremil denemesi. 8. Ulusal Kil Sempozyumu, Kütahya.
- Çopur, M., 2002. An optimization study of dissolution of Zn and Cu in ZnS concentrate with HNO₃ solutions. Chemical. Biochemical. Engineering, 15 (4), 191.
- Çopur, M., Pekdemir, T., Çelik, C., Çolak, S., 1997. Determination of the optimum conditions for the dissolution of stibnite in HCl solutions. Ind.Eng.Chem.Res., 36, 682-687.
- Çoruh, S., Elevli, S., Ergun, O.N., 2013. Assessment of leaching characteristics of heavy metals from industrial leach waste. International Journal of Mineral Processing, 123, 165-171.
- Demir, F., Dönmez, B., 2007. Optimization of the dissolution of magnesite in citric acid solutions. Int. J. Miner. Process, 87, 60-64.
- Demir, İ., Orhan, M., 2005. Bor atıklarının yapı malzemesi üretiminde değerlendirilmesi.
- Demirbaş, A., 2000. Recycling of lithium from borogypsum by leaching with water and leaching kinetics, Resources, Conservation and Recycling, 25, 125-131.
- Demirkıran, N., 2008. A study on dissolution of ulexite in ammonium acetate solutions. Chemical Engineering Journal, 141(1-3), 180-186.
- Dişli, F., 2010. Üleksitin yüksek sıcaklıklarda karbondioksitle doyurulmuş sulu ve borakslı çözeltilerde çözünürlük kinetiğinin ve optimizasyonunun incelenmesi. Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Doğan, H.T., Yartaşı A., 2013. Optimization of dissolution of ulexite in phosphate acid solutions. Academic journals, 8 (37), 1796-1801.
- Doğan, M., Kaytaç, Y., Önal, G., Perek, K.T., 1997. Bigadiç ve Kestelek bor artıklarının ısıtma işlemi, elektrostatik ayırma ve flotasyon ile zenginleştirme olanaklarının araştırılması. 2. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, İzmir.
- DPT, 2001. Sekizinci beş yıllık kalkınma planı. Madencilik özel ihtisas komisyonu raporu, Endüstriyel ham maddeler alt komisyonu, Kimya sanayi hammaddeleri cilt II (bor tuzları-trona-kaya tuzu-sodyum sülfat- stronsiyum), DPT: 2608; ÖİK: 619, Ankara.
- Ediz, N., Yurdakul, H. ve İssi, A. 2002. Etibank Kırka Boraks İşletmesi DSM elek üstü atığının duvar karosu bünyesinde dolgu malzemesi olarak kullanılabilirliğinin araştırılması. Kütahya I. Uluslararası Bor Sempozyumu Bildiriler Kitapçığı, 246-249.
- Ekinci, Z., Şayan, E., Beşe, A.V., Ata, O.N., 2007. Optimization and modeling of boric acid extraction from colemanite in water saturated with carbon dioxide and sulphur dioxide gases. International Journal of Mineral Processing, 82, 187-194.
- Elbeyli, İ.Y., and Pişkin, S., 2004. Kinetic study of the thermal dehydration of borogypsum. Journal of Hazardous Materials, 116 (1), 111-117.
- Elbeyli, İ.Y., Derun, E., Gülen, J., Pişkin, S., 2003. Thermal analysis of borogypsum and its effects on the physical properties of Portland cement, Cem. Concr. Res. 33, 1729-1735.
- Emrullahoglu Abi, C.B., 2014. Effect of borogypsum on brick properties, Construction and Building Materials, 59, 195-203.
- Ensminger, L. E., Pearson, R. W., Armiger, W. H., 1967. Effectiveness of rock phosphate as a source of phosphorus for plants. Soils and Fertilizers, 30(285), 41-125.

- Erdoğan, Y., Demirbas, A., 1992. Utilization of borogypsum for cement, *Cement and Concrete Research*, 22 (5), 841-844.
- Erkal, F., Girgin, İ., 1992. Etibank Emet kolemanit işletmesi kaba artıklarının konsantre üretimi amacıyla değerlendirilmesi. 4. Uluslararası Cevher Hazırlama Sempozyumu, Antalya.
