

T.C.
YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

BORAKSİN FORMİK ASİT ÇÖZELTİLERİNDE ÇÖZÜNME KİNETİĞİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HAZIRLAYAN :Ensar BALTA
DANIŞMAN : Prof.Dr. Mehmet TUNÇ

VAN-2013

T.C.
YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

BORAKSİN FORMİK ASİT ÇÖZELTİLERİNDE ÇÖZÜNME KİNETİĞİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HAZIRLAYAN :Ensar BALTAÇ

VAN-2013

KABUL ve ONAY SAYFASI

Prof. Dr. Mehmet TUNÇ danışmanlığında Ensar BALTAÇ tarafından hazırlanan
Boraksan Formik Asit Çözeltilerinde Çözünme Kinetiği isimli bu çalışma ... / ... / 2013
tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya (Fizikokimya) Anabilim Dalında yüksek lisans tezi
olarak kabul edilmiştir.

Başkan :

İmza:

Üye :

İmza:

Üye :

İmza:

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun ... / ... / 2013 Gün ve
sayılı kararı ile onaylanmıştır.

... ..

Enstitü Müdürü

ÖZET

BORAKSIN FORMİK ASİT ÇÖZELTİLERİNDE ÇÖZÜNME KİNETİĞİ

BALTAĞ, ENSAR

Yüksek Lisans Tezi, Kimya Anabilim Dalı

Tez Danışmanı Prof. Dr. Mehmet TUNÇ

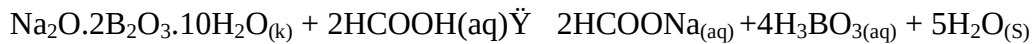
Temmuz 2013, 60 sayfa

Türkiye dünya bor rezervlerinin % 72'sine sahiptir. Rezerv açısından en çok bulunan bor cevherleri tinkal ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) ve kolemanit ($2\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)'dır. Türkiye'de önemli tinkal yatakları Kırka'da, kolemanit yatakları ise Emet ve Bigadiç civarında bulunmaktadır. Bunlara ilaveten, Bigadiç'te az miktarda üleksit rezervi mevcut olup Kestelek'te zaman zaman üleksit yan ürün olarak elde edilmektedir.

Bor cevherlerinin çelikli işlemlere tabi tutularak işlenmesi sonucu bor ürünleri elde edilmektedir. Borik asit bu ürünlerden bir tanesidir ve kullanış alanları bakımından fazlalığından dolayı en önemlilerinden biri olduğu söylenebilir. Borik asit bor cevherlerinin asitler ile çözündürülmesi sonucu elde edilmektedir. Her yöntemin kendine göre bazı avantajları ve dezavantajları vardır. Borik asit üretilirken maliyetin düşük olması ve çevreye verilen zararın en az düzeye indirilmesi en önemli amaçlardandır.

Boraksın formik asit çözeltisinde çözünme kinetiği bugüne kadar incelenmemiştir. Bu çalışmada Boraksın formik asit çözeltisinde çözünme kinetiği incelendi. Çalışmada tane boyutu, katı/sıvı oranı küçülmesi, asit konsantrasyonu ve reaksiyon sıcaklığının artmasıyla çözünme hızının arttığı, karıştırma hızının ise çözünme hızını kısmen artırdığı fakat fazla değeri getirmediği tespit edildi.

Formik asit çözeltisinde Boraksın tamamen çözündüğü deneysel olarak bulundu. Çözünme reaksiyonu ise aşağıdaki gibi gösterebileceği tespit edildi.



Ayrēca, parametrelerin deĝerlendirilmesiyle çözü̇nme olayēnē birinci dereceden yalancē homojen reaksiyon modeline uyduĝ u ve reaksiyon hēzēnē,

$$-\ln(l-X) = kt$$

şeklindeki bir model ile gösterilebileceĝ i ortaya konmuktur. Burada t reaksiyon süresini, X dönüküm kesrini ve k da reaksiyon hēz sabitini göstermektedir.

AnahtarKelimeler: Boraks, Bor, Formik Asit, Çözü̇nme Kinetiĝ i.

ABSTRACT

DISSOLUTION KINETICS OF BORAX IN FORMIC ACID SOLUTIONS

BALTAS, ENSAR

Master Thesis, Chemistry Mainsciense Branch

Supervisor: Prof. Dr. Mehmet TUNÇ

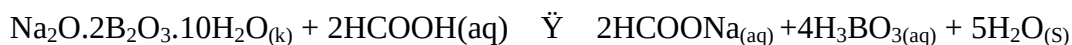
July 2013, 60 pages

Turkey has 72% of the world's boron reserves. Tincal boron ores($\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) and colemanite ($2\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) are the most abundant in the reserve. In Turkey, the most important tinkal beds are in Kırka and colemanite beds are situated around Emet and Bigadiç. In addition to this, in Bigadiç there is a little ulexite reserves and in Kestelek, ulexite from time to time is obtained as a by-product.

Bor products are obtained by the various transactions of boron ores. Boric acid is one of these products and it is said to be that it is the most important one in the extensive field of usage. Boric acid is generated by dissolving boron ores in acid. Every method has its own advantages and disadvantages. While generating boric acid, low cost and the least level of harm to the environment are the most important purposes.

By the time, dissolution of borax wasn't investigated in formic acid. In this study, borax resolution formic acid was investigated. In the study it is identified that Grain size, solid / liquid ratio shrinkage, acid concentration, by increasing the temperature of reaction raises the speed of dissolution, and stirring speed partially raises the speed dissolution but not changes.

It is found that borax was completely dissolved in formic acid. Dissolution reaction is shown below.



Parameters can also be changed; dissolution event : ñpseudo-first-order homogeneous balanced were in accordance with.

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

are in conformity with the model. t :reaction time, X_B : conversionfraction, k: reactin rate constant

Key Words: Borax, Boron, Formic Acid and Dissolition Kinetics.

ÖN SÖZ

Bor ürünleri; uzay ve hava araçlarē, nükleer uygulamalar, askeri araçlar, yakālar, elektronik ve iletişim sektörü, tarān, cam sanayi, kimya ve deterjan sektörü, seramik ve polimerik malzemeler, nanoteknolojiler, otomotiv ve enerji sektörü, metalurji ve inkaat gibi 500ēe yakān alanda kullanālmaktadır. Bu nedenle Bor dünyada ekonomik açādan gün geçtikçe önem kazanan bir elementtir. Bor mineralleri bakānāndan dünya rezervlerinin çoĵunu elinde bulunduran ölkemizde bu alanda çokça çālāmalarān yapılmāsē kaçānālmazdır. Temennim yaptĵ ān çālāma ile bu alanda faydalēolabilecek bulgular elde etmektir.

"Boraksān Formik Asi Çözeltiğinde Çözünme Kinetiĵi" adlē çālāmayē tez konusu olarak veren ve çālāmalarānda bilgi ve tecrübelerinden faydalandĵ ān deĵerli hocam Prof. Dr. Mehmet TUNÇ' a tekekkür ederim. Ayrēca laboratuvar imkanlarāndan faydalandĵ ān Fen Faköltesi Kimya Bölüm Başkanlĵ āna ve zaman zaman desteklerini esirgemeyen Kimya Bölümü Öĵretim Üyelerine kükranlarānē sunarān. Ayrēca hayatānān her alanānda desteĵini ve ilgisini esirgemeyen aileme tekekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	iii
ÖNSÖZ	v
İÇİNDEKİLER	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiii
SİMGELER VE/VEYA KISALTMALAR DİZİNİ	xv
1. GİRİŞ	1
2. GENEL KISIM	2
2.1. Bor elementinin özellikleri	2
2.1.1. Atomik yapısı	3
2.1.2. Kimyasal özellikleri	3
2.1.3. Fiziksel özellikleri	4
2.2. Türkiyede bor üretiminin tarihçesi	5
2.3. Bor rezervleri	7
2.3.1. Dünya bor rezervleri	7
2.3.2. Türkiye bor rezervleri	10
2.3.2.1. Balıkesir-Bigadiç	11
2.3.2.2. Balıkesir-Susurluk	11
2.3.2.3. Bursa-Kestel	11
2.3.2.4. Kütahya-Emet	12
2.3.2.5. Eskişehir-Kırka	12
2.4. Ürün ve Kullanım Alanları	13
2.4.1. Bor mineralleri	13
2.4.1.1. Boraks (Tinkal) ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)	15

2.4.1.2. Kernit ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)	15
2.4.1.3. Uleksit ($2\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$)	15
2.4.1.4. Kolemanit ($\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)	15
2.4.1.5. Probertit ($\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)	16
2.4.1.6. Pandemit ($\text{Ca}_4\text{B}_{10}\text{O}_{19} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)	16
2.4.1.7. Hidroborasit ($\text{CaMgB}_6\text{O}_{11} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	16
2.4.1.8. Bor minerallerinin diğ er bilekiklerle kimyasal reaksiyonu sonucu elde edilen ürünleri.	16
2.4.1.9. Bora dayalēsanayi ürünleri	18
2.4.2. Kullanēm Alanlarē	18
2.4.3. Bo rüretimi i tüketimi pazarı	21
2.5. Çalāma ile İlgili Bor Bilekikleri	22
2.5.1. Boroksit	22
2.5.2. Borikasit	22
2.5.3. Boraks	25
2.5.3.1. Boraksdekahidrat: ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)	25
2.5.3.2. Borakspentahidrat: ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)	25
2.5.3.3. Susuzboraks: ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$)	25
2.6. Reaksiyon kinetiğ i	25
2.6.1. Akēkan katēreaksiyonlarē	26
2.6.1.1. İlerleyen dönüşüm modeli	27
2.6.1.2. Reaksiyona girmemik çekirdek modeli	27
2.6.1.3. Sabit boyutlu küresel tanecikleri için reaksiyona girmemik çekirdek modeli	27
2.6.1.4. Büzülen tanecik modeli	29
2.6.1.4. Homojen reaksiyon modeli	29

2.6.2. Akışkan-Akışkan Reaksiyonlar	30
3. LİTERATÜR BİLDİRİMLERİ	31
4. MATERYAL ve METOD	33
4.1. Materyallerin Temini	33
4.2. Çözünme Kademelerinde Kullanılan Parametreler	34
4.3. Çözünme Kademelerinin Yapı ve Düzeni	34
4.4. Çözünme Kademelerinin Yapı ve Düzeni	34
4.5. Reaksiyon Süresi Sonunda Elde Edilen Çözeltilerin Analizi	35
4.6. B ₂ O ₃ Tayini	36
5. BULGULAR	37
5.1. Tane Boyutunun Değerlendirilmesi	37
5.2. Formik Asit Konsantrasyonunun Değerlendirilmesi	40
5.3. Reaksiyon Sıcaklığının Değerlendirilmesi	43
5.4. Karıştırma Hızının Değerlendirilmesi	46
5.5. Katı/Sıvı Oranının Değerlendirilmesi	49
6. TARTIŞMA ve SONUÇ	53
6.1. Çözünme Reaksiyonları	53
6.2. Parametrelerin Değerlendirilmesi	54
6.2.1. Tane boyutunun etkisi	54
6.2.2. Formik konsantrasyonunun etkisi	54
6.2.3. Katı/Sıvı oranının etkisi	55
6.2.4. Karıştırma hızının etkisi	55
6.2.5. Reaksiyon sıcaklığının etkisi	55
6.3. Parametrelerin Reaksiyon Hızı Üzerine Etkileri	56

KEKİLER DİZİNİ

şekil 2.1.Bor ürünlerinin kullanılm alanlarında göre dağılımı	20
şekil 2.2 Ortoborik asidin temel yapısı	23
şekil2.3.Tetraborat $B_3O_3(OH)_4^-$ iyonunun temel yapısı	24
şekil 4.1.Çözünme işlemlerinde kullanılan deney düzeni	35
şekil 5.1.1.Dönüşüm hızı üzerine tane boyutunun etkisi	38
şekil 5.1.2.Çekitli tane boyutlarında elde edilen $\ln(1-X)$ değerlerinin zamanla değişimi	40
şekil 5.2.1.Dönüşüm hızı üzerine formik asit konsantrasyonunun etkisi	41
şekil 5.2.2.Çekitli formik asit konsantrasyonlarında elde edilen $\ln(1-X)$ değerlerinin zamanla değişimi	43
şekil 5.3.1. .Dönüşüm hızı üzerine sıcaklığın etkisi	44
şekil 5.3.2.Çekitli sıcaklıklardaki $\ln(1-X)$ değerlerinin zamanla değişimi	46
şekil 5.4.1.Dönüşüm hızı üzerine karıştırma hızının etkisi	47
şekil 5.4.2.Çekitli karıştırma hızlarında elde edilen $\ln(1-X)$ değerlerinin zamanla değişimi	49
şekil 5.5.1.Dönüşüm hızı üzerine katı/sıvı oranının etkisi	50
şekil 5.5.2.Çekitli katı/sıvı oranlarında elde edilen $\ln(1-X)$ değerlerinin zamanla değişimi	52
şekil 6.1. $\ln k_p$ ile $\ln R_p$ ile değişimi	57
şekil 6.2. $\ln(1-X)$ ile $\ln[CA]_0$ karedeğişim grafiği	59
şekil 6.3. $\ln(1-X)$ ile $\ln(K/S)$ karedeğişim grafiği	61

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Dünya genelinde bor rezervlerinin dağılımı	10
Çizelge 2.2 Türkiye'deki işletmeler ve bor rezervleri	12
Çizelge 2.3 Bor minerallerinin dağılımındaki dağılımı	14
Çizelge 2.4.Çekitli bor ürünlerinin kullanım alanları	20
Çizelge 2.5.Borik asidin sudaki çözünürlüğü	23
Çizelge 4.1.Boraks cevherinin kimyasal analizi	33
Çizelge 4.2.Deneylerde kullanılan parametreler ve aralıkları	34
Çizelge 5.1.Elek numaraları ve ortalama tanecik çapları	37
Çizelge 5.2.Dönüküm hızı üzerine tane boyutunun etkisi	38
Çizelge 5.3.Çekitli tane boyutlarında elde edilen $\ln(1-X)$ değerlerinin zamanla değişimi	39
Çizelge 5.4.Dönüküm hızı üzerine asit derişiminin etkisi	41
Çizelge 5.5.Çekitli asit konsantrasyonlarında elde edilen $\ln(1-X)$ değerlerinin zamanla değişimi	42
Çizelge 5.6.Dönüküm hızı üzerine sıcaklık etkisi	44
Çizelge 5.7.Çekitli sıcaklıklarda elde edilen $\ln(1-X)$ değerlerinin zamanla değişimi	45
Çizelge 5.8.Dönüküm hızı üzerine karıştırma hızının etkisi	47
Çizelge 5.9.Çekitli karıştırma hızlarında elde edilen $\ln(1-X)$ değerlerinin zamanla değişimi	48
Çizelge 5.10.Dönüküm hızı üzerine katı/sıvı oranının etkisi	50
Çizelge 5.11.Çekitli katı/sıvı oranlarında elde edilen $\ln(1-X)$ değerlerinin zamanla değişimi	51
Çizelge 6.1. Reaksiyon kinetiği için integre hız denklemleri	56
Çizelge 6.2.Tane boyutları için k , R_p , $\ln k$ değerleri	57
Çizelge 6.3. Değişik Asit Kons. için $[CA]_0$, $\ln[CA]_0$, k ve $\ln k_1$ değerleri	58

SİMGELER VE/VEYA KISALTMALAR DİZİNİ

T : Mutlak sıcaklık (K)

E : Aktivasyon enerjisi (J / mol)

t : Reaksiyon süresi (s)

R : Üniversal gaz sabiti (J / mol K)

J : Yoğunluk (kg / m³)

ε : Viskozite (kg / m s)

Ek: Ekivalent tartı (kg / mol)

mH₃BO₃: Borik asit miktarı (kg)

dp: Partikülün çapı (m)

k : Hız sabiti

°C : Santigrat derece sıcaklık

μm : Mikrometre

r : Regrasyon katsayısı

A : Arrhenius sabiti

Me: Elek çapı

X_B : Dönüşüm kesri

R_p : Tane boyutu

[CA] : Asit konsantrasyonu

K/S : Katı-sıvı oranı

KH : Karıştırma hızı

1. GİRİŞ

Dünyadaki önemli bor yatakları Türkiye, Rusya ve A.B.D'de olup dünya ticari bor rezervleri 4 bölgede toplanmaktadır. Bunlar; ABD Kaliforniya Eyaletinin güneyinde yer alan Mojave Çölü, Güney Amerika'da yer alan And Kemerleri, Türkiye'nin de yer aldığı Güney-Orta Asya Orojenik Kemerleri ve Doğu Rusya'dır.

Bor nihai kullanım alanı olan sektörlerde çoğunlukla bor kimyasalları şeklinde tüketildiği gibi, konsantre bor ürünleri olarak doğrudan da tüketilebilmektedir. Bor ürünleri; uzay ve hava araçları, nükleer uygulamalar, askeri araçlar, yakıtlar, elektronik ve iletişim sektörü, tarım, cam sanayii, kimya ve deterjan sektörü ile seramik ve polimerik malzemeler, nanoteknolojiler, otomotiv ve enerji sektörü, metalurji ve inşaat gibi pek çok alanda kullanılmaktadır. Ancak, tüketilen bor ürünlerinin %75'e yakını cam (yalıtım tipi cam elyafı, tekstil tipi cam elyafı, borosilikat cam ve panel cam), seramik-frit, tarım ve deterjan sektörlerinde yoğun kullanılmaktadır.

Dünyada ticari olarak değerlendirilebilen bor rezervlerinin çoğu hidrate şekildedir: pandemit, uleksit, tinkal ve kolemanit. Dünyada bilinen rezervlerin yaklaşık yarısından fazlasının ülkemizde olduğu bilinmektedir ve borun değerlendirilmesine yönelik sanayi ülkemizde gelişme arz etmektedir. Genelde borat minerallerindeki bor, asidik çözeltilerle çözünürleştirilerek (liç) borik asit şeklinde üretilmektedir.

Nükleer teknolojinin bu maddelere ihtiyacı refrakter ve seramik gibi yüksek dirençli malzemelerin, yüksek kalitede çeliğin, yüksek dirençli polimerlerin ve katalizörlerin önem kazanması nedeniyle üretimde artış olmuştur. Bu durumda dünyada, gerek stratejik gerekse endüstriyel bakımdan bor mineralleri önemli bir yer tutmaktadır. Gelişmiş ülkelerdeki bor minerallerinin ve bileşiklerinin tüketimi farklılık arz etmektedir. A.B.D., borun yarısından da fazla ikiden fazla türden camları (izolasyon cam fiberleri, tekstil cam fiberleri, pyrex v.s.) üretiminde kullanırken Avrupa, borun üçte birini deterjan sanayinde (sodyum perborat), dörtte birini emaye ve seramiklerde ve yaklaşık % 10'luk kısmını izolasyon cam fiberlerinin ve tekstil cam fiberlerinin üretiminde tüketmektedir.

Ülkemiz mevcut cevher rezervlerimizi fazla miktarda üreterek yurt dışına satış döviz elde etmek yerine bu cevherleri ikleyip mamul haline getirmeyi planlamaktadır. Teknolojik gelişimin sağlanması ile bu cevherleri bizzat ülkemizde ikleyerek daha fazla

kar etmek mümkün olacaktır. Ülkemiz görünür, muhtemel ve mümkün olmak üzere toplam 563 milyon ton (B_2O_3 bazında) dünya bor rezervinin % 64'üne sahiptir. Hammadde, yarıhamul ve mamul madde olarak cam, seramik, porselen, metalurji, tekstil, savunma, havacılık, tarım, tekstil gibi farklı sanayi kollarında tüketilen bor bileşikleri sanayinin vazgeçilmez ham maddeleridir.

Ülkemiz açısından mevcut bor pazarının payının arttırılmasla amacıyla rafine ürün kapasitelerinin ve ürün çeşitliliği ile ürün kalitesinin arttırılmasına yönelik yatırımların gerçekleştirilmesi gerekmektedir. Dünyada yıllık 1.2 milyar dolarlık bor pazarındaki ülke payının arttırılmasına yönelik çalışmalar sürdürülmektedir. Ülkemizin hedefleri arasında bor, nihayi ürün pazarları olmalı ve bu amaçla ülkemiz araştırma-geliştirme faaliyetlerini, bilim ve teknolojilerini geliştirmelidir, hatta teknolojik yenilik geliştirme yeteneğine kavunmalıdır. Üniversite sanayi işbirliğine önem verilmeli ve teknoloji geliştirme bölgeleri kurulmalıdır. Bor rezervleri, ülkemizin en önemli kaynaklarından biridir.

Bu çalışmanın amacı oldukça saf olarak temin edilen boraks mineralinin formik asit çözeltisi ile çözünürlendirilme (liç) kinetiğini incelemektir. Reaksiyon hızı üzerine tane boyutunun, karıştırma hızı, hidroklorik asit konsantrasyonunun ve çözelti sıcaklığının etkilerinin belirlenmesi ve elde edilen deneysel verileri en iyi şekilde açıklayan kinetik modelin oluşturulması amaçlanmıştır. Değişik koşullarda elde edilen dönüküm-süre eğrilerinin tümünü açıklayan ve deney parametrelerini içeren kinetik bağıntının türetilmesi literatürde mevcut bilgiler ışığında gerçekleştirilmiştir. Böylece üretim aşamasında reaktör ve proses tasarımlarının yapılmasında büyük önem arzeden hız bağıntısı türetilmiştir.