- Eyüpoğlu, S., 1999. Türkiye topraklarının verimlilik durumu. Köy Hizmetleri Genel Müdürlüğü Toprak ve Gübre Araştırma Enstitüsü Müdürlüğü Yayınları, Genel Yayın No: 220.
- Fageria, N. K., Baligar, V. C., 2001. Improving nutrient use efficiency of annual crops in Brazillian acid soils for sustainable crop production. *Soil Science Plant Anal*, 32, 1303-1319.
- Faye, I., Diouf, O., Guisse, A., Sene, M., Diallo, N., 2006. Characterizing root responses to low phosphorus in pearl millet. *Pennisetum glaucum L. R. Br*, 98, 1187-1194.
- Fruta, T., 1955. Antibacterial and insectial action of boron compounds. *Procs. Am. Sac. Hort. Sci.* 65, 439.
- Ganie, M. A., Akhter F., Bhat, M.A., Malik, A.R., Junaid, J., Shah, A.M., Bhat, A.H., Bhat, T., 2013. Boron-a critical nutrient element for plant growth and productivity with reference to temperate fruits, *Current Science*, 104 (1), 10.
- Garrett, D.E., 1998. Borates, Handbook of deposits, Processing, Properties and use. Caifornia, USA.
- Genç, S., Sevinç, V., Özseker, A., and Çaki, M., 1998. Etibank kırka boraks işletmesi konsantratör atığının sir hammaddesi olarak değerlendirilmesi. 4. Seramik Kongresi, Sakarya.
- Göçmen, B., Çöl B., Taşkın, V., Küçükakyüz, K., 2008. Tarımsal üretimde bor toksisitesinin biyolojik açıdan değerlendirilmesi. 2. Ulusal Bor Çalıştayı, Ankara.
- Gökçe, B., and Taşgetiren, S., 2009. Kalite için deney tasarımı, *Makine Teknolojileri Elektronik Dergisi*, 6, 71-83.
- Griffin, T. S., Downing, T. L., 2001. Rio Tinto Borax's pond reprocessing and sustainable development. *New Developments in Mineral Processing*, 9. Balkan Mineral Processing Congress. 319-324, İstanbul.
- Groenewald, T., 1976. The dissolution of gold in asidic solutions fothioured. *Hydrometallurgy*, 277-290.
- Güçdemir, İ. H., 2006. Türkiye gübre ve gübreleme rehberi. Tarım ve Köyişleri Bakanlığı Tarımsal Araştırmalar Genel Müdürlüğü Toprak ve Gübre Araştırma Enstitüsü Yayınları, 231, 1-423.
- Gülezzin, A., 2010. Malahit cevherinin amonyum asetat çözeltilerinde çözünme kinetiğinin incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Malatya.
- Gülfen, M., 2002. Kalkoprit cevherindeki bakırın sülfirik asit çözeltilerinde çözünürlüğünün incelenmesi, Doktora Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.
- Guliyev, R., 2015. An investigation of borogypsum utilization for the production of triple superphosphate containing boron fertilizers. *Environmental Sciences and Ecology*, 24, 748-754.

- Guliyev, R., Kuşlu, S., Çalban, T., Çolak, S., 2012. Leaching kinetics of colemanite in ammonium hydrogen sulphate solutions. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 18 (38), 1202-1207.
- Gülümser, A., Serhat, M., Özturan, Y. 2005. Fasulyede yapraktan ve topraktan uygulanan farklı bor dozlarının verim ve verim unsurlarına etkisi. *Akdeniz Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 18(2), 163-168.
- Gupta U. C., 1979. Boron nutrition of crops, *Adv. Agronomy*, 31, 273-307.
- Gupta U. C., 1984. Boron nutrition of alfalya, red clover and timothy grown on podsol soils of Eastern Canada. *Soil Sci*, 137, 16-22.
- Gür A., 2007. Dissolution mechanism of colemanite in sulphuric acid solutions. *Korean Journal of Chemical Engineering*. 24(4), 588-591.
- Gür, A. and Alkan, M.E., 2008. Leaching kinetics of colemanite in perchloric acid solutions. *Journal of Chemical Engineering*, 41(5), 354-360.
- Güyağüler, T., 2001. Türkiye bor potansiyeli. *Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu*, İzmir.
- Habashi, F., 1999. Kinetics of metallurgical processes. *Metallurgie Extractive Quebec*, Quebec City, Canada.
- Helvacı, C., 1977. Geology, mineralogy and geochemistry of the borate deposits and associated rocks of the Emet Valley, Turkey, *Doktora Tezi*, University of Nottingham, England.
- Helvacı, C., 1994. Mineral assemblages and formation of the Kestelek and Sultançayırı borate deposits, Western Turkey. *Evaporites and Desert Environments*. *Geol. Congr*, 29, 245-164.
- Helvacı, C., 1995. Stratigraphy, mineralogy and genesis of the Bigadiç borate deposits, Western Turkey. *Economic Geology*, 90, 1237-1260.
- Huang J-Sh, Snapp, S. S., 2004. The effect of boron, calcium, surface moisture on shoulder check, a quality defect in fresh-market tomato, *Journal Amer.Soc.Hort.Sci*, 129 (4), 599-607.
- Kacar, B., Kütük, C., 2010. *Gübre Analizleri*, Nobel Yayın Dağıtım, Ankara.
- Kacar, B., 2012. *Temel Laboratuvar Bilgisi 1 - Bitki, Toprak ve Gübre Analizleri*, Nobel Yayın Dağıtım, Ankara.
- Kacar, B., 2013. *Bitki ve Toprağın Kimyasal Analizleri-III* Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yayınları No:3. Ankara.
- Kağncıoğlu, C. H., 1998. Üretim öncesi kalite kontrolünde Taguchi yöntemi ve kükürtdioksit giderici sitrat yöntemine uygulanması, *Doktora Tezi*, Anadolu Üniversitesi, Sosyal Bilimler Enstitüsü, Eskişehir.
- Karadeniz, M., 1996. Cevher zenginleştirme tesis artıklarının çevreye etkilerinin önlenmesi. *Maden Tetkik Arama Daire Başkanlığı*, 332, Ankara.
- Karagölge, Z., Alkan, M. and Kocakerim, M.M., 1992. Leaching kinetics of colemanite by aqueous EDTA solutions. *Metall. Trans. B*, 23B, 409 .
- Kavas, T., Olgun, A., Erdogan, Y., 2005. Setting and hardening of borogypsum-Portland cement clinker-fly ash blends. *Studies on effects of molasses on properties of mortar containing borogypsum*. *Cement and concrete research*, 35 (4), 711-718.
- Kavas, T., Önce, G., 2002. Enbor Kırka Boraks İşletmesi konsantratör atıklarının pres tuğla üretiminde ergitici eleman olarak kullanılabilirliği, *I. Uluslararası Bor Sempozyumu*, Kütahya, 219-223.

- Kavcı, E., 2013. Üleksitin bisülfat çözeltilerinde çözündürülmesinin kinetiği, optimizasyonu ve elde edilen çözeltilerden borik asit üretimi. Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Kıhç, A. M., 2004. Bor madenin Türkiye açısından önemi ve gelecekteki yeri, II. Uluslararası Bor Sempozyumu, Eskişehir.
- Kirk-Othmer., Smith, R.,1990. Encyclopedia of Chemical Technology Boric Oxide. Boric Acid and Borates, 1-4.
- Kızılca, M., Copur, M., 2015. Kinetic investigation of reaction between colemanite ore and methanol, Chemical Engineering Communications, 202, 1528–1534.
- Kocakerim, M.M., Küçük, Ö.,Tunç, M.,Aluz, M., 2007. Dissolution of colemanite in $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ solutions, Korean J. Chem. Eng., 24 (1), 55-59.
- Korucu, H., 2010. Kükürt dioksit ile doyurulmuş sular da kolemanit cevherinin optimizasyonu, Yüksek lisans tezi, Atatürk üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Erzurum.