2. GENEL KISIM

2.1 Bor elementinin özellikleri

Bor, periyodik tabloda **B** simgesi ile gösterilen, atom numarası 5, atom ağırlığı 10,81 olan metalle ametal arasında yarı iletken özelliğe sahip bir elementtir. Bor tabiatta hiçbir zaman serbest halde bulunmaz. Doğada yaklaşık 230 çeşit bor minerali olduğu bilinmektedir.

Çekitli metal veya ametal elementlerle yaptığē bileşiklerin gösterdiğ i farklı özellikler, endüstride birçok bor bileşik iinin kullanılmasına olanak sağ lamaktadır. Bor, bileşiklerinde metal dāēbileşikler gibi davranır, ancak, farklı olarak saf bor, karbon gibi elektrik iletkenidir. Kristalize bor görünüm ve optik özellikleri açısından elmasa benzer ve neredeyse elmas kadar serttir.

Borun saf elementi ilk kez 1808 yılında Fransız kimyager J.L.Gay-Lussac ve Baron L.J. Thenard ile İngiliz kimyager H. Davy tarafından elde edilmiştir.

2.1.1. Atomik yapı

- Atomik Çapı 1,17Å
- Atomik Hacmi: 4,6cm³/mol
- Kristal yapı Rhombohedral
- Elektron Konfigürasyonu: 1s² 2s²2p¹
- İyonik Çapı 0,23Å
- Elektron Sayısı (yüksüz): 5
- Nötron Sayısı 6
- Proton sayısı 5
- Valans Elektronları 2s²2p¹

2.1.2. Kimyasal özellikler

- Elektrokimyasal Edeğer: 0,1344g/amp-hr
- Elektronegativite (Pauling): 2,04
- Füzyon Isısı 50,2kJ/mol
- İyonizasyon potansiyeli :

- Birinci: 8,298 ev
- İkinci: 25,154 ev
- Üçüncü: 37,93 ev
- Valans elektron potansiyeli (-eV): 190

2.1.3. Fiziksel özellikler

- Atomik Kütlesi: 10,811
- Kaynama Noktası 4275K 4002°C 7236°F;
- Termal Genleşme Katsayısı 0,0000083cm/cm/°C (0°C)
- Kondüktivite:
 - Elektriksel: $1,0 \times 10^{-12}$ 106/cm
 - Termal: 0,274 W/cmK
- Yoğunluk: 2,34g/ml (300K)
- Görünüş: Sarı-Kahverengi ametal kristal.
- Elastik Modülü:
- Atomizasyon Entalpisi: 573,2 kJ/mol (25°C)
- Füzyon Entalpisi: 22,18 kJ/mol
- Buharlaşma Entalpisi: 480 kJ/mol
- Sertlik: 9,3 Mohs
- Buharlaşma Isısı 489,7 kJ/mol
- Ergime Noktası 2573K, 2300°C, 4172°F
- Molar Hacmi 4,68 cm³/mol
- Fiziksel Durumu: (20°C , 1atm): Katı
- Spesifik Isı 1,02 J/gK
- Buhar Basıncı 0,348Pa (2300°C)

2.2. Türkiye'de bor üretiminin tarihçesi

Bor ve türevleri uzun yıllardan beri kullanılmaktadır. Tarihçesine bakıldınca, Bor tuzları 4 bin yıl önce ilk kez Tibet'te kullanıldığını Babiller tarafından değerli eşyaların ergitilmesinde, Mısır'da mumyalamada, Eski Yunan ve Romalıların da zemine serpilerek arena temizliği için kullanıldığını saptanmıştır. 875 yılında ise, Araplar ilk kez bor tuzlarından ilaç yapmışlardır.

Modern bor endüstrisi, 13. yüzyılda Marco Polo tarafından Tibet'ten Avrupa'ya getirilmesiyle başlamıştır. 1771 yılında, İtalya'nın Tuscani bölgesindeki sıcak su kaynaklarında Sassolit bulunduğunu anlaşılmıştır. 1830 yılında İtalya'da borik asit üretimi başlamıştır. Aynı zaman diliminde 1852'de İtalya'da endüstriyel anlamda ilk boraks madenciliği başlamıştır. Daha sonra, Nevada, California, Kaliforniya ve Kramer bölgesindeki yatakları bulunarak işletilmeye alınmasıyla ABD dünya bor gereksinimini karşılayan birinci ülke haline gelmiştir.

Türkiye'de ilk işletmenin 1861 yılında Çankırı'dan Maadin Nizannamesi uyarınca 1865 yılında bir Fransız şirketine 20 senelik işletme imtiyazı verilmesiyle başladığı bilinmektedir.

1850'li yıllarda, Beşiktaş mermer ocakları ile uğraşan Polonya'da tüccar Henri Groppler eski ortağı olan Fransız mühendis Camille Desmazes'e alacağı takasından yapıldığını sandığı heykeller hediye eder. Heykellerde yüksek oranda boraks olduğunu anlayan Fransız Camille Desmazes, ortağı ile birlikte Türkiye'de boraks aramaya çıkar ve Balıkesir ili Susurluk ilçesi yakınlarındaki Sultançayırı mevkiinde bulurlar. Buldukları PANDERMİT adıyla verilen bir bor minerali türüdür. Esasen bu saha 13 ve 14. yüzyıllarda Romalıların tarafından işletilmiş bir sahadır. Bu pandemitin işletilmesi için 1856 yılında Sultan'dan 37 dönüm arazi üzerine 1000 tonluk madeni çıkarmak üzere 20 sene süreli işletme izni alınır.

Bor Osmanlı döneminde yabancı firmalar tarafından 1000 tonluk olarak işletilmiştir. 1950 yılında Sultançayırı'daki cevherler Desmond Aber Smith'den 3/12002 sayılı Kararname ile bu yıllarda dünya tekeli firma durumundaki Borax Consolidated Ltd'ye devredilmiştir. Borax Consolidated 1951 yılında 11.000 tonlu yakın ihracat yapar da 1954 yılında bor cevherinin tükendiğini ileri sürerek,

Sultançayāē Ocaĵ āē kapatāē. Ancak pasalardaki dūkūk tenōrlū cevherin satāēnē 1961 yēāna kadar sūrdūrerek Tūrkiyeādeki faaliyetlerine devam eder. 14 Haziran 1935 tarihinde kurulan Etibank'da Bor Madenleri ile ilgisini sūrdürmektedir.

MTAān Kūtahya-Emet yöresinde Tersiyer Linyit Arama adē altēnda yūrttū ū çalāmalarda kolemanit yataĵ ē bulunur. Ėk jeolojik tespitlerden sonra alēan ruhsat 15 Mayē 1958 de Etibankā devrolunur. Etibank ruhsatē aldāktan sonra 1958 ve 1959 yēlarāda aramalarāēsūrdürürken üretime de geēer.

Borax Consolidated Ltd., 1955 yēānda yabancē sermayeyi tevkik kanunlarāndan yararlanmak için Türk Boraks Madencilik Anonim ĵirketini kurar. Bu tarihten sonra Tūrkiyeāde bu yeni ĵirket vasāasēyla madencilik faaliyetlerini yūritecektir. Bu ĵirketin hisselerinin %94ā Borax Consolidated, % 2 si Türk hissedarlar, % 4ō ū ĵigiliz hissedarlara verilmiktir. Bu arada bakka bir kararname ile iki yabancē ĵirkete daha arama ve iĵletme izni verilir. Bunlardan biri American Potash And Chemical Co. , diĵ eri ise Uguine Kuhlmanāē.

Eskişehir Kākaāda bor tuzu aramalarē maden arama ruhsatē sahibi yerli madenciler adēna 1950 li yēlarān sonlarāna doĵ ru MTA uzmanlarānca baklatāmāē. Bu aramalar devam ederken 1961 Aĵustos ayāda Borax Consolidated Ltd. Maden Dairesinden kendi adēna bir arama ruhsatē alarak hissesinin büyük bir kēsmē kendisine ait Türk Boraks Madencilik A.ĵ.'ne devir ederek aramalarē baklatāē. ĵirket ürettĵ i TĖNKAL ūrūnūn fiyatlarāē önce 30-35 \$/tonā bilahere 17 \$/tonā kadar dūkūrmūktir. ĵirketin Maden Dairesine ruhsat için mūracaatlarē eksiklikler nedeniyle neticelenmez. Aynē ēekilde aldāklarē 6 ruhsattan 5ā iptal edilir. Bu boraks yataklarān ruhsatē 1968 yēāndan itibaren Etibankā geēmiktir. Etibank tarafāndan bu yataklarē iĵlemek için gerekli çalāmalara 1969 yēāda baklanarak 1970 yēāda tesisler kurulmaya baklanmāē.

Balēkesirān Bigadiē Ėēesi yakānlarāda da 1950 yēāndan beri bor tuzu (KOLEMANĖ ve ŪLEKSĖ) ūretilip ihraē eden Türk Girikimcileri (Bortak, Ali ĵayakēē Rasih-Ėsan, Yakal Madencilik) vardē 1976 yēānda burada faaliyet gōsteren Fransēz KEMAD Ltd. (Kimya Endūstri Madenleri Ltd. ĵti.) nin saha sēāē anlakmazlē ē nedeniyle Bakanlar Kurulu Kararēyla 13/02/1976 da Tūlū Aēēk ĵĵletmesinin bulunduĵ u

sahanē Etibankōa verilmesi ile Etibank bölgede madencilik faaliyetlerine baklamāk ve 08/04/1976 tarihinde Emet Müessesesine baĴ lē ñEtibank Bigadiç Madenleri İ̇letmesi kantiyesiō kurulmuktur.

Bursa Mustafa Kemalpaķaōda Kestelek civarēndaki bor tuzu yataklarē (Kolemanit) MTA Enstitüsünün Linyit Araktēmalarē esnasēnda 1954 yēānda bulunmuktur. DiĴ er tüm bor tuzu sahalarēnē imtiyazē hakkēnda olduĴ u gibi 4 Ekim 1978 tarih ve 2172 sayēē Devletōē i̇letilecek Madenler ile ilgili yasa gereĴ i 21/08/1979 tarihinde saha o tarihteki adēmē ile Etibankōa devredilmiktir.

Bugün için bu görev 1983 yēānda çēkartēdan 2840 sayēē Devletōē i̇letilecek madenler kapsamēnda Eti Maden İ̇letmeleri Genel MüdürlüĴ ü tarafēndan yürütölmektedir. 1978 öncesi gerek yabancē gerekse yerli özel sektör, Bor üretim faaliyetlerinde, katma deĴ eri fazla olan rafine ürün üretmek için herhangi bir yatēēm yapmadan ürünleri ham cevher olarak satma yoluna giderken, Eti Maden İ̇letmeleri Genel MüdürlüĴ ü (Etibank) 1980 yēāndan günümüze kadar, yatēēmnlarēnē artēarak rafine bor üretim kapasitesini yükseltmektedir. (www.etimaden.gov.tr)

2.3. Bor Rezervleri

2.3.1.Dünya bor rezervleri

Dünyadaki önemli bor yataklarē Türkiye, Rusya ve A.B.Dōde olup dünya ticari bor rezervleri 4 bölgede toplanmaktadē. Bunlar; ABD Kaliforniya Eyaletinin güneyinde yer alan ñMojave Çölüō, Güney Amerikaōda yer alan ñAnd Kemerio, Türkiyeōnin de yer aldē ē ñGüney-Orta Asya Orojenik Kemerio ve DoĴ u Rusyaōdē. Türkiye dēānda diĴ er önemli bor rezervlerinin bulunduĴ u bor yataklarēnē rezerv daĴ ēēmē farklı kaynaklardan alēnan bilgilere göre kōyledir;

- **Boron (Kramer) Yataklarē Kuzey Amerika:**Rio Tinto firmasētarafēndan açēk ocak i̇letmeciliĴ i yöntemi ile i̇letilen yataĴ ēn toplam rezervi firmanē 2010 yēē faaliyet raporundaki verilere göre B₂O₃ bazēnda 24 milyon tondur.

- **Sırbistan:** Jadar Bor Havzas n n  kletme hakk n  Rio Tinto firması 2005 y  nda alm k olup, havzanın Li_2O içeriği %1,8 ve B_2O_3 içeriği ise %13,1 dir. Yatak kolemanit ve jadar minerallerinden olukmaktadır. Rio Tinto firmas n n 2010 y   faaliyet raporuna göre bu havzanın tahmini muhtemel rezervi 16,2 milyon ton olarak verilmektedir. Rio Tinto nun (Rio Tinto Borax, RTB, Rio Tinto Mineral veya US Borax) S rbistan daki bor kaynaklarını  letmeye 2015-2016 y  larında baklamas  beklenmektedir. Kanada da yerlekik Erinventure ve S rbistan da yerlekik JP PEU firmalar n n ortaklara geliştirmekte olduğu Sırbistan' n güneyindeki Piskanja bor yata  nda yaklak k 2,9 milyon ton B_2O_3 olduğu tahmin edilmektedir.
- **Fort Cady Kalsiyum Bor Yata   Mojave Desert, Kaliforniya:** Fort Cady Minerals tarafından çözelti madencilik i  yöntemi ile  kletilen yatak dökük tenörlü ve derinde olması nedeniyle (~410 metre)   kar lmas   klenmesi zor ve maliyeti de yüksektir. Bu yatakta k  anda üretim yapılmamaktadır.
- **Death Valley Bor Yatakları/Billie Mine:** American Borate Company tarafından yer alt  ocak  letmecilik i  yöntemi ile  kletilen yatak kolemanit, üleksit ve propertit içermektedir. Ancak bu yatakta k  anda üretim yapılmamaktadır.
- **Güney Amerika Bor Yatakları** Söz konusu yatakları en önemli özellik i  genelde çok genik alanlara küçük rezervler halinde yay lmas   . Diğer önemli bir özellik ise; bu yatakları And da  lar n n ortalama 4.000 metrenin üzerindeki yüksek bölgelerinde yer alması ve  al ma mevsiminin kısa olmas   . Ayrıca, bu madenlerin genelde tenörleri d k kt r. Güney Amerika rezervlerinin büyük bir bölümünü üleksit (sodyum kalsiyum borat bazdan) olukmaktadır.
- **Tincalayu, Arjantin (2007):** Söz konusu yatak, 300 bin ton B_2O_3 bazında tinkal ve kernit rezervine sahiptir.

- **Salar de Surire Bor Cevheri Yatağı kili:** Arica (kili) deniz seviyesinden 4.050 m yükseklikte bulunan yatak 1,5 milyar ton tuvönan (B_2O_3 bazında 30 milyon ton) rezervi ile dünyanın en büyük üleksit yataklarından biridir. Söz konusu yatak, Qui Borax tarafından işletilmekte olup, esas olarak borik asit üretimi gerçekleştirilmektedir.
- **Salar de Carcote ve Salar de Ascotan, Kuzey kili:** SQM Salar tarafından işletilen Salar de Carcote ve Salar de Ascotan 7 milyon ton B_2O_3 bazında üleksit rezervine sahiptir.
- **Asya Bor Yatakları** Asya ülkelerindeki bor rezervleri genelde magnezyum borat (Askarit) ve seleniyat bölgelerde tıkal ve borosilikattan oluşur. Bu cevherler, genelde düşük tenörlü olup rafine ürün üretiminde teknolojik zorlukları olan yapıdadır. Askarit cevheri özellikle Çin ve Kazakistan da bulunmakta olup ortalama B_2O_3 tenörü % 8-10'dur. Çin'de doğ al bor yatakları geniş olmasına rağmen, yatakları %90'dan fazlasının tenörü %12 B_2O_3 'ün altındadır. Doğ al bor üretiminin büyük bir bölümü Çin'in kuzeydoğu bölgesindeki askarit yataklarından gerçekleştirilmektedir. Bu rezervler azalmaktadır ve 2012 yılında tükenilecektir. Qinghai (Çin) bor yatakları 4.000 m yükseklikte bulunduklarından ve birbiriyle ilişkili mineral grupları içerdiklerinden (bor, lityum ve potasyum) Güney Amerika da yer alan bor yataklarına benzemektedirler.
- **Rusya Bor Yatakları** Rusya'nın en önemli bor yatağı dünyada bilinen 3 önemli datolit bor yataklarından biri olan Dalnegorsk (Rusya) yatağı olup ortalama B_2O_3 tenörü % 9-12'dir.

Çizelge 2.1. Dünya genelinde bor rezervlerinin dağılımı (Anonim, 2013)

<u>Ülke</u>	<u>Toplam Rezerv (Bin ton B₂O₃)</u>	<u>Toplam Rezerv (% B₂O₃)</u>
Türkiye	864.500	72.1
A.B.D.	80.000	6.7
Rusya	100.000	8.4
Çin	47.000	3.9
Arjantin	9.000	0.8
Bolivya	19.000	1.6
İtalya	41.000	3.4
Peru	22.000	1.8
Kazakistan	-	-
Sırbistan	16.200	1,3
İran	1.000	0.0
Toplam	1.199.700	100.0

2.3.2. Türkiye bor rezervleri

Türkiye’de bilinen bor yatakları özellikle Kırka-Eskişehir, Bigadiç-Balıkesir, Kestelek-Bursa ve Emet-Kütahya’da bulunmaktadır. Türkiye’de rezerv açısından en çok bulunan bor cevherleri tinkal ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) ve kolemanit ($2\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)’dır. Türkiye’de önemli tinkal yatakları Kırka’da, kolemanit yatakları ise Emet ve Bigadiç civarında bulunmaktadır. Bunlara ilaveten, Bigadiç’te az miktarda üleksit rezervi mevcut olup Kestelek’te zaman zaman üleksit yan ürün olarak elde edilmektedir. Rezerv miktarları mineral bazında aşağıda verilmektedir. Türkiye dünya bor rezervlerinin % 72’sine sahiptir.

2.3.2.1. Balıkesir-Bigadiç

Neojen yaslē playa göl tortullarāndan yapđē kuzeydogu-güneybatē uzanānlē bir havza içinde iki farklı bölgede yer alēlar. Bölgedeki volkano-sedimanler istif, alttan üste doğru taban volkanikleri, taban kireçtasē alt tūf, alt borat, üst tūf, üst borat ve olivinli bazalt birimlerinden oluşur. Bölgedeki Neojen istifi, Paleozoyik ve Mesozoyik yaslē temel karmasēgē üzerine uyumsuzlukla oturur. Alt ve üst borat yataklarē kurak iklim koşullarānda, yerel volkanizmayla bađ lantđē olan hidrotermal çözeltiler ve sıcak su kaynaklarē ile beslenen sahalarda gelişmiş, ayrıđ veya birbirleriyle bađ lantđē olabilen playa göllerinde oluşmuşlardır. Yataklar tūf, tūfit, kil, marn ve kireçtaklarē ile ara katkıdādır.

2.3.2.2. Balıkesir-Susurluk

Türkiye'nin bilinen en eski borat yataklarādır. Sultançayırāndaki Neojen istifi 250 metreyi bulan tatlı su tortullarānē içerir. Bu istifin alt kesimindeki pandemit, kolemanit ve jips olukuklarē linyitli bir seviyenin üstüne gelen kireçtakē marn ve volkanik tüflerin içinde bulunurlar, istifin üst kesimini tūf, marn ve kireçtasē ardalađmasē oluşturur.

2.3.2.3. Bursa-Kestelek

Neojen tortullarē Paleozoyik ve Mesozoyik yaslē bir temel karmakē ē üzerine uyumsuz olarak oturur. Tabanda çakētakē ve kumtasē ile baklayan çökeller, linyit düzeyleri içeren kil, marn, kireçtakē tūf ve aglomera ile devam eder. Daha sonra ortamē tektonik duyarlıđık kazandē ē dönemde çökelen boratlı bölgede, kil, marn, kireçtakē tūf ve borat yataklarē oluşmuştur. Bu dönemde volkanik faaliyet artmē ve tortullarla birlikte çökelen tūf ve aglomeraların yanēsēra, andezitik ve riyalitik bileşimli volkanitler gelişmiştir. Bu dönemden sonra bölgedeki istif, gevrek çimentolu konglomera, kumtakē ve kireçtakē ardalađmasē ile tamamlanē.

2.3.2.4. Kütahya-Emet

Tersiyer istif, Paleozoyik yaslē mermer, mikasist, kalsist ve kloritsist gibi metamorfik kayalar üzerine uyumsuzlukla gelir. Bu istif alttan üste doğru: çakēl tasē ve kumtasē marn ve tūf mercekli alt kireçtakē, ortaç ve asit volkanikler; tūf ve aglomeralar; kömür ve jips bantlarē içeren çakēltakē, kumtakē, kiltakē, marn ve kireçtakēdan olukan kēmēzē birim; boratlē kiltakē, tūf, tūfit ve marn, kiltakē, marn ve çört mercekleri içeren üst kireçtakē, bazaltlar. Emet bölgesinde bor yataklarēnē içeren kiltakē, tūf, tūfit ve marnlarē içinde realgar ve orpiment ile temsil edilen arsenik mineralleri yataklarēn bazē düzeylerinde önemli yer kapsar ve hatta arsenik sēkça bor minerallerinin kristal yapēna girmiktir. Arsenik bor jenetik olarak yakēndan ilikkili olup volkanik kökenden kaynaklanmēklardē.

2.3.2.5. Eskişehir-Kērka

Tersiyer volkano-sedimanter istif, Mesozoyik yaklē ofiyolit karmasēgē ile Paleozoyik yaklē metamorfik karmakēgē üzerine uyumsuz olarak oturan fosilli Eosen kireçtaklarē ile baklar. Diēer kesimlerde temeldeki karmakēk üzerine doğrudan doğruya Miyosen ve Pliyosen tortullarē gelir. Bu bölgedeki Neojen istif, Eosen fosilli kireçtaslarē üzerine gelen tūfler ve volkanikler ile baklar. Üste doēru alt kireçtakē, marn ve tūf, kil takē boratbölgesi, üst kil tasē, tūf, marn ve ince kömür bantlarē ile çörtü düzeyleri içeren üstkireçtakē ve bazalt birimlerini kapsar.

Çizelge 2.2 Türkiye'deki ikletmeler ve bor rezervleri (Anonim, 2013)

<u>Cevher Cinsi</u>	<u>Toplam (Milyon ton)</u>	<u>Pay (%)</u>
Kolemanit	2.257	74
Üleksit	47	2
Tinkal	739	24
Toplam	3.043	100

2.4. Ürün ve Kullanım Alanları

Türkiye açısından büyük öneme sahip bir doğal kaynak olan bor minerallerinin, hammadde, yarı mamul ve mamul madde olarak, cam, porselen, seramik, tekstil, ağırtma, tarama, refrakter, metalurji, yanmaye geciktirici malzeme, nükleer yakıt teknolojisi gibi birçok farklı sektörde, 250 çeşide ulaşan uç ürünleri (bor kimyasalları) ile sanayinin pek çok alanında kullanılmaktadır [4]. Endüstride kullanılan bor ürünleri, üretim aşamaları ve prosesleri ile kullanım alanları dikkate alınarak, ham bor, rafine bor ürünleri ve uç ürünleri şeklinde üç gruba ayrılır [7].

2.4.1. Bor mineralleri

Bor minerallerinin sayısı oldukça fazladır. Sayıları 100'e yakındır. Bazı mineraller genellikle her yatakta gözlenirken bazıları ise çok ender olarak gözlenirler. Pandermitin, sadece dünyada Balıkesir-Susurluk yatağında bulunması buna örnek olarak verilebilir.

Yer kabuğunda kayalar olarak meydana gelen bor oluşumları köken olarak üç gruba ayrılır ve genel olarak dünyadaki dağılımları aşağıdaki çizelgede görüldüğü gibidir [2].

1. Magmatik Kökenli Oluşumlar

2. Tortul Kökenli Oluşumlar

3. Karma Kökenli Oluşumlar

Bor minerallerinin dağılımındaki dağılım çizelge 2.3'te gösterilmiştir.

Çizelge 2.3 Bor minerallerinin doğ adaki dağ đēmē(Anonim, 2013)

TİP	MİNERAL	BİLEŞİM	%B ₂ O ₃	NOTLAR
Hidrojen Boratlar	Sasolit	H ₃ BO ₃	56,3	Doğ al borik asittir ve sadece Kalyağa bulunmaktadē.
	Tinkal	Na ₂ B ₄ O ₇ .10H ₂ O	36,5	Tinkal yataklarē Eskişehir Kēkađa bulunmaktadē.
Sodyum Boratlar	Tinkalkonit	Na ₂ B ₄ O ₇ .5H ₂ O	47,8	Genellikle aksesuar olarak kullanđlmaktadē.
	Kernit	Na ₂ B ₄ O ₇ .4H ₂ O	51,0	Kernit yataklarē Arjantinđnin Tincalayu ve Blanca bđlgelerinde bulunmaktadē.
Sodyum-Kalsiyum Boratlar	Üleksit	NaCaB ₅ O ₉ .8H ₂ O	43,0	Üleksit yataklarē şili, ABD ve Türkiyeğa bulunmaktadē.
	Propertit	NaCaB ₃ O ₉ .5H ₂ O	49,6	ABDđa Dealt Walley bor yataklarında bulunmaktadē.
Kalsiyum Boratlar	Kolemanit	Ca ₂ B ₆ O ₁₁ .5H ₂ O	50,8	En büyük rezerv Türkiyeğdedir.
	Pandermit	CaB ₁₀ O ₁₉ .7H ₂ O	49,8	Bigadiç ve Kēka bor yataklarında bulunmaktadē.
Kalsiyum Borosilikatlar	Datolit	CaBSiO ₄ OH	24,9	Datolit yataklarē esas olarak Rusyağın Doğ u bđlgelerinde bulunmaktadē.
Magnezyum Boratlar	Hidroborasit	CaMgB ₆ O ₁₁ .6H ₂ O	50,5	Arjantinđa kolemanit ile birlikte hidroborasit olukumu da bulunmakta ve aç ēlēklē olarak seramik sanayinde kullanđlmaktadē.
	Akarit	MgBO ₂ OH	41,4	Bu mineral olukumu aç ēlēklē olarak Kazakistanđa bulunmaktadē.
	Borasit	Mg ₃ B ₇ O ₁₃ Cl	62,2	Türkiyeğa Emet, Kēka, Bigadiç borat yataklarında oldukça sēk görölür. Kolemanit, Üleksit bazen Tünelit ve Veaçit-A ile birlikte rastlanē.

Ticari ve Türkiye yataklarēağēđndan önemli olan bor mineralleri:

2.4.1.1. Boraks (Tinkal) ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)

Renksiz ve saydam olmasına rağmen, bilekimindeki çeşitli safsızlıklar nedeniyle pembe, sarımsı gri renklerde bulunabilir. Sertliği 2-2.5, özgül ağırlığı 1.7'dir. B_2O_3 içeriği %36.5'dir. Tinkal çabuk bozunarak suyunu kaybederek tinkalkonit'e dönüşebilir. Kille arakatkâle tinkalkonit ve uleksit ile birlikte bulunur. Türkiye'de Eskişehir-Kâka yatağında bulunmaktadır.

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

Renksiz, saydam beyaz, uzunlamasına bireysel iğne şeklinde küme kristaller halinde bulunur. Sertliği 3, özgül ağırlığı 1.95'dir. Atmosferik kokularda tinkalkonit'e dönüşür. Sıcuk suda yavaş çözünür. B_2O_3 içeriği % 51.0'dir. Kâka'da sodyum borat kütlelerinin derin kesimlerinde bulunur. Dünya'da ise Arjantin ve A.B.D.'de bulunur.

2.4.1.3. Uleksit ($2\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$)

Masif, karnabahar, lifsi ve sütun şeklinde bulunur. Saf olanı beyaz olup gri renk tonlarında da bulunabilir, ipek parlaklığında olanları da vardır. Kolemanit, hidroborasit ve probertitle birlikte bulunur. B_2O_3 içeriği %43.0'dir. Türkiye'de Kâka, Bigadiç ve Emet'te, dünyada Arjantin'de bulunmaktadır.

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

Monoklinik sistemde kristallenir. Sertliği 4-4.5 özgül ağırlığı 2.42'dir. B_2O_3 içeriği %50'dir. Suda yavaş, HCl'de hızlı çözünür. Bor bileşikleri içinde en yaygın olanıdır. Killer içinde cevher boğluklarında iri, parlak, saydam kristaller halinde bulunur. Türkiye'de Emet, Bigadiç, Kestelek yataklarında ve dünya'da A.B.D.'de bulunur.

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

Kirli beyaz, açk sarānsē renklerde olup parlak ve lifsi sekilli kristaller kēklinde bulunur. Kristal boyutlarē 5 mm ile 5 cm arasēda deġ ikir, B_2O_3 iēerigi % 49.6'dir. Kestelek yataklarēda uleksitō in yanēda ikincil mineral olarak gōzlenir. Ancak Emet'te uniform tabakalē birincil olarak, Doġ anlar, iġ dekōy bōlgesinde kalē tabakalē olarak bulunur.

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

Beyaz renkte ve yekpare olarak gōzūkmektedir. Kireētasāna benzemektedir. Sultanēayāē ve Bigadiē yataklarēda gōzlenmektedir. Kolemanit ve kalsite dōnūsmektedir. B_2O_3 iēerigi % 49.8'dir.

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

Bir merkezden parlak ve iġ ne kēklindeki kristallerin rastgele yōnlenmīk ve birbirini kesen kūmeleri halinde bulunur. Lifsi bir dokuya sahiptir. B_2O_3 iēerīġ i % 50.5'dir. Beyaz renkte, bazen iēerisindeki safszlklara baġ lē olarak sarē veya kāmēzānsē renklerde (arsenik iēerigine gōre) ve kolemanit, uleksit, probertit, tunelit ile birlikte bulunur. Tūrkiye'de en ēok Emet, Doġ anlar, Kē dekōy sahasēda ve Kestelek'te rastlanē.

2.4.1.8. Bor minerallerinin diġ er bilekīklerle kimyasal reaksiyonu sonucu elde edilen ūrūnleri.

- Elementel Bor
- Ferrobor (Alakēn)
- Diġ er Kōrganik Boratlar
 - Amonyum pentaborat
 - Potasyum pentaborat
 - Potasyum tetraborat
 - ēinko Boratlar v.b

- Metal Bor Hidrürler
 - Sodyum Borhidrür
 - Potasyum Borhidrür
 - Magnezyum Borhidrür
 - Lityum Borhidrür
- Refrakter Bor Bileşikleri
 - Bor Karbür,
 - Bor Nitrür,
 - Titanyum diborür
- Metal Borürler
 - Titanyum borür
 - Zirkonyum borür
 - Magnezyum borür
 - Alüminyum borür v.b
- Bor Halidler
 - Bor Triklorür
 - Bor Triflorür
 - Bor Tribromür
 - Bor Sülfid v.b
- Fluoroborik asit ve Fluoroboratlarda
 - Fluoroborik asit
 - Amonyum fluoroborat
 - Potasyum fluoroborat
 - Sodyum fluoroborat v.b
- Borhidritler (Boranlar)
 - Diboran

- Pentaboran
- Dekaboran
- Organoboralar
 - Trietilboran v.b
- Organoboralar (Borik asit esterleri)
 - Trimetilborat v.b

2.4.1.9. Bora dayalı sanayi ürünleri

- Cam
 - Cam Yünü (Yalıtım Tipi Cam Elyaf)
 - Cam Elyaf (Tekstil Tipi Cam Elyaf),
 - Borosilikat Camlar (Panel ekranlar, Laboratuvar ekipmanları Solar tüpler),
- Seramik (Frit, sırt vs),
- Temizlik-Deterjan
- Tarım (Gübre, Böcek Öldürücü, Ahır Koruma)
- Alev geciktirici
- Diğer (Uzay ve hava araçları nükleer uygulamalar, askeri araçlar, nanoteknolojiler vb.)

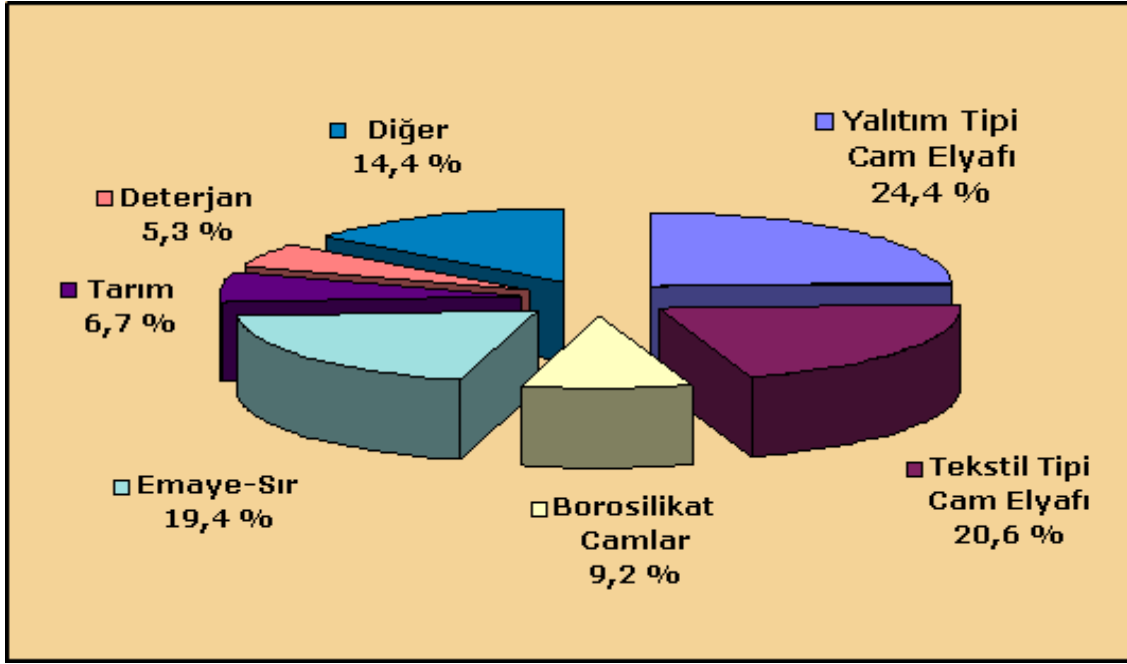
2.4.2. Kullanım Alanları

Amorf bor ve kristalin bor; askeri piroteknik, nükleer silahlar ve nükleer güç reaktörlerinde muhafaza bor flamanları havacılık için kompozitler, spor malzemeleri için kompozitler bor halojenleri; ilaç sanayii, katalizörleri, elektronik parçalar, bor flamanlar ve fiber optikler özel sodyum boratlar; fotoğrafçılık kimyasalları yapıştırıcılar, tekstil, finishing birleştiricileri, deterjan ve temizlik malzemeleri, yangın

geciktiriciler, gübre ve zirai araçlar fluoborik asit; kaplama çözeltileri, fluoborat tuzlar, sodyumbor hidrürleri; trimetil borat kaplama çözeltileri, fluoborat tuzlar, sodyumbor hidrürleri sodyum bor hidrürler özel kimyasal saflaştırma, kağıt hamuru beyazlatma, metal yüzeylerin temizlenmesi bor esterleri polimerizasyon reaksiyonları için katalizör, polimer stabilizatörleri, yangın geciktiriciler kalsiyum bor cevheri(kolemanit); tekstil cam elyafı bor alakınları curuf yapıcı nükleer atık muhafazası sodyum bor cevherleri(uleksit ve probertit); yalıtım cam elyafı borosilikat camborik asit antiseptikler, bor alakınları nükleer, yangın geciktirici, naylon, fotoğrafçı, tekstil, gübre, katalizör, cam, cam elyafı emaye, sırsuz boraks; cam, cam elyafı emaye, sı, gübre, metalurjik curuf yapıcı emaye, sı, yangın geciktirici sodyum perborat; deterjan ve beyazlatıcı tekstil sodyum metaborat; yapıştırıcı deterjan, zirai ilaçlama, fotoğrafçı, tekstil sodyum pentaborat; yangın geciktirici, gübre alanlarında kullanılır.(çizelge 2.4)

Boratlar yüksek sıcaklıklarda düzgün, yapışkan, koruyucu ve temiz, çapaksız bir serbest oluşturma özelliği nedeniyle demir dökme metal sanayinde koruyucu bir curuf oluşturu ve ergitmeyi hızlandırıcı madde olarak kullanılmaktadır [8]. Bor bileşikleri, elektrolitik kaplama sanayinde, elektrolit elde edilmesinde tüketilmektedir. Borik asit nikel kaplama, fluoborik asitler ise kalay, kurşun, nikel gibi demir dökme metaller için elektrolit olarak kullanılmaktadır [8]. Bor ile yüzey sertleştirmenin diğer yüzey sertleştirme yöntemlerinden üstünlüğü; yüzey tabakasının çok sert, sürtünme katsayısının ise çok düşük olması yanısıra, asit ve bazların oluşturmaları korozyona ve yüksek sıcaklık korozyonuna direnç göstermesidir. Ayrıca borlama işleminin alaksız çeliklere uygulanabilmesi ekonomik açıdan bir üstünlük oluşturmaktadır [9]. Demir esaslı malzemelerde alakın elemanı olarak kullanıldığında borun % 0.10 in altında olması gerekir. Çünkü bu oran üzerinde bor miktarları çeliklerin yüksek sıcaklıklarda gevreklemesine, dökme demirlerde ise zararlı çatlamalara neden olur. Bor, çeliklerde % 0.007 oranına kadar sertleşme derinliğini artırır, dökme demirlerde ise % 0.005'e kadar grafitin çekirdeklenmesine ve yapıya uniform şekilde dağılmasına neden olur. Ayrıca bor, çeliklerin mekanik özelliklerini özellikle de akma sınırını oldukça yükseltir. % 0.10 in üzerinde bor miktarı çeliklerin gevreklemesine neden olmasına rağmen belirli oranda Al eklendiğinde bu gevreklenme eğilimi azalmakta ve çelikler dövülebilirlik özelliği kazanmaktadır [10].

Şekil 2.1. Bor ürünlerinin kullanım alanlarına göre dağılımı (Anonim, 2013)



Çizelge 2.4. Çekitli bor ürünlerinin kullanım alanları (Anonim, 2013)

Ürün	Kullanım Alanları
Kalsiyum Bor Cevheri (Kolemanit)	Tekstil kalite cam elyafı, bor alaşımları, metalurjik çuruf yapıcı, nükleer atık depolama
Sodyum Bor Cevherleri (Üleksit ve Probertit)	Yalıtım cam elyafı, borosilikat camlar, gübre
Tinkal	Rafine borların üretimi (deka-penta), sodyum perborat, susuz boraks, disodyum oktaborat, pentaborat, metaborat,
Borik Asit	Antiseptikler, bor alaşımları, nükleer uygulamalar, yangın geciktiriciler, naylon, fotoğrafçılık, tekstil, gübre, katalistler, cam, cam elyaf, emaye, sı, antiseptikler, kozmetik

Susuz Boraks	Gübreler, cam elyaf, cam, metalurjik curuf yapēē emaye- sār, yangēn geciktirici, kaynak-lehimcilik,
Sodyum Perborat	Deterjan ve beyazlatēđar, tekstil, dezenfektan ve bazēdik macunlarē
Disodyum Metaborat	Yapēđēē deterjanlar, zirai ilaēlama, fotoē rafcdēđk, tekstil
Sodyum Pentaborat	Yangēn geciktiriciler, gübreler
Rafine Boraks Dekahidrat	Yapēđēđar
Rafine Boraks Pentahidrat	Çimento, ilaē ve kozmetikleri, korozyon önleyici, böcek ve mantar zehirleri, elektrolitik rafinasyon, gübreler, yangēn geciktiriciler, cam, cam elyafē böcek ve bitki öldürücü, deri ve tekstil
Disodyum Oktaborat Tetrahidrat	Yangēn södürücüler, gübreler , tarēm ilaēlarēve aē aç koruyucular

2.4.3.Bor üretimi i tüketimi pazarē

Dünya bor üretimi B_2O_3 bazēnda 1.5 milyon ton olup bu üretimin % 37ō si A.B.D.ōde, %31ō i Türkiyeōde gerçeklemektedir. Bor üretimde 1970ōde 770.000 tonun altēnda olan üretim deēeri, günümüzde 1.5 milyon ton / yēđ a çēkmēđē. Bu durum büyük ölçüde Türkiyeōdeki üretim artēāndan ileri gelmektedir [11].

Türkiyeōde bor üretimi 1970ō de 122.000 ton B_2O_3 ōden, son yēlarda 475.000 ton B_2O_3 ōe ulakmēđē. A.B.D.ōnin bor üretimi ise aynēdönem için 510.000-730.000 ton B_2O_3 arasēnda deēikim göstermiētir. Bu süre içersinde Güney Amerika ülkelerinin ve Çinān üretimleri önemli ölçüde artēk göstermiē, B.D.T.(Baēāmsēz Devletler Topluluēu) ülkelerindeki üretim ise dükmüktür [11].

Dünya bor sektöründe, Türkiye ve A.B.D. bor üretiminin % 70'den fazlasını temin etmekte olup bor tüketimi pazarında gelişmiş ülkeler oluşturmaktadır. Dolayısıyla Türkiye, ihracatının büyük çoğunluğunu bu ülkelere yapmaktadır. Dünya toplam bor tüketimi B_2O_3 içeriği olarak yaklaşık 1.5 milyon ton / yıl, bor pazarının ise 1.2 milyar US\$ / yıl olduğunu tahmin edilmektedir [11].

Tüketim değeri, üretim gibi 1970'den bu yana ikiye katlanmış olup, bu değere sabit yıllık artışlarla değil daha ziyade yoğun talep dönemlerinin sonucu olarak ulaşılmıştır. Dünya bor tüketiminin büyük bir kısmı Batı Avrupa ve Kuzey Amerika'dadır. Bu iki bölge tüketimin yaklaşık % 72'sini oluşturmaktadır. Güney Amerika ve Asya / Pasifik ülkeleri sırasıyla % 12 ve % 10'unu, Doğu Avrupa ülkeleri ise kalan miktarın büyük bir kısmını tüketmektedir [11].

2.5. Çalışma ile İlgili Bor Bileşikleri

2.5.1. Bor oksit

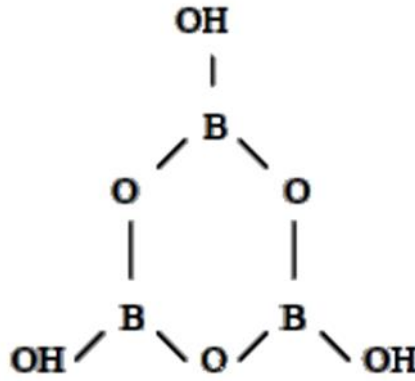
Borun ticari öneme sahip oksididir ve kimyasal formülü B_2O_3 şeklindedir. Renksiz ve camsı yapıya sahip bir oksit olup borik asitin yüksek sıcaklıklara ısıtılması ile elde edilir. Hidroskopik özelliklerinden dolayı ticari ürünün yüzeyi borik asit tabakası ile çevrilidir. Bor oksit mükemmel bir Lewis asididir. Zayıf bazlarla koordinasyona girerek dört-koordinat bağ oluşturur. 1273 K'den daha yüksek sıcaklıklarda bor oksit bir çok metal oksidi çözer ve dolayısıyla oksijen varlığında metallerle karkar son derece korozyondur [12].