- Küçük, Ö., 2003. Üleksitten monosodyum pentaborat üretimi. Doktora tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Küçük, Ö., 2006. Application of Taguchi method in the optimization of dissolution of ülexite in $(\text{NH}_4)\text{Cl}$ solutions. Korean Journal of Chemical Engineering, 23, 21-27.
- Küçük, Ö., Kocakerim, M. M. and Çopur, M., 2005. Optimization of dissolution of ülexite in $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ solutions. Canadian Metallurgical Quarterly, 44, 53-58.
- Küçük, Ö., Kocakerim, M. M., Yartaşı, A., Çopur, M., 2002, Dissolution of Kestelek's colemanite containing clay minerals in water saturated with sulfur dioxide, Engineering Chemical Recourse, 41 (12), 2853-2857.
- Kum, C., Alkan, M. and Kocakerim, M.M., 1994. Dissolution kinetics of calcined colemanite in ammonium chloride solution. Hydrometallurgy, 36, 359.
- Künkül, A.,Demirkıran, N.,2007. Dissolution kinetics of calcined ülexite in ammonium carbonate solutions. Korean J. Chem. Eng., 24(6), 947-952.
- Kurşun, İ., Gürbüz, M. A., Günay, E., Kaya, Y., Evci, G., Süzer, S., Pekcan, V., 2016. Bor gübrelemesinin Trakya yöresinde ayçiçeği verimi üzerine etkisi. Journal of boron 1 (2), 74 - 85.
- Kuşkay, B., Bulutcu, A. N., 2010. Kolemanitten yeni bir yöntemle borik asit üretim prosesinin geliştirilmesi. ITÜ dergisi, 9 (2), 15-26.
- Kuşlu, S., Çavuş Dişli, F., Çolak S., 2010. Leaching kinetics of ülexite in borax pentahydrate solutions saturated with carbon dioxide. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 16, 673-678.
- Levenspiel, O. K., 1999. Chemical Reaction Engineering. 2nd. Ed., John Wiley and Sons, 357-377, New York.
- Loomis, W. D. and Durst, R. W. 1992. Chemistry and biology of boron. Bio Factors, 3, 229–239.
- Mauhammad, T., Ali, A., Lataf, Hak Amanullah, K., 2010. Comparing application methods for boron fertilizer on the yield and quality of tobacco (*Nicotiana tabacum* L.), Communications in Soil Science and Plant Analysis, 41,1525–1537.
- Metin, T., 2007. Kimyasal atık alçılarının zemin stabilizasyonunda kullanılabilirliğinin araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi, Fen bilimler Enstitüsü, Balıkesir.

- Mettes, D.G., 1969. Glass Fibers. Handbook of Fiberglass and Advanced Plastic Composites, 143, London.
- Moschler, W.W., Krebs, R. D., Obenshain, S. S., 1957. Availability of residual phosphorus from long-time rock phosphate and superphosphate applications to Groseclose silt loam. Soil Sci. Soc. Amer. Proc, 21, 293-295.
- Mühling, K.H., Wimmer, M. H., Goldbach, E., 1998. Physiol. Plant 02, 179.
- Murathan, A., Asan, A., Abdulkarem, T., 2013. Çevresel atıkların yapı malzemesinde değerlendirilmesi, Gazi Üniversitesi Müh.Mim.Fak.Dergisi, 28 (2), 409-416.
- MTA, Maden Tetkik Arama Enstitüsü web sayfası <http://www.mta.gov.tr> (2010).
- Nuttal, W.F., Ukrainetz, H., Spurr, D.T., 1987. The effect of nitrogen, sülfür and boron on yield and quality of rape seed. Can.J.Soil Sci., 67, 545-559.
- Okur, H., Tekin, T., Ozer, A.K., Bayramoglu, M., 2002. Effect of ultrasound on the dissolution of colemanite in H₂SO₄. Hydrometallurgy, 67, 79.
- Olsen, S. R., Cole C.V., Watanable F.S., Dean, L.A., 1954. Estimation of available phosphore in soils by extraction with sodium bicarbonate. U.S. Dep.Of Agric.Cric.939.