2.5.2. Borik asit

Ortoborik asidi olarak da bilinmektedir ve ticari anlamda en önem arzeden bor bileşiktir. Ortoborik asit (H_3BO_3) sulu çözeltilerden beyaz renkli triklinik yapıda kristaller şeklinde kristallenir. Erime noktası 444 K olup ısıtıldığında metaborik asite (HBO_2) dönüşür. Metaborik asit üç ayrı kristal modifikasyona sahiptir. Önce 403 K

civarında ortorombik HBO_2 - III olur ve yavaş yavaş monoklinik yapıda HBO_2 -II'ye dönüşür. 433 K sıcaklığında $\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ sisteminde buhar fazı buhar ve H_3BO_3 (g) içermektedir. Borik asidin sulu çözeltileri buharlaştırma ile konsantre edilecek olursa önemli miktarda borik asit kayıpları olur. Ortoborik asidin Kristal yapısı hidrojen bağları üçgen şeklindeki $\text{B}(\text{OH})_3$ moleküllerinden oluşan düzlemsel tabakalardan oluşmaktadır. HBO_2 -III'ün temel yapısal trimerik halka şeklindedir:

Şekil 2.2 Ortoborik asidin temel yapısı



Ancak buhar fazında monomerik $\text{O}=\text{B}-\text{OH}$ bileşikleri oluşmaktadır [12].

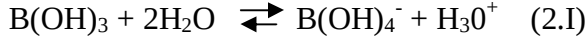
Borik asidin sudaki çözünürlüğü sıcaklıkla hızlı bir şekilde artmaktadır (Çizelge 2.5.)

Çizelge 2.5. Borik asidin sudaki çözünürlüğü

<u>Sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$)</u>	<u>$\text{gH}_3\text{BO}_3 / 100\text{g H}_2\text{O}$</u>
0	2.78
20	4.80
40	8.92
60	14.95
80	23.60
100	38.10

Organik tuzların mevcudiyeti borik asidin sudaki çözünürlüğünü arttırabilir veya azaltabilir.

Borik asidin seyreltik sulu çözeltileri monomerik disosye olmamak $B(OH)_3$ molekülleri içerir. Borik asidin asidik özellikleri proton vericiden ziyade baz alıcı özellikleri ile ilgilidir.

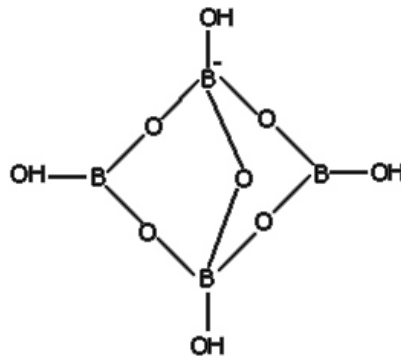


reaksiyonu için denge sabiti $5.8 \cdot 10^{-10}$ dur [12]. $B(OH)_3$ ile $B(OH)_4^-$ arasında kondenzasyon reaksiyonu sonucu poliboratlar oluşur. Bu karmaşık iyonların en önemlisi trimerik yapıdaki $B_3O_3(OH)_4^-$ bileşikleridir. Normal olarak borik asit titrasyonları $B_3(OH)_4^-$ ile kararlı klat kompleksleri oluşturan mannitol veya sorbitol ilavesi ile gerçekleştirilmektedir. Bir çok sayıda alifatik veya aromatik dioller boratlar ve borik asit için ekstraksiyon maddesi olarak kullanılmaktadır.

Borik asidin büyük bir miktarı anorganik boratların sülfürik asidin sulu çözeltileriyle reaksiyonu sonucu üretilmektedir. Çözelti soğutulursa borik asit kristallenerek ayrılmaktadır. Eğer borik asit kolemanitten üretiliyorsa mineral ince toz halinde öğütülmekte; seyreltik ana çözelti ve sülfürik asitli çözeltide yaklaşık 363 K'de hızlı bir şekilde karıştırılmaktadır. Yan ürün olan $CaSO_4$ çöktürme ve süzme ile uzaklaştırılmakta ve filtratın soğutulmasıyla borik asit kristallendirilmektedir. Borik asit kristalleri sulu çözeltilerden santrifüjlenerek ayrılmakta ve döner kurutucularda dolaylı olarak sağlanan kuru hava ile kurutulmaktadır. Akare kurutmada kaçınmak için ürün sıcaklığı 383 K sıcaklığına akamamaktadır. Teknik derecede borik asidin rekristalizasyonu ile yüksek saflıkta borik asit üretmek mümkün olmaktadır.

Poliboratların oluşumu borik asidin ve alkali boratların karışıklı çözünürlüğüne oldukça artmaktadır. Poliiyonlara kristalin borat tuzlarında da rastlamak mümkündür. Triborat ($B_3O_3(OH)_4^-$), tetraborat ($[B_4O_5(OH)_4]^{-2}$) ve pentaborat ($[B_5O_6(OH)_4]^-$) iyonları önceden belirlenen pH-bölgelerinde tanımlanmaktadır.

Şekil 2.3. Tetraborat ($[B_4O_5(OH)_4]^{-2}$)



2.5.3. Boraks

2.5.3.1. Boraks dekahidrat: ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)

Boraks, genel olarak dođ ada Tinkal ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) ve Tinkalkonit ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) ħeklinde bulunmaktadır. Tűrkiye'de boraks űretimi Tinkal'den yapılmaktadır. Yaklaşık 10 mm boyutundaki konsantre tinkal su ile birlikte reaktűre beslenir ve yaklaşık 100°C'de çűzűnme sađ lanır. Tinkal de bulunan kil kolloidal halde olduğundan, uygun bir çűktűrűcű ile çűktűrűlerek çűzeltiden ayrılır. Bu çűkelek kım olarak adlandırılmaktadır. Boraks çűzeltisi ise bir filtrepresten geçirilerek, kristalizatűre verilir. 40°C'de kristallendirilen boraks, bir santrifűje verilerek %5 nem ihtiya edecek ħekilde alınır. Daha sonra 60°C'de kurutularak depolanır.

2.5.3.2. Boraks pentahidrat: ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)

Tinkal konsantresi suda çűzűndűkten sonra kristalizasyon ađamasında sıcaklıđ 60-65 °C'de tutulmasıyla boraks pentahidrat kristalleri elde edilir.

2.5.3.3. Susuz boraks: ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$)

Ham boraks dekahidratın ve boraks pentahidratın elek űstű ile elek altından kalsinasyonu sonra da eritme fāānında eritilmesidir. Sođ utulan bu űrűn űgűtűlerek paketlenir.

2.6. REAKSİYON KİNETİKİ

Kimyasal kinetik, bir tepkimenin belli koşullarda hangi hızla ilerlediğini, tepkime hızından hangi faktörlere bağılı olduğunu, tepkimelerin hangi basamakları izlediğini ve tepkime sonucunda oluşan űrűnlerin oluđma hızlarını inceler. Kimyasal tepkimeler tek fazlı (homojen tepkime) ya da birden çok faz içeren (heterojen tepkime) ortamlarda gerçektebilir. Birden çok faz içeren katı-sıvı tepkimelerinde istenen veya istenmeyen maddelerin çűzűndűrűlerek çűzeltiye alınması işlemi, liçing olarak adlandırılır.

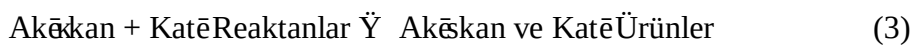
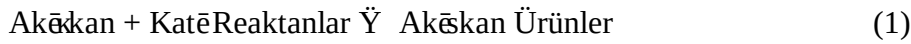
Reaksiyon sistemleri homojen ve heterojen olmak űzere iki gruba ayrılmaktadır.

1. Homojen Reaksiyonlar: Reaksiyona giren maddeler ve reaksiyon ürünlerinin tek bir fazdan oluştuğu reaksiyonlardır. Faz: katı, sıvı veya gaz olabilir. Katalitik veya katalitik olmayan reaksiyonlar şeklinde incelenir.

2. Heterojen Reaksiyonlar: Reaksiyonun oluşması için en az iki faz gerekmektedir. Fazların temas şekilleri, ara yüzey alanları, sıcaklık ve basınç, reaksiyon kabın şekli, akışkan fazın difüzyon karakteristikleri gibi reaksiyon hızını etkileyen parametreler bulunmaktadır. Katalitik olan veya olmayan reaksiyonlar şeklinde incelenir. (Eti,2009)

2.6.1. Akışkan katı reaksiyonları

Katalitik olmayan (heterojen) reaksiyonların endüstri uygulamalarında önemli bir yeri vardır. Bu tür reaksiyonlar çöktürme ve mineral liçi gibi farklı ürünlerin elde edilebildiği alanlarda kullanılmaktadır. Bu tür reaksiyonlarda akışkan bir gaz veya sıvı bir katı ile temas geçer, onunla reaksiyona girerek ürünlere dönüşür. Katı-akışkan sistemlerin; katı ürünü çevreleyen bir ürün tabakasının oluşumu, reaksiyon sırasında katının şeklinin ve hacminin değişmesi problem oluşturabilir. Bu reaksiyonlarda katı ile akışkan etkileşerek reaksiyonu meydana getirirler. Bu şekildeki reaksiyonlar aşağıda gösterildiği gibi açıklanır.



Akışkan-katı reaksiyonların analizinde, öncelikle elde edilen verilerin doğru bir şekilde yorumlanmasını sağlayan kavramsal bir model seçilmelidir. Daha sonra seçilen modele uygun olarak reaksiyon sistemindeki değişkenler arasındaki ilişkileri gösteren denklemler kurulmalıdır.

Reaksiyon gerçekleştiren katētanecikler, kabuk teskil eden veya etmeyen bir kül bēakē. Bu tanecikler büyük miktarlarda safsēzlēklar oluşturdū u zaman veya 2 ve 3 reaksiyonlarēna göre kabuk teskil eden katē bir ürün oluşturdıklarıēndan, katētanecikler boyutça değikmeden kalēlar. Kabuk teskil etmeyen bir kül oluştū unda ise boyut değ ikiye ve küçölür. Akēkan katē reaksiyonlarē çok çekitlidir ve büyük bir endüstriyel öneme sahiptir. Katē maddenin reaksiyon esnasēnda boyutça önemli bir değ ikiye göstermemesinin sebebi; metal süflürlerin metal oksitler vermek üzere oksitlenmesi, indirgen atmosferde indirgenme ile oksitlerinden metallerin elde edilmesi, kalsiyum karbürün kalsiyum siyanata nitrojenasyonu, koruyucu bir yüzey oluşturmak üzere metallerin kaplanmasē şeklinde sēalanabilir. Katēboyutunun değ ikme gösterdiği akēkan tanecik reaksiyonlarēn en çok bilinenleri, kömür briketleri, tahta gibi düük kül muhteviyatlēkarbonlu maddelerin reaksiyonlarēdē. Bu reaksiyonlar neticesinde ēē elde edilir. Akēkan katē reaksiyonlarēn hēz ifadesini türetmek için iki model bulunmaktadır. Bunlarē biri ilerleyen dönüküm modeli, diēeri ise reaksiyona girmemik çekirdek modelidir.

2.6.1.1. İlerleyen dönüküm modeli

Bu modelde reaktantēn partiküle girdiē i ve daima partikölün her tarafē ile reaksiyon verdiği ayrıca reaksiyonun tanecik içerisinde farklı noktalarda muhtemelen farklı hēzlarda meydana geldiēi kabul edilmektedir.

2.6.1.2. Reaksiyona girmemik çekirdek modeli

Bu modele göre reaksiyonun önce katē parçacē ēn dēk kabū unda olduē u ve reaksiyon bölgesi katēnē içine doē ru ilerledikçe, tamamen ürüne dönükēn maddde ve inert bir katē kēsmēn kaldē ē Kabul edilir. Bu katē kēsmā ñkülö denir. Bu nedenle taneciē in merkezinde reaksiyon süresince her hangi bir zamanda küçölēn reaksiyona girmemik bir çekirdeē in kaldē ē Kabul edilir (Aktay,2008).

2.6.1.3. Sabit boyutlu küresel tanecikler için reaksiyona girmemis çekirdek modeli

Bu model için akākan ile katē arasānda gerekleken reaksiyonlarān meydana gelme akamalarē bek kademeli olarak belirlenmiŕtir(Eti,2009). Bunlar;

1. Akēkan reaktantān, akēkan ana kütlesinden kül filminin yüzeyine gelinceye kadar,akēkan filminden difüzyonu.
2. Kül filmi yüzeyine gelen akēkanān, bu reaksiyon yüzeyinde katē ile reaksiyonagirmesi.
3. Çekirdek yüzeyine gelen akēkanān, bu reaksiyon yüzeyinde katē ile reaksiyonagirmesi.
4. Reaksiyon yüzeyinde meydana gelen gaz ve sēvē ürünlerin, kül filminden geerekakēkan filmine difüzyonu.
5. Akēkan filmine gelen bu ürünlerin akēkan kütlesine geri dōnebilmesi için akēkanfilminden akēkan ana kütlesine difüzyonu.

Bu kademelerin hepsi sistemlerde bulunmaz. Gaz ürünleri oluşmaz veya reaksiyon tersinmez ise 4. ve 5. basamaklar reaksiyon direncine doğrudan katkıda bulunmazlar. Bu kademelerin her biri reaksiyonun hēzē üzerine bir direnç etkisini göstermekte ve bu dirençler bir basamaktan diğesine genellikle farklılāklar göstermektedirler. Böyle hallerden yüksek direnci gösteren kademe hēzē kontrol edici kademe olur. Genel olarak, boyutu sabit kalan tanecikler için reaksiyon hēzānān sadece bir dirençle kontrol edildiğ i kabul edilir.

Model seçiminde esas olan, kademelerin reaksiyon üzerine gösterdikleri direnç etkisinin belirlenmesidir. Genel olarak gerek sabit boyutlu paracāklar için gerekse küçülen tanecikler için reaksiyonun bir dirençle kontrol edildiğ i Kabul edilir. En yüksek direnci gösteren kademe reaksiyon hēzānē kontrol eden kademedir. Bu kademelerden faydalanarak sistemin akākan filminde difüzyon kontrollü, kül filminde difüzyon kontrollü veya kimyasal kontrollü olduğu belirlenebilir (Tunç,1994).

Bu modelde 3 tip kontrol mümkündür.

1. Akākan filminden difüzyon kontrollü: Eđ er akākan filmi direnci kontrol ederse, bu basamak reaksiyon hēzānē kontrol eder.

2. Kül filminden difüzyon kontrollü: E $\hat{f}$ er kül filmi direnci kontrol ederse, bu basamak reaksiyon h $\hat{z}$ ānē kontrol eder.

3. Kimyasal reaksiyon kontrollü: E $\hat{f}$ er akākan do $\hat{f}$ rudan tanec $\hat{f}$ in reaksiyon yüzeyiyle temas ederse bu basamak reaksiyon h $\hat{z}$ ānē kontrol eder.

2.6.1.4. Homojen reaksiyon modeli

Bu modellerde katē reaktantēn gözenekli oldu $\hat{f}$ u ve akākanēn tanec $\hat{f}$ in içine kolayca nüfuz edebildi $\hat{f}$ i hallerde, akākan ile katēarasēndaki reaksiyonun katēfaz içinde homojen bir şekilde meydana geldi $\hat{f}$ i ve homojen reaksiyonunun h $\hat{z}$ ē kontrol etti $\hat{f}$ i d $\hat{u}$ k $\hat{u}$ n $\hat{u}$ lebilir. Böyle reaksiyonlarēn h $\hat{z}$ ē homojen reaksiyonlar için kullan $\hat{d}$ an h $\hat{z}$ denklemi ile ifade edilir.

2.6.1.5. Büz $\hat{u}$ len tanecik modeli

Bu modelde, reaksiyon ger $\hat{c}$ eklekirken tanec $\hat{f}$ in $\hat{c}$ evresinde kül tabakasē olukmaz ve tanecik zamanla küç $\hat{u}$ l $\hat{u}$ r. Bundan dolayē da kül filmi direnci olukmaz. Fakat tanecik $\hat{c}$ evresinde daima bir akākan filmi kalacaktır.

Böyle bir sistemde reaksiyonun ilerleyisi üç kademedeydane gelmektedir.

1.Akākan reaktantēn akākan filminden ge $\hat{c}$ erek katētanec $\hat{f}$ in yüzeyine difüzyonu.

2.Akākan reaktant ile katēarasēnda bir yüzey reaksiyonunun olukumu.

3.Olukān akākan $\hat{u}$ r $\hat{u}$ n $\hat{u}$ n, katēyüzeyinden tekrar akākan filminden ge $\hat{c}$ erek akākan ana k $\hat{u}$ tlesine difüzyonu.

Bu sistemde her üç kademenin direnci de h $\hat{z}$ ē kontrol edebilir. Dolayēēyla ya akākan filminden difüzyonla kontrol edilen bir sistem olacaktır, ya da kimyasal reaksiyonla kontrol edilen bir sistem olacaktır. Eger reaksiyon h $\hat{z}$ ē kimyasal reaksiyon ile kontrol edilirse, bu durumda boyutu de $\hat{f}$ ikmeyen taneciklerde kullan $\hat{d}$ an h $\hat{z}$ ifadeleri ge $\hat{c}$ erli

olacaktır. E $\hat{g}$ er reaksiyon h $\bar{e}$ ak $\bar{a}$ kan $\bar{u}$ r $\bar{u}$ ne dif $\bar{u}$ zyon ile kontrol ediliyorsa, bu takdirde tanecik y $\bar{u}$ zeyindeki filmin direnci, tanecigin boyutu ve ak $\bar{a}$ kan $\bar{e}$ n $\bar{o}$ zelliklerine ba $\hat{g}$ l $\bar{e}$ olacaktır.

2.6.2. Ak $\bar{a}$ kan-Ak $\bar{a}$ kan Reaksiyonlar $\bar{e}$

Heterojen ak $\bar{a}$ kan-ak $\bar{a}$ kan reaksiyonlar $\bar{e}$ $\bar{u}$ ç nedenden biri i $\bar{c}$ in ger $\bar{c}$ eklesterilir. Reaksiyon $\bar{u}$ r $\bar{u}$ n $\bar{u}$ arzu edilen bir madde oldugunda b $\bar{o}$ yle reaksiyonlar $\bar{c}$ oktur ve uygulamada organik sentezlerin kullan $\bar{e}$ ld $\bar{e}$ $\bar{e}$ b $\bar{u}$ t $\bar{u}$ n kimya end $\bar{u}$ strileri alanlar $\bar{e}$ nda kar $\bar{k}$ da $\bar{k}$ lar $\bar{e}$. Bir ak $\bar{a}$ kandan istenmeyen bir bile $\bar{k}$ enin giderilmesini kolayla $\bar{k}$ t $\bar{e}$ rmak i $\bar{c}$ in de ger $\bar{c}$ eklesterilebilir. $\bar{O}$ rne $\hat{g}$ in; $\bar{c}$ öz $\bar{u}$ nen bir gaz $\bar{e}$ n absorbsiyonu, suya uygun bir madde ilavesiyle art $\bar{t}$ $\bar{e}$ dirilebilir. Homojen $\bar{c}$ ok basamakl $\bar{e}$ bir reaksiyon i $\bar{c}$ in tek fazda ger $\bar{c}$ eklesterilen reaksiyona g $\bar{o}$ re daha iyi bir $\bar{u}$ r $\bar{u}$ n da $\hat{g}$ d $\bar{e}$ n $\bar{e}$ elde edilmesidir._ki ayr $\bar{e}$ fazda bulunan maddeler daha reaksiyon meydana gelmeden $\bar{o}$ nce birbiriyle temas gelmeleri gerekti $\hat{g}$ inden, hem k $\bar{u}$ tle transfer h $\bar{e}$ $\bar{e}$ hem de kimyasal h $\bar{e}$, h $\bar{e}$ ifadesine girecektir. Reaksiyon veren bile $\bar{k}$ ilerin $\bar{c}$ öz $\bar{u}$ n $\bar{u}$ rl $\bar{u}$ ğ $\bar{u}$, onlar $\bar{e}$ n fazdan faza hareketlerini s $\bar{e}$ n $\bar{a}$ lar. Bu fakt $\bar{o}$ r, $\bar{o}$ zellikle h $\bar{e}$ exitl $\bar{e}$ ğ inin $\bar{k}$ eklini etkiler. $\bar{C}$ ünkü reaksiyonun tek fazda meydana gelip gelmeyece $\hat{g}$ ini bu fakt $\bar{o}$ rler belirler. Ak $\bar{a}$ kan-ak $\bar{a}$ kan sistemlerinde paralel, ters, kar $\bar{s}$ ak ak $\bar{a}$ ve be $\bar{c}$ tipi temas ettirme $\bar{k}$ ekillerinin bir $\bar{c}$ ok m $\bar{u}$ m $\bar{u}$ k $\bar{u}$ n $\bar{k}$ ekilleri d $\bar{u}$ k $\bar{u}$ n $\bar{u}$ lebilir. Bununla birlikte bunlar $\bar{e}$ n ancak bir k $\bar{e}$ m $\bar{e}$ teknolojik alanda $\bar{o}$ nemlidir. A reaktant $\bar{e}$ n $\bar{e}$ ihtiva eden bir gaz ile B reaktant $\bar{e}$ n $\bar{e}$ ihtiva eden bir gaz faz $\bar{e}$ n bulundu $\bar{g}$ u bir sistemde A $\bar{e}$ n $\bar{e}$ s $\bar{e}$ v $\bar{e}$ faz i $\bar{c}$ inde $\bar{c}$ öz $\bar{u}$ nd $\bar{u}$ ğ $\bar{u}$ fakat B $\bar{e}$ n $\bar{e}$ gaz fazda $\bar{c}$ öz $\bar{u}$ nmedi $\hat{g}$ i kabul edilirse A $\bar{e}$ n $\bar{e}$ reaksiyondan $\bar{o}$ nce s $\bar{e}$ v $\bar{e}$ faz $\bar{e}$ n i $\bar{c}$ ine girmesi ve bu faz $\bar{e}$ n i $\bar{c}$ inde hareket ederek reaksiyonun tek bir faz i $\bar{c}$ inde meydana gelmesi gerekir. Bu sistem i $\bar{c}$ in tam h $\bar{e}$ ifadesi, reaktantlar $\bar{e}$ bir araya getiren k $\bar{u}$ tle transferi direnci ile kimyasal reaksiyon basama $\hat{g}$ $\bar{e}$ direncinin birlikte g $\bar{o}$ z $\bar{o}$ n $\bar{u}$ nde bulundurulmas $\bar{e}$ gerekir. Bu iki direncin b $\bar{u}$ y $\bar{u}$ kl $\bar{u}$ ğ birbirine g $\bar{o}$ re, b $\bar{u}$ y $\bar{u}$ k miktarda de $\hat{g}$ i $\bar{k}$ e bildi $\bar{g}$ inden ve her bir hal kendi bak $\bar{a}$ na bir analiz gerektirdi $\hat{g}$ inden burada ele al $\bar{e}$ nmas $\bar{e}$ gereken ilk husus bu kinetik rejimleri belirtmek ve verilen fiziksel durumu hangisine uygunsu onu se $\bar{c}$ emektir (Anonim,2001).