- Olum, M.V., Gula, M., Karabıyık, E., Zeybek, M.S., 2013. Termik santral ve bor atıklarının duvar karosu massesinde kullanılabilirliğinin incelenmesi.
- Oruç, F., Sabah, E. ve Erkan, Z. E., 2004. Türkiye'de bor atıklarını sektörel bazda değerlendirme stratejileri. II.Uluslararası Bor Sempozyumu, Eskişehir.
- Özkan, Ş.G., Çebi, H., Delice, S., Doğan, M., 1997. Bor minerallerinin özellikleri ve madenciligi. 2. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, İzmir.
- Özmetin, C., Kocakerim, M.M., Yapıcı, S., Yartaşı, A., 1996. A semiempirical kinetic model for dissolution of colemanite in aqueous CH₃COOH solutions, Ind.Eng. Chem. Res., 35, 2355.
- Parr, A. J., Loughman, B.C., 1983. Boron and membrane function in plants. Metals and Micronutrients, Uptake and Utilization by Plants, Academic Press, 87-107 New York.
- Pehlivanoğlu, E.H., Davraz, M., Kılınçarslan, M., 2013. Bor bileşiklerinin çimento priz süresine etkisi ve denetlenebilirliği, SDU International Technologic Science, 5 (3), 39-48.
- Phadke, M. S., 1989. Quality engineering using robust design. 61-292, Prentice Hall, New Jersey.
- Phadke, M. S., Kackar, R.N., Speeney, D.D. and Grieco, M. J., 1983. Off-line quality control in integrated circuit fabrication using experimental design. The Bell System Tech. J, 62, 1273.
- Powell, D. R., Gaines, D. F., Zerella, P. J., Smith, R.A., Acta Cryst, 1991. C47, 2279.
- Pozin, M., 1980. Rukovodstvok prakticeskim zanyatiyam po tekhnologii neorganiceskiy veşest, Leningrad.
- Pozin, M., 1983. Tekhnologiya mineralnık udobrenii, Leningrad.
- Reinmuth, K., Lipp, A., Knoch, H., Schwetz, K.A., J. 1984. Nucl. Mat. 124, 175.
- Richards, L.A., 1954. Diagnosis and improvement saline and alkaline soils U.S. Dep. agr. Handbook 60.
- Roskill Information Services., 1995. The Economics of Boron, Londra, İngiltere.
- Roskill Information Services., 2005. The Economics of Boron, Londra, İngiltere.

- Sadykov, B. B., Volynskova, N. N., Namazov, S. S., Beglov, B. M., 2008. Technology for manufacturing fertilizer "Superfos" containing nitrogen, phosphorus, sulfur and calcium. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 81 (9), 1667-1672.
- Silva, A.P., Rosa E., Haneklaus S.H., 2003. Influence of foliar boron application on fruit set and yield of Hazelnut. *Journal of Plant Nutrition*, 26, 561-569.
- Şirvancı, M., 1997. Kalite için deney tasarımı. *Literatür Yayınları*, 13-18, İstanbul.
- Sookg, D. A., West, D.W., Holler, F.J., 1996. *Fundamentals of Analytical Chemistry*, seventh ed., Saunders College Publishing.
- Taguchi, G., 1987. System of experimental design. *Quality resources*, 108, NewYork.
- Taylan, D., 2009. Taguchi deney tasarımı uygulaması. Yüksek lisans tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta.
- Taylan, N., Gürbüz, H., Cenk, B., Bulutcu, N., 2004. Sulu ortamda kolemanitin sülfürik asit ile reaksiyon kinetiğinin incelenmesi, İTÜ Kimya- Metalurji Fakültesi, İstanbul.
- Temur, H., Yartaşı, A., Çopur, M., and Kocakerim, M. M., 2000. The kinetics of dissolution of colemanite in H_3PO_4 solutions, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 39 (11), 4114-4119.
- Touhcton, J.T., and Boswell, F.C., 1975. Effect of B applied boron on soybean yield, chemical composition and related characteristics. *Agron. J.*, 67, 417-420.