3. LİTERATÜR BİLDİRİMLERİ

Bor mineralleri ile yapılan çalışmalarda özellikle H_2SO_4 (Kononova ve Nozhko, 1981), H_3PO_4 (Imamutdinova ve Bikchurova, 1967) ve HCl (Zdanovskii ve Imamutdinova, 1963) çözeltileri ihtiva eden ortamlarda çözünme kinetiği incelenmiştir. Bu çalışmalarda asit konsantrasyonun ve sıcaklığın çözünürlük üzerine etkisi incelenmiş, diğer çalışma kartlarından bahsedilmemiştir. Belirtilen kartlarda düşük asit konsantrasyonlarında, çözünürlüğün arttığı ortaya konulmuştur. H_2SO_4 çözeltisi ortamında, kristallerin yüzeyinde $CaSO_4$ oluştuğu, H_3PO_4 ortamında muhtemelen kalsiyum, magnezyum, sodyum fosfatın oluştuğu, nispeten çözünürlüğü düşük olan bir bozunma ürününün, boratların çözünürlüğünü engellediğini, aynı zamanda çözünme hızlarının ayrıntıda bir şekilde tayin edildiğini bulunmuştur (Imamutdinova, 1967a, 1967b).

H_3PO_4 çözeltisinde uleksitin çözünürlüğü incelenmiş. Kütlece %5'lik asit çözeltisinde uleksit tanecikleri üzerinde oluşan katı bir H_3BO_3 film tabakasının mineralin çözünme hızına önemli bir etki olduğunu tespit etmişlerdir (Zdanovski ve Biktagirova, 1967). H_2SO_4 çözeltisi ortamında, kristallerin yüzeyinde $CaSO_4$ oluştuğu, H_3PO_4 ortamında muhtemelen kalsiyum, magnezyum, sodyum fosfatın oluştuğu, nispeten çözünürlüğü düşük olan bir bozunma ürününün, boratların çözünürlüğünü engellediğini, aynı zamanda çözünme hızlarının ayrıntıda bir şekilde tayin edildiğini bulunmuştur (Imamutdinova, 1967a, 1967b). Sulu SO_2 ve CO_2 çözeltilerinde uleksitin çözünürlüğü üzerine yapılan çalışmalarda, çözünme hızının CO_2 durumunda difüzyon kontrollü olduğu (Kocakerim ve ark. 1993) halbuki SO_2 çözeltilerinde ise kimyasal reaksiyon kontrollü olduğu bulunmuştur (Alkan ve Kocakerim, 1987). H_2SO_4 çözeltisinde uleksitin çözünürlüğünü inceleyen Tunç ve arkadaşları, $CaSO_4$ ve/veya $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ve H_3BO_3 ürün tabakası boyunca H_3O^+ iyonlarının difüzyonuyla kontrol edildiğini rapor etmişler (Tunç ve ark., 2001). Yapılan iki ayrı çalışmada, kolemanit ve uleksitin kükürt dioksit ile doyurulmuş suda çözünme kinetikleri incelenmiştir. Kolemanitin çözünme hızı üzerine partikül büyüklüğü, sıcaklık ve karıştırma hızının etkileri tayin edilmiştir. Uleksitte ise kolemanitten farklı olarak gaz akışı hızının etkisine bakılmaktadır. Her iki mineralde de partikül büyüklüğünün küçülmesi ve sıcaklığın artmasıyla çözünme hızının arttığı fakat karıştırma hızı ve gaz akışı hızından etkilenmediğini, iki mineralde de çözünme hızının kimyasal kontrollü olduğunu

bulunmustur. (Alkan ve ark. 1985). Başka bir çalışmada H_3BO_3 çözeltisinde kolemanitin çözünme kinetiği incelenmiş olup çözünme hızının yüzey kimyasal reaksiyon kontrollü olduğu bulunmuştur (Temur ve ark. 2000). HCl çözeltisinde uleksitin çözünürlüğü üzerine yapılan çalışmada çözünmenin difüzyon kontrollü olduğu ve kütlece %1'den fazla asit çözeltisi üzerindeki konsantrasyonlarda, uleksit kristalleri üzerinde oluşan katı bir H_3BO_3 film tabakasının, mineralin çözünme hızını belirlediği bulunmuştur (Zdanovskii ve Imamutdinova, 1963). CO_2 ile doymuş uleksit ve kolemanit minerallerinin çözünürlüğü incelenmiş ve çalışmalarda söz konusu minerallerin optimum çözünme şartları belirlenmiştir (Gülensoy ve Kocakerim, 1977; 1978). Perklorik asit çözeltisinde uleksitin çözünürlüğü incelenmiş ve çözünürlüğünün HNO_3 çözeltilerinde daha hızlı olduğu tespit edilmiştir (Imamutdinova ve Vladykina, 1969). CO_2 ile doymuş amonyak çözeltisinde uleksitin çözünürlüğü incelenmiş ve çözünme kinetiğinin homojen yalancı birinci mertebe hız modeliyle ifade edilebileceği bulunmuştur (Künkül ve ark., 1997). Diğer bir çalışmada sulu CH_3COOH çözeltisinde kolemanitin çözünme kinetiği incelenmiş olup, artan sıcaklık ve azalan tanecik boyutu ile çözünme hızının arttığı ancak karıştırma hızının etkisi olmadığı gözlenmiştir (Özmetin ve ark., 1996). EDTA çözeltisinde uleksitin çözünme kinetiği incelenmiş ve çözünme hızının değişken akışkan faz konsantrasyonu ile reaksiyona girmeyen büzülen tanecik modeline göre ifade edilebileceğini belirtmişler (Alkan ve ark., 1987). Başka bir çalışmada CO_2 ile doymuş suda inosit ve indisit bor minerallerinin çözünürlüğü incelenmiş olup, her iki mineral içinde çözünürlüğün kimyasal kontrollü olduğu bulunmuştur (Alkan ve ark., 1991).

Tinkalin Fosforik asit çözeltilerinde çözünme kinetiği incelenmiş ve yüksek sıcaklıklarda fosforik asit çözeltilerinde çözünme kinetiği birinci dereceden yalancı homojen modele uyduğu tespit edilmiştir. Bu sistemin faktoriyel tasarım metodu kullanılarak yapılan optimizasyonunda elde edilen matematiksel denklem 1. mertebeden olduğu görülmüştür. (Durak, 2012).

Boraksın sülfürik asit çözeltilerinde çözünme kinetiği incelenmiş ve tane boyutu arttıkça dönüşüm hızının arttığı 0,75 M'a kadar artan asit konsantrasyonlarında çözünme hızı artmakta, bundan sonra artan asit konsantrasyonlarında ise çözünme hızı azalmakta, reaksiyon sıcaklığı arttıkça dönüşüm hızı artmakta, karıştırma hızı

arttıkça dönüküm hēē fazla deġ ikmemekle beraber kēşmen artmakta, katē/sēvē oranē küçüldükçe dönüküm hēānē arttġ ēgözlemlenmē ve rapor edilmiştir (Tērak,2007).

Yapılan araştırmalar neticesinde boraksın formik asit çözeltisinde çözünme kinetiġ ine rastlanmamıştır. Bu amaçla sunulan çalışmada, boraksın formik asit çözeltisinde çözünme kinetiġ i incelenmiştir. Çalışmada partikül boyutu, reaksiyon sıcaklığı ē asit konsantrasyonu, katē/sēvē oranē ve karıştırma hēānē çözünme hēē üzerindeki etkileri incelenmiştir. Çalışmanın amacı boraksın formik asit ile olan reaksiyonunu, bu reaksiyonun kinetiġ ini ve hē kontrol mekanizmasını incelemek ayrıca ana ürün olarak oluşan borik asit ile birlikte yan ürün olarak sodyum formiyatē da elde etmektir.

4. MATERYAL ve METOD

4.1. Materyallerin Temini

DeneySEL çalışmalarda kullanılan boraks minerali, Eskişehir-Kāka bölgesindeki ocaklardan temin edildi. Mineral görünür safsızlıklardan temizlendikten sonra bir kēē ile kēēdē ve tanecikler küresel olacak şekilde öġ ütüldü ve daha sonra ASTM standart elekleri kullanılarak tane boyutları elde edildi: -10+20, -20+30, -30+40, -40+50, -50+60 mik. Numunenin kimyasal analizi Çizelge 4.1 'de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Boraks cevherinin kimyasal analizi

<u>Bileşen</u>	<u>% Bileşimi</u>
B ₂ O ₃	34,73
Na ₂ O	16,10
H ₂ O	47,10
Diğerleri	2,07

4.2. Çözünme İklemlerinde Kullanılan Parametreler

Çözünme iklemlerinde kullanılan parametreler ve değerleri çizelge 4.2'de verildiği gibidir. Bu parametreler 5-30 dakika arasında değişen reaksiyon sürelerinde yapılan deneylerle incelenmiştir.

Çizelge 4.2. Deneylerde kullanılan parametreler ve aralıkları

<u>Parametreler</u>	<u>Değerleri</u>
Tanecik Boyutu (mek)	-10+20, -20+30*, -30+40, -40+50, -50+60
Asit Konsantrasyonu (mol/L)	0.5, 1*, 1.5, 2
Katı/Sıvı Oranı (g/ml)	1*, 2, 4
Karıştırma Hızı (devir/dakika)	500*, 650, 800
Reaksiyon Sıcaklığı (°C)	20*, 30, 40, 50, 60

*: Diğer parametreler kullanıldığında zaman sabit tutulan değerlerdir.

4.3. Çözünme İklemlerinin Yapıldığı Düzenek

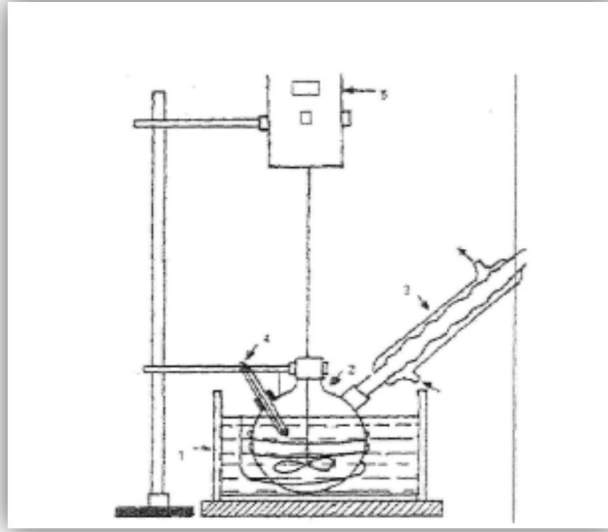
Çözünme iklemleri atmosfer basıncında ve 250 ml'lik dibi yuvarlak bir balonda yapılmıştır. Karıştırma iklemlerinde mekanik karıştırıcı kullanılmak ve deneylerin yapıldığı ortamın reaksiyon sıcaklığına sabit tutulması gerektiği için sabit sıcaklık sirkülatörü kullanılmıştır. Kullanılan deney düzeneği şekil 4.1'deki gibidir.

4.4. Çözünme İklemlerinin Yapılışı

Çözünme iklemlerinde her defasında bilinen konsantrasyonlarda reaksiyon kabına 100 ml HCOOH çözeltisi konulmuştur. Reaksiyon kabı ve muhtevase reaksiyon sıcaklığına getirildikten sonra belirli oranlarda katı boraks formik asit çözeltisine eklenmiştir; istenilen süre boyunca kap muhtevase sabit bir hızda karıştırılmaktadır.

Belirlenen süre sonunda karıştırma işlemi durdurulmuş reaksiyon kabı muhtevassından bir kâşım alınarak G4 cam kroze ile vakum altında birkaç saniye içerisinde süzme işlemi yapılmıştır.

Sekil 4.1. Çözünme işlemlerinde kullanılan deney düzeni.



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

4.5. Reaksiyon Süresi Sonunda Elde Edilen Çözeltilerin Analizi

Reaksiyon sonunda elde edilen karışım süzülmüştür. Süzüntü saf su ile belirli bir hacime kadar seyreltilmiştir. Seyreltilen karışımından belli oranda numune alınarak B_2O_3 tayini yapılmıştır. Mineralden çözeltiye geçen bor miktarı potansiyometrik metod ile tayin edilmiştir.

4.6. B₂O₃ Tayini

Boratlar asit çözeltilerinde çözündüklerinde, boratın yapısındaki B₂O₃ çözelti ortamında ortoborik asit adı verilen H₃BO₃ halinde bulunmaktadır. Borik asit, suluçözeltilerinde zayıf asidik özellik gösterdiği için, bir baz çözeltisi ile doğrudan titrasyonu yapılamamaktadır. Bu nedenle titrasyon işleminden önce çözelti ortamına nötral bir polialkol olan mannitol çözeltiye ilave edilerek borik asit tek değerlikli kuvvetli bir asit haline getirilir. Ortama mannitol ilave edildiğinde borik asit ile aşağıdaki reaksiyonu verir.



(3.1) reaksiyonunda görüldüğü gibi borik asit kuvvetli bir asit halini almaktadır. Artık borik asit, kuvvetli bir baz olan NaOH ile doğrudan titrasyon yapılabilmektedir. Titrasyon reaksiyonu (3.2)'deki gibidir.



Borik asit tayini için belirli miktarda çözelti alınıp çözeltinin pH'se pH-metre kullanılarak 8.20'ye ayarlanmak ve mannitol ilave edilmik, daha sonra pH tekrar 8.20 oluncaya kadar NaOH çözeltisi ile titre edilmiktir. Dönüküm miktarı reaksiyon sonunda çözeltiye geçen H₃BO₃ miktarından B₂O₃ miktarına geçilerek bulunmuştur. Borik asit, volumetrik olarak potansiyometrik bir yöntemle tayin edilmiktir. Eğer gram sayıların etkiliğinden mineralin B₂O₃' e göre dönüküm kesri aşağıdaki formülden hesaplandık

$$X_{\text{B}_2\text{O}_3} = \frac{\text{Çözeltiye geçen B}_2\text{O}_3 \text{ miktarı}}{\text{Numunedeki toplam B}_2\text{O}_3 \text{ miktarı}}$$

5. BULGULAR

Boraks cevherinin formik asit çözeltisindeki çözünme kinetiği üzerine tane boyutunun, sülfürik asit konsantrasyonunun, katı/sıvı oranının, karıştırma hızı ve reaksiyon sıcaklığı gibi etkileri incelenmiştir. Denemelerde tane boyutu B_2O_3 -20 +30 mes, reaksiyon sıcaklığı $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, formik asit konsantrasyonu 1 M, katı/sıvı oranı 1/100g/ml, karıştırma hızı 500 devir/dakika değerleri, parametrelere bağlı olarak sabit tutulmuştur.

Çizelge 5.1. Elek numaraları ve ortalama tanecik çapları

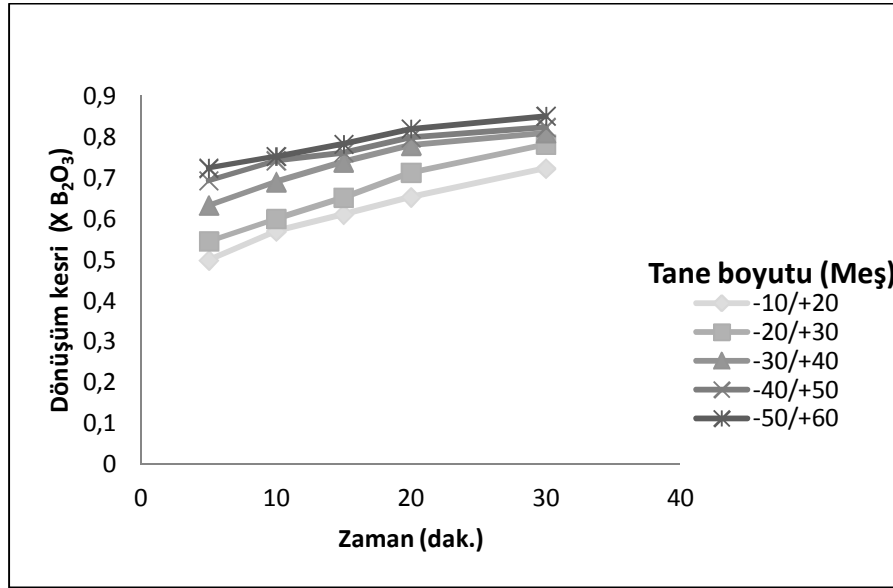
<u>Tane Boyutu</u> <u>(Mek)</u>	<u>Tane Boyutu</u> <u>(μm)</u>	<u>Ortalama Tanecik Çapı</u> <u>(μm)</u>
-10+20	-1500+1000	1250
-20+30	-100+600	800
-30+50	-600+425	512,25
-40+50	-425+300	362,50
-50+60	-300+250	275

5.1. Tane Boyutunun Değiştirilmesi

Boraksın dönüşüm hızı üzerine tanecik boyutunun etkisi; -10+20, -20+30, -30+40, -40+50, -50+60 mek'lik fraksiyonlar kullanılarak incelendi. Denemelerde formik asit konsantrasyonu 1 M, reaksiyon sıcaklığı $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, katı/sıvı oranı 1/100 g/ml, karıştırma hızı 500 devir/dak.'da sabit tutulmuştur. Deneylerden elde edilen sonuçlar Çizelge 5.2'de verilmiş olup bu değerler Şekil 5.1.1. 'de grafik edilmiştir. Çizelge ve grafikten görüldüğü gibi tane boyutu küçüldükçe dönüşüm hızı artmaktadır.

Çizelge 5.2. Dönüküm hēēüzlerine tane boyutunun etkisi.

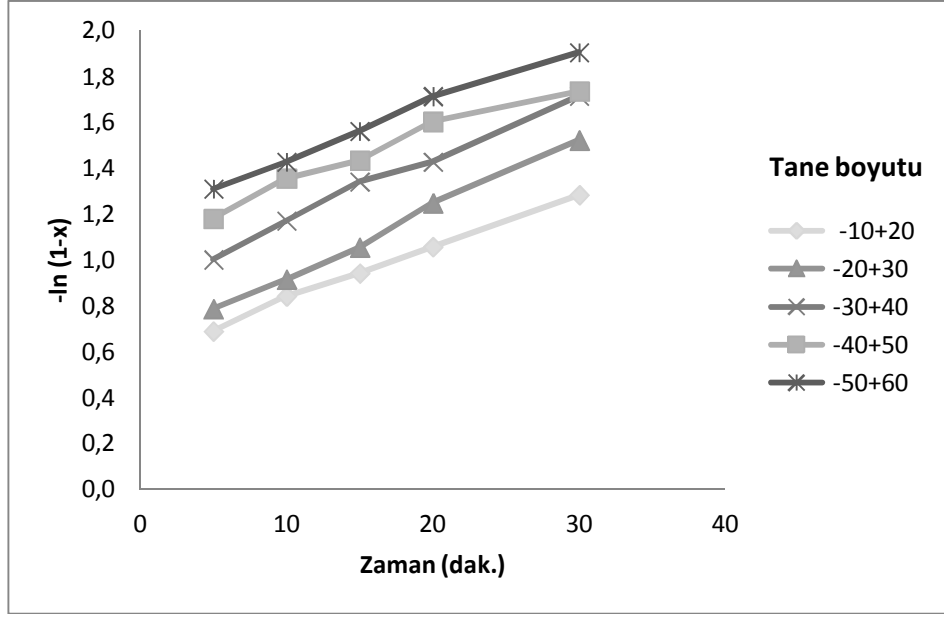
Süre (dak.)	-10/+20 (Meş) ($X_{B_2O_3}$)	-20/+30 (Meş) ($X_{B_2O_3}$)	-30/+40 (Meş) ($X_{B_2O_3}$)	-40/+50 (Meş) ($X_{B_2O_3}$)	50/+60 (Meş) ($X_{B_2O_3}$)
5	0,4984	0,5447	0,6927	0,6927	0,7236
10	0,5695	0,5998	0,6901	0,7422	0,7525
15	0,6105	0,6518	0,7385	0,7615	0,7824
20	0,6527	0,7130	0,7600	0,7987	0,8197
30	0,7229	0,7817	0,8203	0,8235	0,8510



Sekil 5.1.1. Dönüküm hēēüzlerine tane boyutunun etkisi.