- Tunç, M., Kocakerim, M. M., Küçük Ö., Aluz M., 2007. Dissolution of colemanite in $(NH_4)_2 SO_4$ solutions, *Korean Journal of Chemical Engineering*, 24 (1), 55-59.
- Tunç, M., 1994. Üleksitin sülfürik asit çözeltileri ile çözünürleştirilmesinin kinetiği ve mekanizması, Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Uçar, G., 2005. Kolkopirit konsantresinin sülfürik asitli ortamda potasyum dikromat etkisinde liç şartlarının belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- Uğurlu, A., Özdemir, M., Topçu, İ., 2004. Bor içeren kil atıkların çimento içerisinde değerlendirilmesi, II. Uluslararası Bor Sempozyumu, Eskişehir.
- Ülgen, N., Alemdar, N., 1978. Mardin-Mazıdağ-Batı Kasrik ve Hatay Yayladağ fosfatlarının gübre değerlerinin tespiti. *Toprak ve Gübre Araştırma Enstitüsü Müdürlüğü Yayınları*, 73.
- Ün, R., 1990. *Organik Kimya*, İstanbul Üniversitesi, Yayın No:3617, 233-282, İstanbul.
- Uygan, D., Çetin. Ö., 2004. Bor'un tarımsal ve çevresel etkileri ;seydisuyu su toplama havzası, II. Uluslararası Bor Sempozyumu. 23-25 Eylül. Maden Mühendisleri OdaM Yayınlan, Ankara.
- Velioğlu, S., Şaylı, B.S. ve Alunsoy, S., 1999. Bor madeni havzalarında üretilen bazı gıdalarda bor miktarının belirlenmesi üzerine bir araştırma. *Gıda*, 24, 13-19.
- Voth, R.D., Reisen, J., 1979. Effect of applied of boron on yield of sugarbeets. *Michigan state Univ. Agric. Exp. Sta. Res. Rep.*, 376.
- Warington, K. 1923. *Ann. Bot.* 37, 457.
- Wojcik P., Wojcik M., 2006. Effect of boron fertilization on sweet cherry tree yield and fruit quality, *Journal of Plant Nutrition*, 26, 10.
- Xuan H., Streif J., Pfeffer H., Dannel F, Römheld H., Bangerth F., 2001. Effect of pre-harvest boron application on the incidence of CA-storage related disorders in Conference pears, *The Journal of Horticultural Science and Biotechnology*, 76, 2, 133-137.

- Yaman, C., Maraşoğlu, M., 1998. Bor minerali atıklarından üretilen camsı maddenin olası kullanım alanları. 4.Seramik Kongresi, Eskişehir.
- Yeşilyurt, M., 2004. Detemination of the optimum conditions fort he boric acid extraction from Colemanite ore in HNO₃ solutions. Chem. Eng. And Processing, 43, 1189-1194.
- Yeşilyurt, M., Çolak, S., Çalban, T., 2004. Serbest düşmeli bir flaş kalsinasyon fırınında kolemanit'in optimum kalsinasyon şartlarının belirlenmesi. 6.Ulusal Kimya Mühendisleri kongresi, İzmir.
- Yeşilyurt, M., Çolak, S., Çalban, T., Genel, Y., 2005. Determination of the Optimum Conditions for the Dissolution of Colemanite in H₃PO₄ Solutions, Ind. Eng. Chem. Re. 44, 3761-3765.
- Yünlü, K., 2016. Bor. Boren Yayınları No:34289, 135s, Ankara.



ÖZGEÇMİŞ

1985 yılında Trabzon'da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Trabzon'da tamamladı. 2003 yılında girdiği Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nden 2007 yılında mezun oldu. 2007-2010 yılları arasında, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans öğrenimini tamamladı. Ekim 2010 yılında Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda doktora öğrenimine başladı ve 2010 tarihinde Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nde Araştırma Görevlisi olarak göreve başlayıp halen bu görevi sürdürmeye devam etmektedir. Evli ve iki çocuk annesidir.