Çizelge 5.3.Çekitli tane boyutlarında elde edilen $\ln(1-X)$ değerlerinin zamanla değişimi.

Tane B. (mek)	$X_{B_2O_3}$	Süre (dak.)	$\ln(1-X)$	r	k	R^2
-10+20	0,4984	5	0,6899	0,9982	0,0233	0,9964
	0,5695	10	0,8429			
	0,6105	15	0,9429			
	0,6527	20	1,0575			
	0,7229	30	1,2835			
-20+30	0,5447	5	0,7869	0,9982	0,0300	0,9965
	0,5998	10	0,9158			
	0,6518	15	1,0549			
	0,7130	20	1,2483			
	0,7817	30	1,5217			
-30+40	0,6927	5	1,0018	0,9960	0,0279	0,9920
	0,6901	10	1,1711			
	0,7385	15	1,3415			
	0,7600	20	1,4271			
	0,8203	30	1,7148			
-40+50	0,6927	5	1,2379	0,9900	0,0202	0,9801
	0,7422	10	1,3556			
	0,7615	15	1,4697			
	0,7987	20	1,6028			
	0,8235	30	1,7345			
-50+60	0,7236	5	1,3093	0,9963	0,0243	0,9927
	0,7525	10	1,4271			
	0,7824	15	1,5606			
	0,8197	20	1,7131			
	0,8510	30	1,9038			



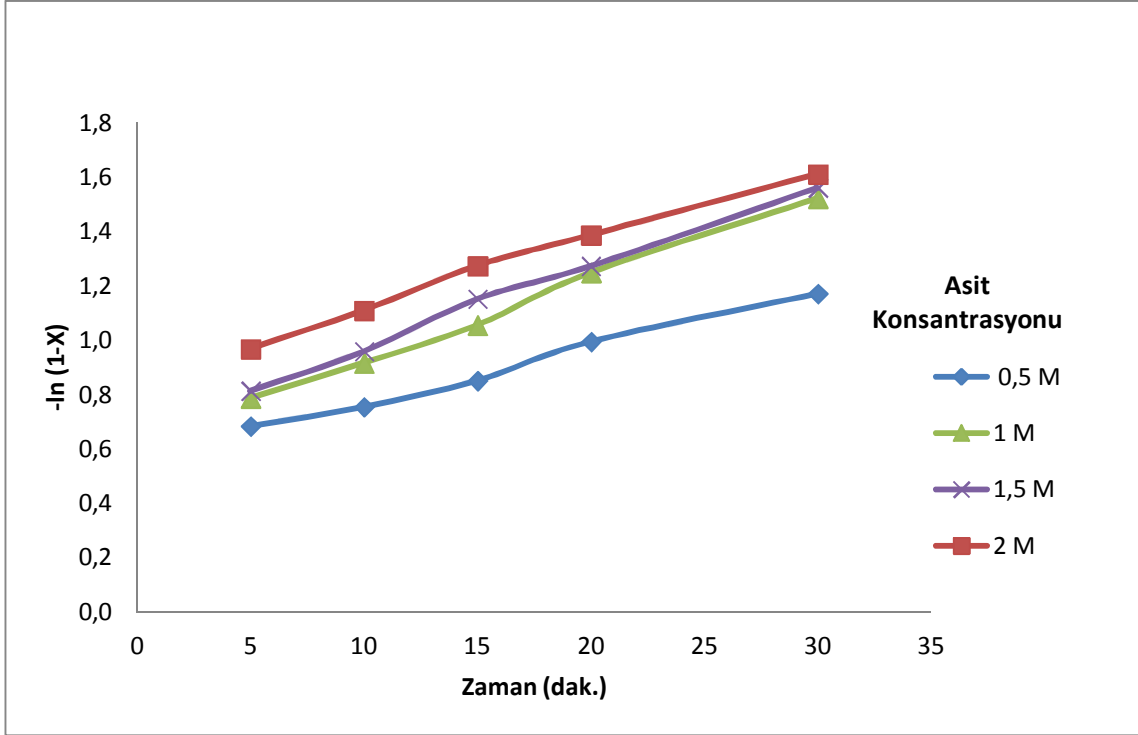
Şekil 5.1.2. Çekitli tane boyutlarında elde edilen $-\ln(1-X)$ değerlerinin zamanla değişimi.

5.2. Formik Asit Konsantrasyonunun Değerlendirilmesi

Formik asit konsantrasyonu ; 0.50, 1.00, 1.50, 2.00 M'lık alınarak çözünürlük üzerine asit konsantrasyonunun etkisi incelenmiştir. Denemelerde boraks örneğinin -20+30 mik'lik fraksiyonu kullanılmak, reaksiyon sıcaklığı 20 °C, katı/sıvı oranı 1/100 g/ml, karıştırma hızı 500 devir/dakika değerlerinde sabit tutulmuştur. Deneylerden elde edilen sonuçlar çizelge 5.4' de verilmiş olup bu değerler Şekil 5.2.1.' de grafik edilmiştir. Çizelge ve grafikten görüldüğü gibi artan asit konsantrasyonlarıyla çözünme hızında artmaktadır.

Çizelge 5.5.Çekitli asit konsantrasyonlarında elde edilen $\ln(1-X)$ değ erlerinin zamanla değ ikimi.

Asit kons.	X_{B2O3}	Süre (dak.)	$-\ln(1-X)$	r	k	R^2
0,5 M	0,4951	5	0,6834	0,9955	0,0202	0,9911
	0,5297	10	0,7543			
	0,5729	15	0,8508			
	0,6300	20	0,9943			
	0,6900	30	1,1712			
1 M	0,5447	5	0,7869	0,9982	0,0300	0,9965
	0,5998	10	0,9158			
	0,6518	15	1,0549			
	0,7130	20	1,2483			
	0,7817	30	1,5217			
1,5 M	0,5567	5	0,8134	0,9981	0,0300	0,9963
	0,6168	10	0,9591			
	0,6838	15	1,1515			
	0,7200	20	1,2730			
	0,7900	30	1,5607			
2 M	0,6200	5	0,9676	0,9963	0,0258	0,9927
	0,6700	10	1,1087			
	0,7200	15	1,2730			
	0,7500	20	1,3863			
	0,8003	30	1,6108			



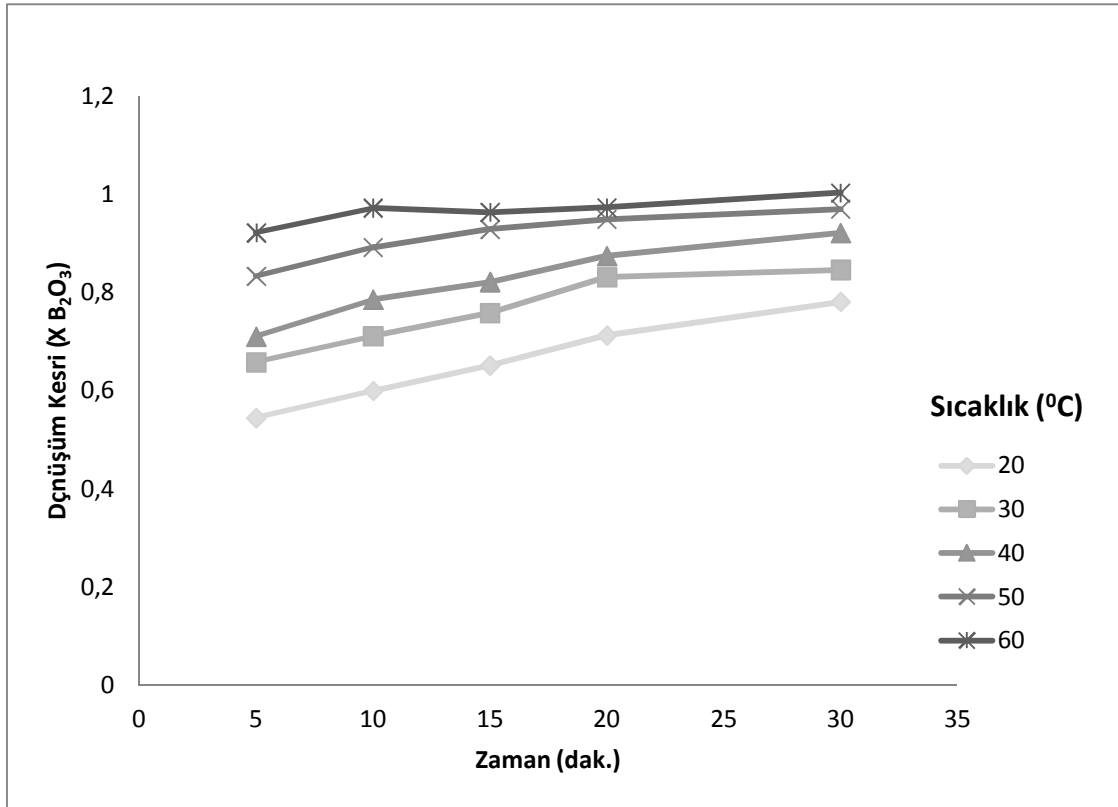
Sekil 5.2.2. Çekitli formik asit konsantrasyonlarēyla elde edilen $-\ln(1-X)$ değ erlerinin zamanla değ i ikimi.

5.3. Reaksiyon Sıcaklıē ın Deē iktirilmesi

Sıcaklıē ın reaksiyona etkisi; 20, 30, 40, 50, 60 °C'lerde al ınarak deneyler yapılmı tır. Bu denemelerde -20 +30 mek'lik fraksiyonu kullanılm ık ve kar ıtırma h ız ı 500 devir/dak.'da, formik asit konsantrasyonu 1 M'da, kat ı s ı v ı oran ı 1/100 g/ml de sabit tutulmu ktur. Elde edilen sonu ı lar Çizelge 5.6'de verilmik olup bu sonu ı lardan ıkil 5.3.1.'deki grafik elde edilmiktir. Çizelge ve grafikten gör ıld ı ı gibi reaksiyon sıcaklıē ı arttık ı a dön ık ım h ız ı da artmaktadır.

Çizelge 5.6. Dönüküm hēēüzlerine sēaklē ān etkisi

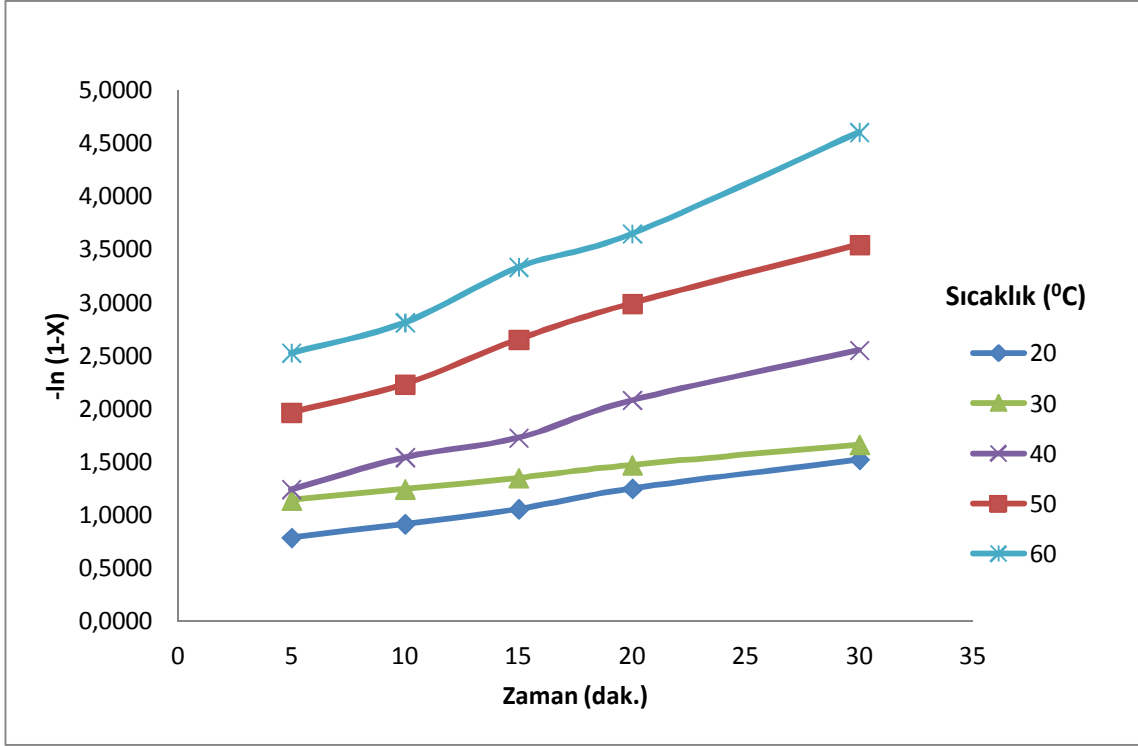
Süre (dak.)	Sēaklāk 20 °C (X _{B2O3})	Sēaklāk 30 °C (X _{B2O3})	Sēaklāk 40 °C (X _{B2O3})	Sēaklāk 50 °C (X _{B2O3})	Sēaklāk 60 °C (X _{B2O3})
5	0,5447	0,6800	0,7108	0,8600	0,9200
10	0,5998	0,7115	0,7861	0,8925	0,9400
15	0,6518	0,7400	0,8220	0,9295	0,9644
20	0,7130	0,7700	0,8751	0,9498	0,9740
30	0,7817	0,8100	0,9221	0,9712	0,9900



Sekil 5.3.1..Dönüküm hēēüzlerine sēaklē ān etkisi.

Çizelge 5.7.Çexitli sıcaklıklarda elde edilen $\ln(1-X)$ Değerlerinin zamanla değişimi

Sıcaklık (°C)	X_{B2O3}	Süre (dak.)	$-\ln(1-X)$	r	k	R^2
20	0,5447	5	0,7869	0,9982	0,0300	0,9965
	0,5998	10	0,9158			
	0,6518	15	1,0549			
	0,7130	20	1,2483			
	0,7817	30	1,5217			
30	0,6800	5	1,1394	0,9993	0,0211	0,9985
	0,7115	10	1,2430			
	0,7400	15	1,3471			
	0,7700	20	1,4697			
	0,8100	30	1,6607			
40	0,7108	5	1,2407	0,9974	0,0525	0,9949
	0,7861	10	1,5423			
	0,8220	15	1,7261			
	0,8751	20	2,0801			
	0,9221	30	2,5527			
50	0,8600	5	1,9661	0,9970	0,0647	0,9940
	0,8925	10	2,2303			
	0,9295	15	2,6515			
	0,9498	20	2,9910			
	0,9712	30	3,5457			
60	0,9200	5	2,5257	0,9968	0,0840	0,9936
	0,9400	10	2,8134			
	0,9644	15	3,3341			
	0,9740	20	3,6499			
	0,9900	30	4,6052			



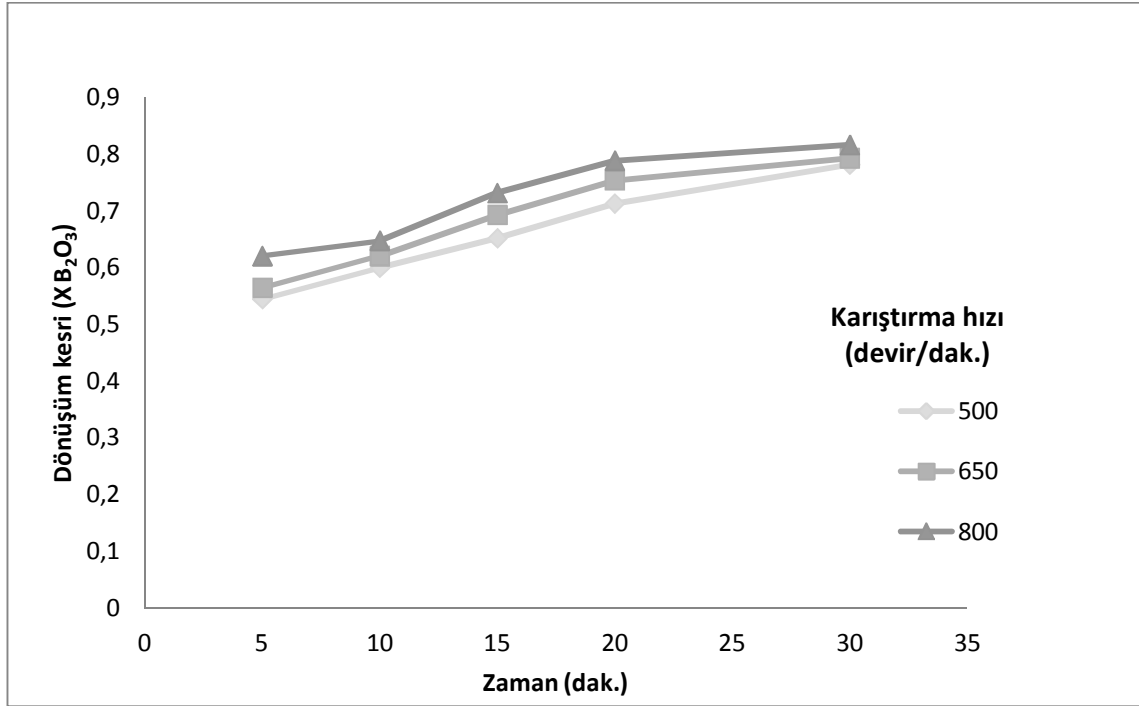
Şekil 5.3.2. Çeşitli sıcaklıklarla elde edilen $-\ln(1-X)$ değerlerinin zamanla değişimi.

5.4. Karıştırma Hızı ile Değiştirilmesi

Karıştırma hızı 500, 650, 800 devir/dakika alınarak dönüküm hızına karıştırma hızının etkisi incelenmiştir. Denemelerde tane boyutu -20 +30 mes, reaksiyon sıcaklığı 20°C, formik asit konsantrasyonu 1 M ve katı-sıvı oranı 1/100 g/ml olarak sabit tutulmuştur. Yapılan deneyler neticesinde elde edilen sonuçlar Çizelge 5.8' te verilmiş olup bu değerlerden Şekil 5.4.1' deki grafik elde edilmiştir. Çizelge ve grafikten görüldüğü gibi reaksiyonun karıştırma hızı arttıkça dönüküm hızı da artmaktadır.

Çizelge 5.8. Dönüküm hēēüzlerine karēēırma hēēānē etkisi

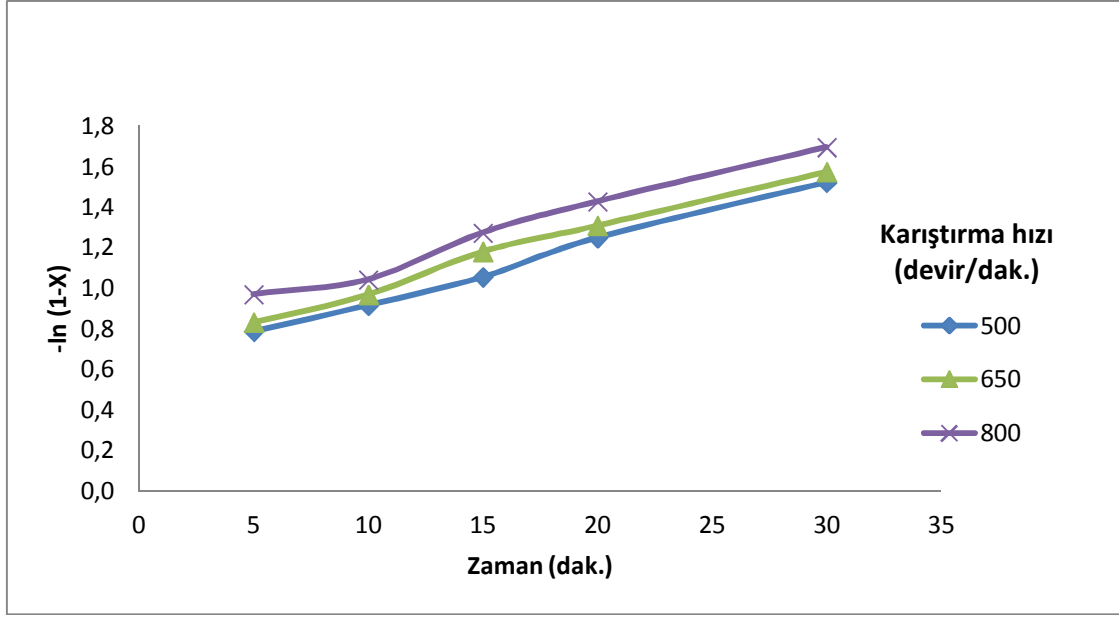
Süre (dak.)	500 devir/dak. ($X_{B_2O_3}$)	650 devir/dak. ($X_{B_2O_3}$)	800 devir/dak. ($X_{B_2O_3}$)
5	0,5447	0,5648	0,6204
10	0,5998	0,6204	0,6474
15	0,6518	0,6929	0,7314
20	0,7130	0,7300	0,7884
30	0,7817	0,7927	0,8164



Şekil 5.4.1.Dönüküm hēēüzlerine karēēırma hēēānē etkisi.

Çizelge 5.9.Çekitli karāıāma hēzlarēnda elde edilen $\ln(1-X)$ deĝerlerinin zamanla deĝ ikimi

K.H Devir/dak.	X_{B2O3}	Süre (dak.)	$-\ln(1-X)$	r	k	R^2
500	0,5447	5	0,7869	0,9982	0,0300	0,9965
	0,5998	10	0,9158			
	0,6518	15	1,0549			
	0,7130	20	1,2483			
	0,7817	30	1,5217			
650	0,5648	5	0,8319	0,9834	0,0311	0,9918
	0,6204	10	0,9688			
	0,6929	15	1,1807			
	0,7300	20	1,3093			
	0,7927	30	1,5737			
800	0,6204	5	0,9688	0,9688	0,0317	0,9948
	0,6474	10	1,0424			
	0,7314	15	1,2730			
	0,7884	20	1,4271			
	0,8164	30	1,6948			



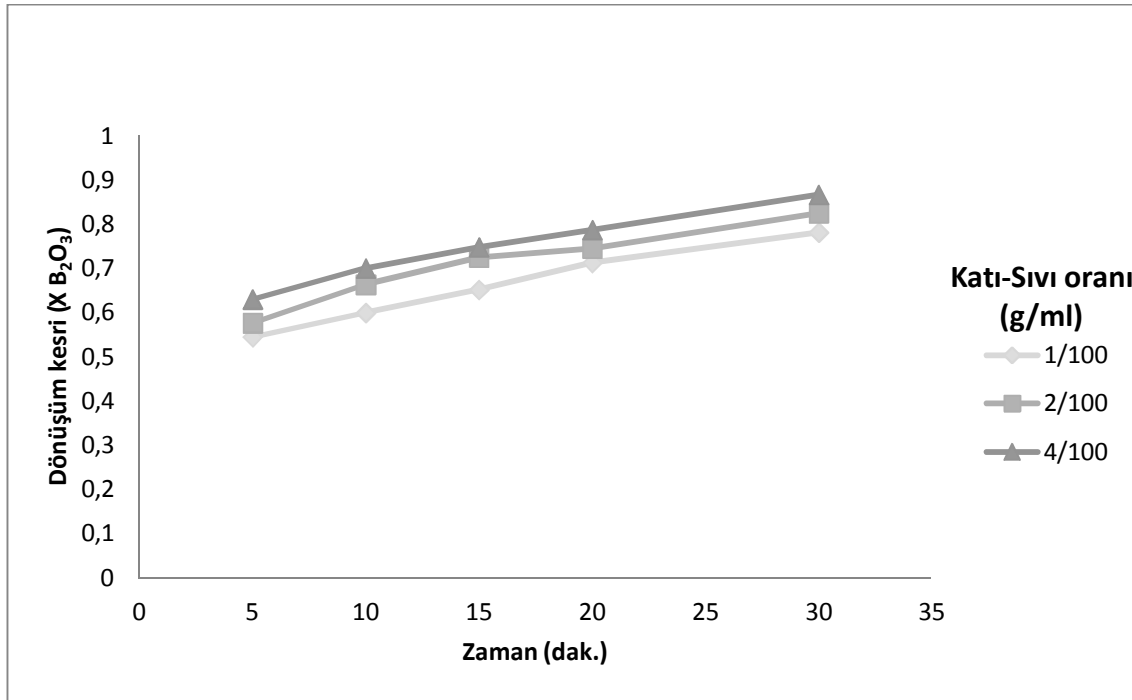
Şekil 5.4.2. Çekitli karıştırma hızlarıyla elde edilen $-\ln(1-X)$ değerlerinin zamanla değişimi.

5.5. Katı/Sıvı Oranının Değiştirilmesi

Katı/sıvı oranı 1/100, 2/100 ve 4/100 g/ml oranlarında alınarak bu oranların reaksiyonun dönüştürme hızına etkisi incelenmiştir. Denemelerde cevherin -20 +30 °C'lik fraksiyonu kullanılmak, reaksiyon sıcaklığı 20°C, formik asit konsantrasyonu 1 M, karıştırma hızı 500 devir/dakika değerlerinde sabit tutulmuştur. Yapılan deneyler neticesinde elde edilen sonuçlar Çizelge 5.10' da verilmiş olup, bu değerlerden Şekil 5.5.1' deki grafik elde edilmiştir. Çizelge ve grafikten görüldüğü gibi katı/sıvı oranı arttıkça dönüştürme hızı da artmaktadır.

Çizelge 5.10. Dönüküm hēēüzlerine katē/sēvēoranēñ etkisi

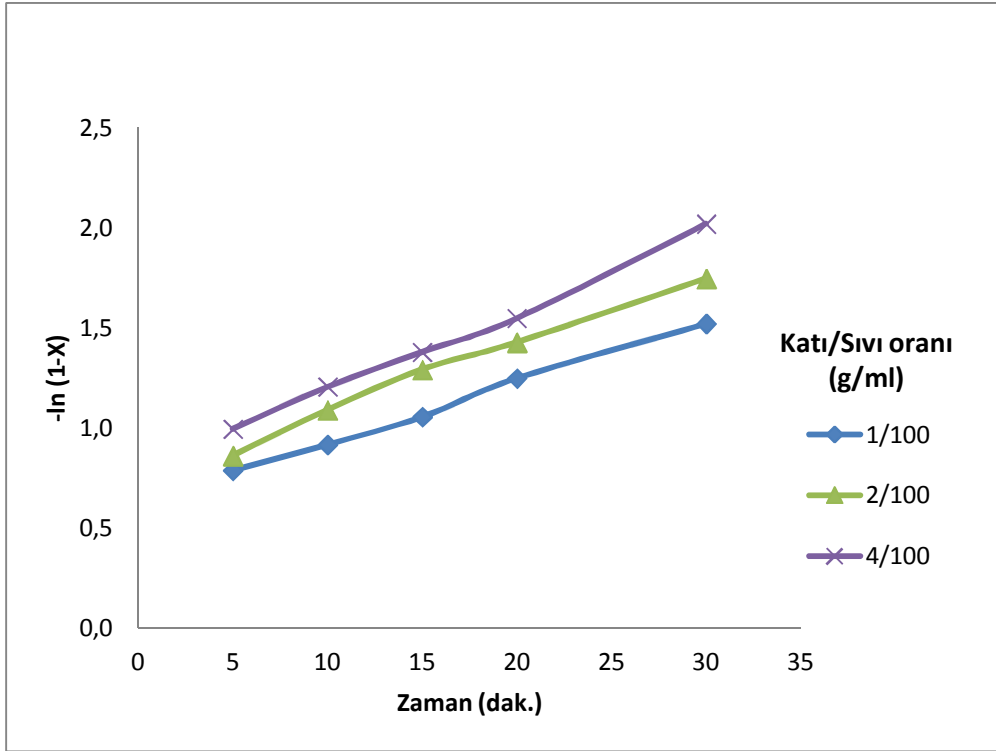
Süre (dak.)	1/100 (g/ml) ($X_{B_2O_3}$)	2/100 (g/ml) ($X_{B_2O_3}$)	4/100 (g/ml) ($X_{B_2O_3}$)
5	0,5447	0,5766	0,6303
10	0,5998	0,6635	0,7005
15	0,6518	0,7251	0,7483
20	0,7130	0,7455	0,7874
30	0,7817	0,8256	0,8675



Şekil 5.5.1. Dönüküm hēēüzlerine katē/sēvēoranēñ etkisi.

Çizelge 5.11.Çekitli katõsõvõ oranlarõnda elde edilen $-\ln(1-X)$ değerlerinin zamanla değ ikimi

K/S oranõ (g/ml)	$X_{B_2O_3}$	Süre (dak.)	$-\ln(1-X)$	r	k	R^2
1/100	0,5447	5	0,7869	0,9982	0,0300	0,9965
	0,5998	10	0,9158			
	0,6518	15	1,0549			
	0,7130	20	1,2483			
	0,7817	30	1,5217			
2/100	0,5766	5	0,8594	0,9928	0,0342	0,9856
	0,6635	10	1,0892			
	0,7251	15	1,2912			
	0,7455	20	1,3685			
	0,8256	30	1,7467			
4/100	0,6303	5	0,9950	0,9975	0,0403	0,9950
	0,7005	10	1,2058			
	0,7483	15	1,3795			
	0,7874	20	1,5482			
	0,8675	30	2,0210			

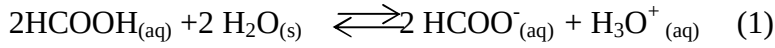


Şekil 5.5.2. Çekitli katı/sıvı oranlarıyla elde edilen $-\ln(1-X)$ değerlerinin zamanla değişimi.

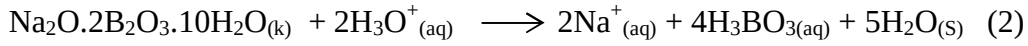
6. TARTIŞMA ve SONUÇ

6.1. Çözünme Reaksiyonları

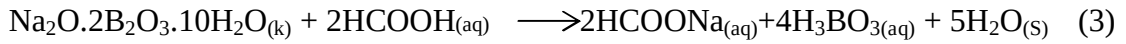
Çözünme işlemleri formik asit çözeltileri içinde yapılmaktadır. Formik asitin asitlik sabiti değeri $1.7 \cdot 10^{-4}$ olduğundan dolayı sulu ortamda zayıf asit gibi davranarak aşağıdaki denge reaksiyona iyonlaşır :



Çözelti ortamına boraks eklendiğinde aşağıdaki reaksiyon meydana gelir;



Toplam reaksiyon ise aşağıdaki gibi yazılabilir;



Yukarıdaki reaksiyon sonucunda ana ürün borik asit (H_3BO_3) yanında bir de yan ürün olarak sodyum formiyat (HCOONa) oluşmaktadır. Sodyum Formiyat, pek çok alanda kullanılabilen önemli bir kimyasaldır. Bandırma borik asit fabrikasında boraks kullanılarak H_2SO_4 ortamında H_3BO_3 üretilmekte ve yan ürün olarak da $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (jips) oluşmaktadır. Oluşan jipsin hem ticari değeri bulunmamakta hem de atık madde problemi çözmektedir (Tunç, 1994). Buda önemli çevresel problemlere neden olmaktadır. Halbuki (3) reaksiyonuna göre oluşan HCOONa , tekstil ve deri sektörü baktı olmak üzere yapı kimyasalları ve gıda ürünlerinde de kullanılmaktadır. Ayrıca çözücü olarak kullanılan sülfürik asit formik aside göre oldukça pahalı bir değer sahiptir. Bu nedenle ticari olarak düşünüldüğünde çözücü olarak formik asit kullanılması hem hammadde açısından hem de oluşan yan ürün açısından daha uygun olduğu aşıkça görülmektedir.

6.2. Parametrelerin Değerlendirilmesi

Yapılan çalışmada boraksın formik asit çözeltilerinde çözünme hızına etki eden parametreler olarak tanecik büyüklüğü, asit konsantrasyonu, sıcaklık, katı/sıvı oranı karıştırma hızı seçilmiş olup H_3BO_3 ve $HCOONa$ eldesi araştırılmaktadır. Ayrıca boraks cevherinin formik asit çözeltisinde dönüşüm hızı üzerine tane boyutunun, formik asit konsantrasyonunun, katı/sıvı oranının, karıştırma hızının ve reaksiyon sıcaklığının etkileri incelenmiştir.

6.2.1. Tane boyutunun etkisi

Boraksın dönüşüm hızı üzerine tanecik boyutunun etkisi; -10+20, -20+30, -30+40, -40+50, -50+60 mikelik fraksiyonları kullanılarak incelendi. Denemelerde Formik asit konsantrasyonu 1 M, reaksiyon sıcaklığı 20 °C, katı/sıvı oranı 1/100 g/ml, karıştırma hızı 500 devir/dak.'da sabit tutulmuştur. Deneylerden elde edilen sonuçlar Çizelge 5.2'de verilmiş olup bu değerler şekil 5.1.1 'de grafik edilmiştir. Çizelge ve grafikten görüldüğü gibi tane boyutu küçüldükçe dönüşüm hızı da artmaktadır. Tane boyutunun küçülmesi ile birim alana düşen tanecik sayısı ve dolayısıyla yüzey alanı artmaktadır. Böylece akan reaktant ile katı taneciklerin temas yüzeyi arttığından dönüşüm hızının da yüzey alanıyla orantılı olarak artması beklenen bir sonuçtur.

6.2.2. Formik asit konsantrasyonunun etkisi

Formik asit konsantrasyonu ; 0.5, 1, 1.5, 2 M'lık alınarak çözünürlük üzerine asit konsantrasyonunun etkisi incelenmiştir. Denemelerde boraks örneğinin - 20+30 mikelik fraksiyonu kullanılarak, reaksiyon sıcaklığı 20 °C, katı/sıvı oranı 1/100 g/ml, karıştırma hızı 500 devir/dakika değerlerinde sabit tutulmuştur. Deneylerden elde edilen sonuçlar çizelge 5.2.1' de verilmiş olup bu değerler şekil 5.4' de grafik edilmiştir. Çizelge ve grafikten görüldüğü gibi artan asit konsantrasyonlarıyla çözünme hızı da artmaktadır. Bu durum artan asit konsantrasyonu ile çözelti ortamına daha fazla H_3O^+ iyonu verildiği ve bu iyonlarda daha fazla cevheri çözerek reaksiyon ortamında daha fazla boric asit oluşturduğu gerçeğine dayandırılabilir.

6.2.3. Kat̃s̃eṽe oraññn etkisi

Kat̃s̃eṽe orañ ;1/100, 2/100 ve 4/100 g/ml oranlar̃nda al̃narak bu oranlar̃n reaksiyonun d̃ñk̃m̃ h̃z̃na etkisi incelenmĩtir. Denemelerde cevherin -20 +30 mek'lik fraksiyonu kullañlm̃k, reaksiyon s̃cakl̃ğ̃ 20°C, formik asit konsantrasyonunu 1 M, kar̃t̃ma h̃z̃ 500 devir/dakika deĝ erlerinde sabit tutulmũtur. Yap̃dan deneyler neticesinde elde edilen sonu̇lar Çizelge 5.3.1'da verilmik olup, bu deĝ erlerden kekil 5.6'deki grafik elde edilmik̃tir. Çizelge ve grafikten gör̃ld̃ğ̃ ü gibi kat̃s̃eṽe oraññn artmas̃ ile d̃ñk̃m̃ h̃z̃ñn azald̃ğ̃ ü gör̃lmektedir. Kat̃s̃eṽe oraññn artmas̃ ile ortamdaki kat̃ miktar̃ artmakta ve böylece birim miktar kat̃ya d̃ken ç̃z̃c̃ miktar̃ azald̃ğ̃ ̃ndan d̃ñk̃m̃ h̃z̃ñn azalmas̃ beklenen bir sonu̇tur.

6.2.4. Kar̃t̃ma h̃z̃ñn etkisi

Kar̃t̃ma h̃z̃ 500, 650, 800 devir/dakika al̃narak d̃ñk̃m̃ h̃z̃na kar̃t̃ma h̃z̃ñn etkisi incelenmĩtir. Denemelerde tane boyutu -20 +30 mek, reaksiyon s̃cakl̃ğ̃ 20°C, formik asit konsantrasyonu 1 M ve kat̃s̃eṽe orañ 1/100 g/ml olarak sabit tutulmũtur. Yap̃dan deneyler neticesinde elde edilen sonu̇lar Çizelge 5.4.1'te verilmik olup bu deĝ erlerden kekil 5.8'deki grafik elde edilmik̃tir. Çizelge ve grafikten gör̃ld̃ğ̃ ü gibi reaksiyon kar̃t̃ma h̃z̃ artt̃k̃a d̃ñk̃m̃ h̃z̃ az da olsa artmakta, fakat diĝ er parametrelere göre fazla deĝ ikmediĝ i gör̃lmektedir.

6.2.5. Reaksiyon s̃cakl̃ğ̃ ñn etkisi

S̃cakl̃ğ̃ ñn reaksiyona etkisi; 20, 30, 40, 50, 60 °C'lerde al̃narak deneyler yap̃m̃t̃. Bu denemelerde -20 +30 mek'lik fraksiyonu kullañlm̃k ve kar̃t̃ma h̃z̃ 500 devir/dak.'da, formik asit konsantrasyonu 1 M'da, kat̃s̃eṽe orañ 1/100 g/ml de sabit tutulmũtur. Elde edilen sonu̇lar Çizelge 5.5.1'de verilmik olup bu sonu̇lardan Sekil

5.9'deki grafik elde edilmiştir. Çizelge ve grafikten görüldüğü gibi reaksiyon sıcaklığı arttıkça dönüşüm hızı da artmaktadır. Arrhenius denklemindeki;

$$k = A.e^{-E/RT}$$

hız sabitinin üstel bağımlılığından da anlaşıldığı gibi, sıcaklığın artması çözünme hızı üzerine belirgin bir şekilde önemli bir etkiye sahip olduğunu görülmektedir.

6.3. Parametrelerin Reaksiyon Hızı Üzerine Etkileri

Boraks cevherinin formik asitde çözünme kinetiği, elde edilen deneysel veriler yardımıyla incelenmiştir. Bir kat ile seviye arasındaki katalitik olmayan reaksiyon kinetiği, ilerleyen dönüşüm modeli ve reaksiyona girmemiş büzülen tanecik modeli gibi iki ideal modelin biriyle sunulabilir (Levenspiel 1999).

Mevcut proses şu üç adımdan biriyle kontrol edilebilir: Akışkan filminden difüzyon, küle (veya ürün) filminden difüzyon ve reaksiyona girmemiş çekirdek yüzeyinde meydana gelen kimyasal reaksiyon (Levenspiel 1999). Bu prosesin hangi hız denklemleri ile kontrol edildiğini bulmak için, kontrol mekanizmalarına göre reaksiyon hız denklemleri denenmiş ve ilgili regresyon katsayıları Çizelge 6.1'de verilmiştir.

Çizelge 6.1. Reaksiyon kinetiği için integre hız denklemleri ve regresyon katsayıları

Hız denklemleri	Hız Kontrol şekilleri	R ²
$kt = X$	Sabit boyutlu taneler için akışkan filminden difüzyon kontrollü	0.8507
$kt = 1 - 3(1-X)^{2/3} + 2(1-X)$	Sabit boyutlu taneler için küle (veya ürün) filminden difüzyon kontrollü	0.9555
$kt = 1 - (1-X)^{1/3}$	Kimyasal reaksiyon kontrolü	0.9451
$kt = 1 - (1-X)^{1/2}$	Büzülen küre için akışkan filminden difüzyon kontrollü, büyük taneler	0.9701
$kt = 1 - (1-X)^{2/3}$	Büzülen küre için akışkan filminden difüzyon kontrollü, küçük taneler	0.888
$kt = -\ln(1-X)$	Homojen 1. mertebe reaksiyon modeli	0.9803
$kt = X / 1-X$	Homojen 2. mertebe reaksiyon modeli	0.9451

Boraks cevheri ile formik asit arasındaki reaksiyonun kinetiği homojen ve heterojen reaksiyon modelleri kullanılarak grafiksel ve istatistiksel olarak incelenmiştir. Çizelge 6.1'de, kül (veya ürün) film difüzyonuna ait R^2 değerinin 0,9803 gibi yüksek bir değer olması Homojen 1. mertebe reaksiyon modeli ile kontrol edilebileceği tahmin edilmektedir.

6.3.1. Tane Boyutuna Bağlılık

Dönüştürme hızına etki eden -10+20, -20+30, -30+40, -40+50, -50+60 mik'lık tane boyutları ile yapılan deneylere ait sonuçlardan yararlanılarak şekil 4.2'de $\ln(1-X)$ değerleri eksenlere grafik elde edilmiştir. Şekil 5.1.1'deki doğruların eğiminden, her fonksiyon için görünür hız sabitleri (k) değerleri hesaplanmıştır. Başlangıç hızı ile tane boyutu arasındaki bağıntı,

$$k = k_1 (R_p)^a$$

R_p : Tane boyutu

$$k_1 = k_0 [CA]_0^b (K/S)^c (K.H)^d e^{-E/RT}$$

[CA] : Asit konsantrasyonu

$$k_1 = \text{sabit}$$

K/S : Katı-sıvı oranı

$$\ln k = \ln k_1 + a \ln R_p$$

KH : Karıştırma hızı

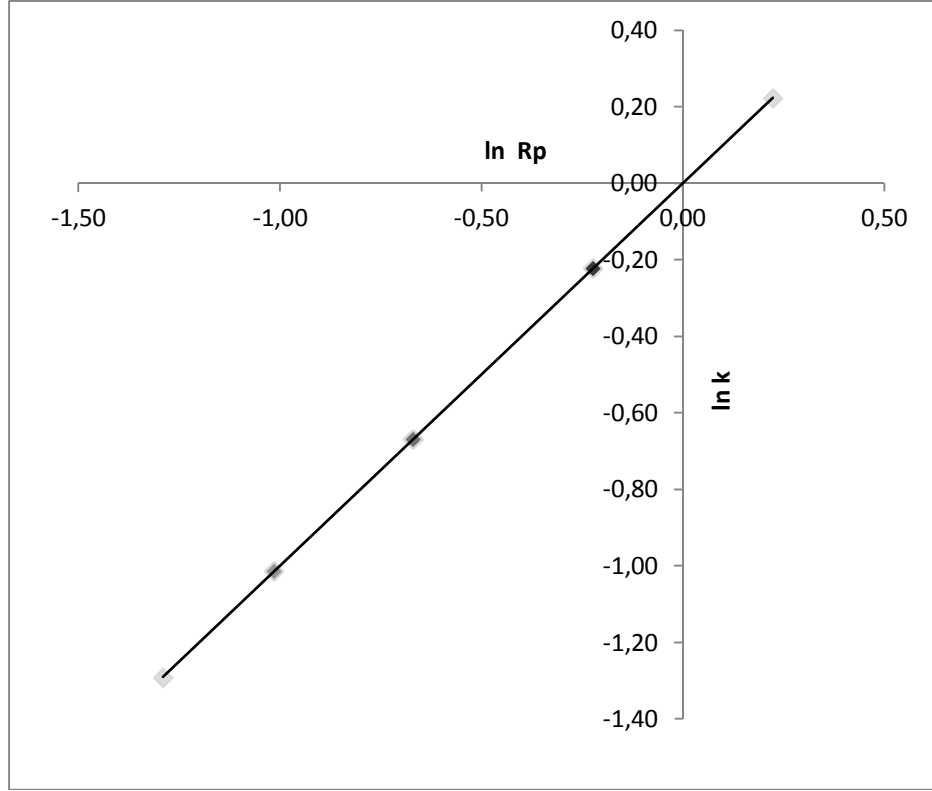
şeklinde olduğu kabul edilerek $\ln k$ değerlerine karşılık $\ln R_p$ değerleri grafik edilmik (şekil 6.1) olup elde edilen doğrunun eğiminden $a = -0.4793$ olarak bulunmuştur. Hesaplanan değerler Çizelge 6.2'de verilmektedir. Buna göre;

$$k = k_1 (R_p)^{-0.4793}$$

bağıntı yazılabilir. Buradaki k_1 sabiti, tane boyutuna bağılı değildir.

Çizelge 6.2. Tane boyutları için k, R_p , $\ln k$ değerleri

R_p	$\ln R_p$	k	$\ln k$	a
1,25	0,22	0,0233	-3,40	
0,8	-0,22	0,03	-3,51	
0,51225	-0,67	0,0279	-3,58	-0,4793
0,3625	-1,01	0,0202	-3,64	
0,275	-1,29	0,0243	-3,72	



Şekil 6.1. $\ln k$ ile $\ln R_p$ arasındaki ilişki

6.3.2. Asit Konsantrasyonuna Bağımlılık

Asit konsantrasyonunun dönüştürme hızı üzerine etkisi incelenirken 0,5 M, 1 M, 2 M, 4 M formik asit çözeltileri ile yapılan deney sonuçlarından (Çizelge 5.5) yararlanılarak $\ln(1-X)$ değerleri t ile karşılaştırılarak grafik edilmiştir (Şekil 5.2.2) ve grafikteki doğruların eğiminden her bir asit konsantrasyonu için görünür hız sabitleri (k) Çizelge 5.5'te hesaplanmıştır. Reaksiyon hız sabiti (k_1) ile asit konsantrasyonu arasında,

$$k_1 = k_2 [CA]_0^b$$

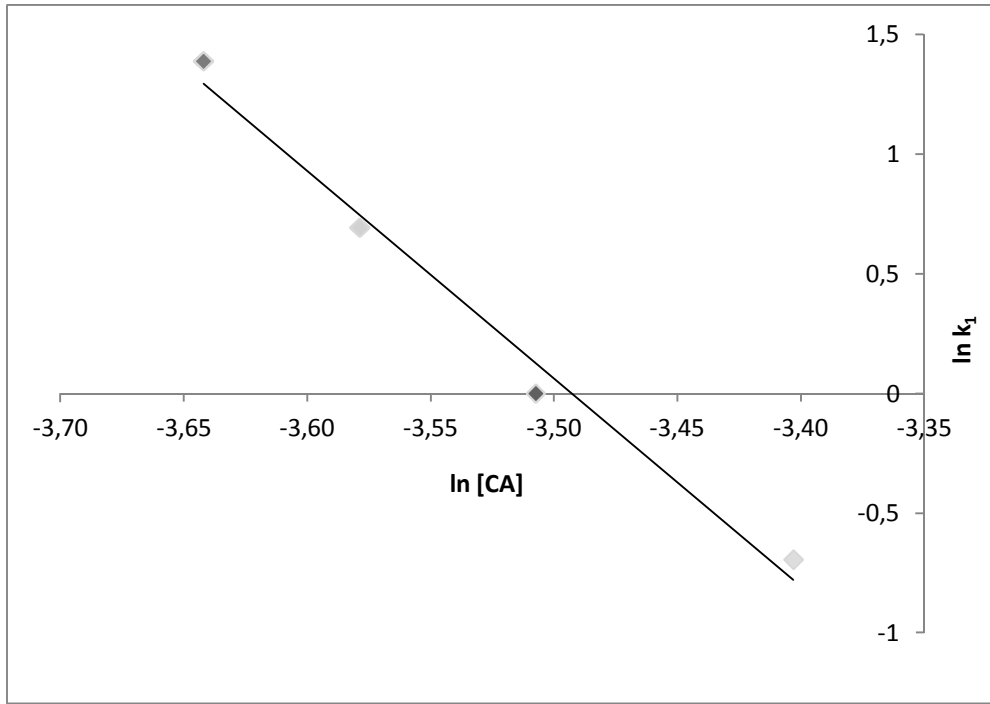
şeklinde bir ilişkinin olduğunu kabul ederek, $\ln k_1$ değerlerine karşı $\ln [CA]_0$ değerleri grafik edilmiştir (Şekil 6.3) ve elde edilen doğrunun eğiminden $b=0,4878$ olarak bulunmuştur. Buna göre,

$$k_1 = k_2 (R_p)^{-0,4793} [CA]_0^{0,4878}$$

eşitliği elde edilmiştir. Buradaki k_2 , tane boyutu ve asit konsantrasyonundan bağımsızdır.

Çizelge 6.3. Değişik Asit Konsantrasyonları için ($[CA]_0$, $\ln[CA]_0$, k ve $\ln k_1$ değerleri

asit kons.(M)	$\ln [CA]_0$	k	$k_1=k/(Rp)a$	$\ln k_1$	b
0,5	-0,69315	0,020216	0,020215955	-3,90128	
1	0	0,0300977	0,029977408	-3,50731	0,4878
2	0,693147	0,0300168	0,039968492	-3,21966	
4	1,386294	0,0258121	0,055750085	-2,88688	

Şekil 6.2. $\ln k_1$ ile $\ln[CA]_0$ arasındaki ilişkiyi gösteren grafik

6.3.3. Katı/Sıvı Oranına Bağlılık

Dönüşüm hızı değeri için , 1/100, 2/100, 4/100 g/ml'lik katı/sıvı oranları ile yapılan deneylere ait sonuçlardan (Çizelge 5.10) yararlanılarak $\ln(1-X)$ değerleri üzerine katı grafik elde edilmiştir (Şekil 5.5.2). (Şekil 5.5.2)'deki doğruların eğiminden her bir

katēsvē oranē için görünür hēz sabitleri k (Çizelge 5.11)âda hesaplanmâtâ. Reaksiyon hēz sabiti k_2 ile katēsvē oranēarasânda,

$$k_2 = k_3(K/S)^c$$

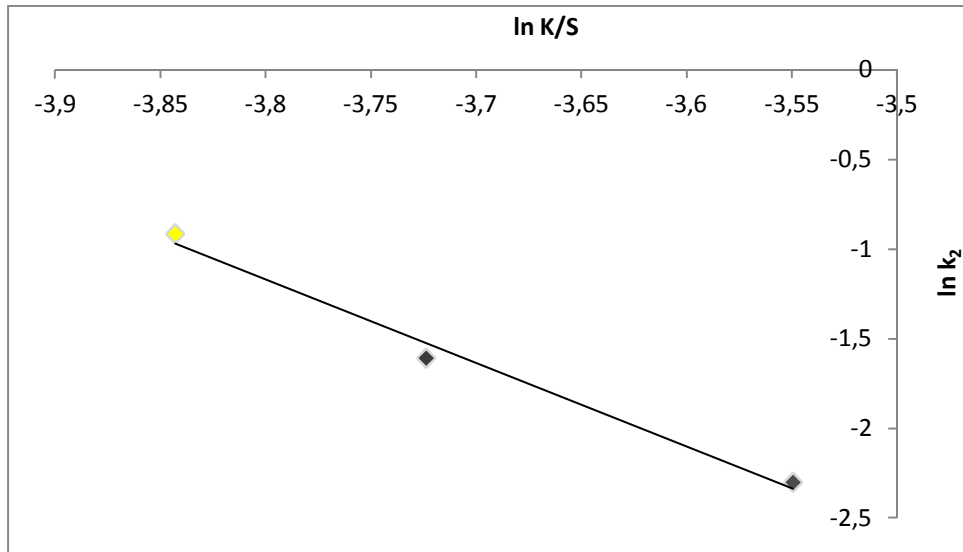
keklinde bir ilikkinin olduğ u kabul edilerek $\ln k_2$ değ erlerine karkē $\ln(K/S)$ değ erleri grafik edilmik (kekil 6.4) ve elde edilen doğ runun eđ iminden $c = -0.1811$ olarak bulunmuktur. Buna göre,

$$k_2 = k_3(Rp)^{-0,4793} [CA]_0^{0,4878} (K/S)^{-0,1811}$$

keklinde bir ekitlik elde edilir. Buradaki k_3 ; tane boyutu, asit konsantrasyonu, ve katēsvē oranēdan bağ ânsēzdâ.

Çizelge 6.4. Değ ikik KatēSvē OranlarēKçin k , k_2 , $\ln k_2$ ve $\ln(K/S)$ Değ erleri

K/S	$\ln K/S$	k	$k_2 = k/(Rp)a[CA]_0b$	$\ln k_2$	c
0,1	-2,30259	0,029977	0,028743374	-3,54935	
0,2	-1,60944	0,034281	0,025180868	-3,68167	-0,1811
0,4	-0,91629	0,040346	0,022345888	-3,80111	



kekil 6.3. $\ln k_2$ ân $\ln(K/S)$ âa karkēdeđ ikim grafiğ i

6.3.4. Karartırma Hızına Bağlılık

Dönüküm hızı de ikinin 41.8667, 62.80, 83.7333 radyan/slık karartırma hızları ile yapılan deneylere ait sonuçlardan (Çizelge 5.8) yararlanarak $\ln(1-X)$ değerleri tıye karke grafik edilmiktir (şekil 5.4.1). (şekil 5.4.1)daki doğ ruların eđ iminden herbir karartırma hızı de i için görünür hız sabitleri (k) (Çizelge 5.9)da hesaplanmıktır. Reaksiyon hız sabiti k_3 ile karartırma hızları arasında,

$$k_3 = k_4 (K.H)^d$$

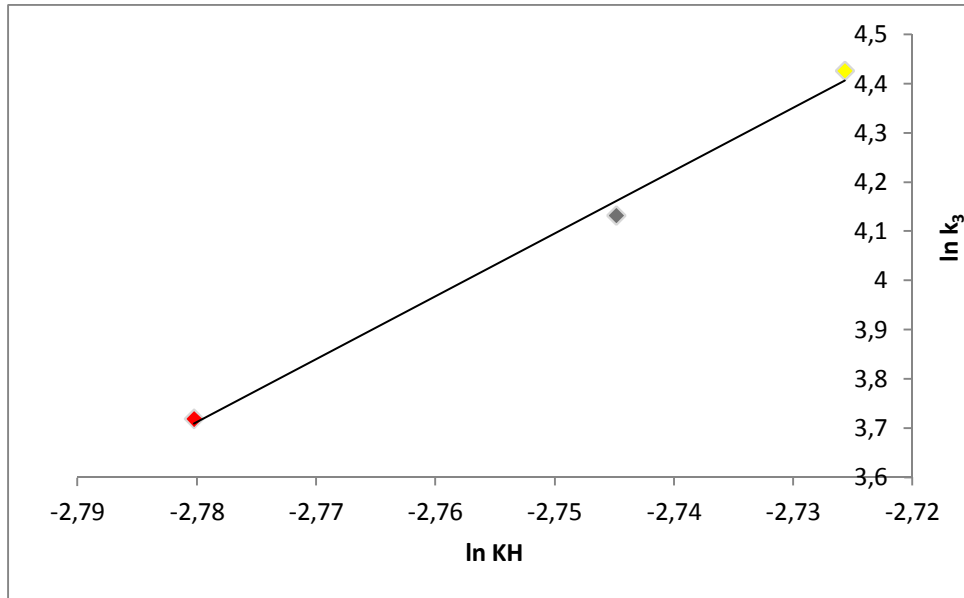
şeklinde bir ilkinin olduğ unu kabul ederek $\ln k_3$ değerlerine karke $\ln(K.H)$ değerleri grafik edilmik (şekil 6.5) ve elde edilen doğ runun eđ iminden $d=0,0755$ olarak bulunmuktur. Buna göre,

$$k_3 = k_4 (R_p)^{-0,4793} [CA]_0^{0,4878} (K/S)^{-0,1811} (K.H)^{0,0755}$$

şeklinde bir ekitlik bulunmuktur. Buradaki k_4 ; tane boyutu, asit konsantrasyonu, katı sėvė oranı ve karartırma hızından bağ ĩnsėdė.

Çizelge 6.5. Değ ik Karartırma Hızları için k, k_3 , $\ln k_3$ ve $\ln(K.H)$ Değ erleri

devir(radyan/sn)	$\ln K.H$	k	$k_3 = k/(R_p) a[CA]b(K/S)c$	$\ln k_3$	d
41.254	3.719748	0.029977	0.084866783	2.46667	
62.325	4.132363	0.031059	0.091704434	2.38918	0.0755
83.564	4.425613	0.03166	0.093476899	2.37004	



şekil 6.4. $\ln k_3$ ün $\ln(K.H)$ da karke değ ikim grafiğ i

6.3.5. Reaksiyon Sıcaklığına Bağlılık

Dönüküm hızı üzerine reaksiyon sıcaklığı etkisi incelenirken 293, 303, 313, 323, 333 K'dik sıcaklıklar ile yapılan deneylere ait sonuçlardan (Çizelge 5.6) yararlanarak $\ln(1-X)$ değerleri tıye karkê grafik elde edilmiştir (şekil 5.3.1). (şekil 5.3.1)'deki doğ ruların eđ iminden her bir reaksiyon sıcaklığı için görünür hız sabitleri (k) (Çizelge 5.7)'da hesaplanmıştır. Reaksiyon hız sabiti k_4 ile reaksiyon sıcaklığı arasındaki değ ikimi veren Arrhenius denklemi,

$$k_4 = k_0 \cdot e^{-E/RT}$$

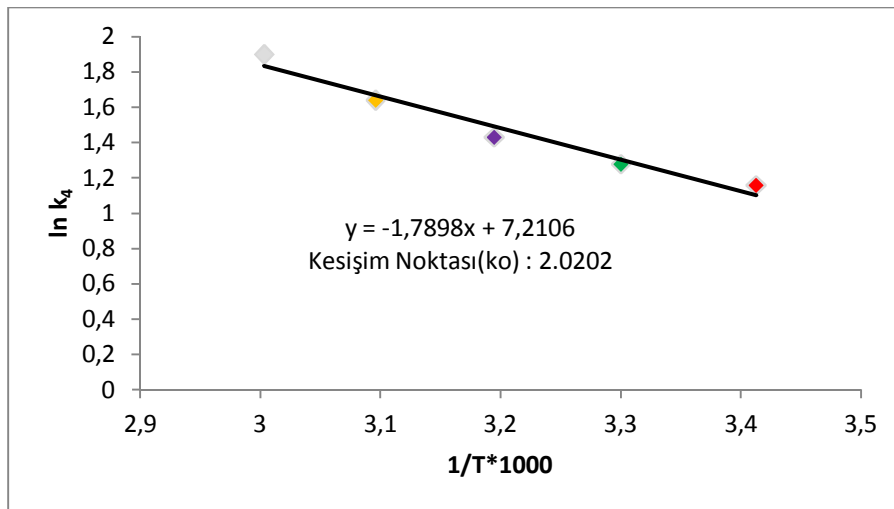
şeklinde bir ilkinin olduğ unu kabul ederek $\ln k_4$ değ erlerine karkê $1/T$ değ erleri grafik edilmik (şekil 6.6) ve elde edilen doğ runun eđ iminden Aktivasyon enerjisi ve Arrhenius sabiti bulunmuştur. Bu sonuçlara göre incelenen parametrelerin etkisini gösteren a, b, c, d, E ve k_0 değ erlerinin yerine konulmasıyla, boraks cevherinin formik asit çözeltilerindeki dönükümü temsil eden hız ifadesi,

$$-\ln(1-X) = [(Rp)^{-0.4793} [CA]_0^{0.4878} (K/S)^{-0.1811} (K.H)^{0.0755} e^{-0.6151/T}]$$

şeklinde bir matematiksel model elde edilmiştir.

Çizelge 6.6. Değ ikik Reaksiyon Sıcaklıklarına Kın k, k_4 , $\ln k_4$, T ve $1/T$ Değ erleri

T(K)	$\ln T(K)$	k	$k_4 = k / (Rp)^a [CA]_0^b (K/S)^c (K.H)^d$	$\ln k_4$	-E/R
293	5.680173	0.029977	1.077477144	0.074622	
303	5.713733	0.021154	1.214295289	0.194164	
313	5.746203	0.052517	1.415458002	0.347453	-0,6151
323	5.777652	0.064712	1.744122314	0.556251	
333	5.808142	0.083984	2.263562283	0.81694	



şekil 6.5. $\ln k_4$ ün $1/T$ karkê değ ikim grafiğ i

6.4. Sonuç

Yapılan deneylerde kullanılan parametrelerin ortak olan değerleri; tane boyutu - 20+30 µm, formik asit konsantrasyonu 1 M, karıştırma hızı 500 dev/dak, katı/sıvı oranı 1/100 g/ml, reaksiyon sıcaklığı 20 °C olup parametrelerin reaksiyon hızı üzerine etkisini ifade eden eşitlik şudur,

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

$$k = k_0 (Rp)^a [CA]_0^b (K/S)^c (K.H)^d e^{-E/RT}$$

şeklinde ifade edilebileceği düşünülerek parametrelerin etkisini gösteren a,b,c,d, E ve k₀ değerleri sırasıyla ; -0.4793, 0.4878, -0.1811, 0.0755, -0.6151, 2.0202 bulunmaktadır.

Bu değerlerin yerine konulmasıyla, boraks cevherinin formik asit çözeltilerindeki dönüşümünü temsil eden hız ifadesi;

$$-\ln(1-x) = [2.02(Rp)^{-0.4793} [CA]_0^{0.4878} (K/S)^{-0.1811} (KH)^{0.0755} e^{-0.6151/T}]$$

şeklinde bir matematiksel model olarak elde edilmiştir.

Bu çalışmada tane boyutu, katı/sıvı oranı küçülmesi, asit konsantrasyonu ve reaksiyon sıcaklığı artmasıyla çözünme hızı arttığı ve karıştırma hızı ise çözünme hızına fazla değeri etkilemediği bulundu. Ortak parametrelerin sabit tutulduğu bütün deneylerde en iyi çözünmenin yüzde yüze varan 30 dakikada 60 °C lik sıcaklıkta gerçekleştiği bulundu.

Bu çalışmada kinetik veriler, grafiksel ve istatistikî metotlar kullanılarak analiz edildi. Grafiksel ve istatistikî metotlarla akıran-katı heterojen reaksiyon modelleri (Levenspiel, 1972) kullanılarak deneysel sonuçlar analiz edildiğinde, heterojen kinetik modellerinin hiçbirine uygun olmadığı ancak homojen modeller kullanılarak analiz edildiği zaman reaksiyon hızı birinci mertebeden yalancı homojen kinetik ine göre ifade edilebileceği bulundu. Homojen modele göre çözünme olayı sonucunda elde edilen deneysel değerler, $-\ln(1-X)$ ile tıya karkı çizilen grafiklerin tam bir doğruya çok yakın olduğunu gösterdi. Ayrıca tablolardaki (Çizelge 5.3, Çizelge 5.5, Çizelge 5.7, Çizelge 5.9, Çizelge 5.10) R² değerlerinin çok iyi bir matematiksel uyum göstererek 1'e çok yakın olması çözünme olayının homojen modeline uyduğunu göstermektedir. Heterojen kinetik modellerinden elde edilen R² değerlerinin çoğunun 0.99'dan daha

küçük değ erler göstererek boraks ile formik asit arasındaki reaksiyonun heterojen kinetik modellerine uyum sağ lamadığı görüldü. Homojen reaksiyon modelinde reaktant sive partikülün etrafında sararak ve aynı anda partikül boyunca reaksiyona girer. Böylece reaktant sive katıya çözünür olur.

Bandırma borik asit tesislerinde uleksit, kolemanit ile karışık halde sülfürik asit ile reaksiyona sokulmakta ve H_3BO_3 (borik asit) üretilmektedir. Bu esnada önemli miktarda bor kayıpları olmaktadır. Aynı zamanda yan ürün olarak oluşan $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ (jips)in hem ticari değ eri bulunmamakta hem de atık madde problemi ortaya çıkmaktadır. Bu da önemli çevresel sorunları beraberinde getirmektedir. Bu çalışmada ise boraks, formik asit ile reaksiyona girerek H_3BO_3 (borik asit) yanında yan ürün olarak $NaCOOH$ (sodyum formiyat) oluşmaktadır. Oluşan sodyum formiyat gıdalarda (E 237) koduyla koruyucu olarak kullanılabilir. Ayrıca tekstil ve deri sektörü baktı olmak üzere yapı kimyasallarda da kullanılmaktadır. Bir diğer adı antimikrobiyal maddeler olan koruyucu maddeler tat ve kokuyu korurken, yağ ve benzeri maddelerin acılaşmasını engellerler. En önemli görevleri ise besinleri mikroorganizmalardan (bakteri, virüs, küf, maya) korumalarıdır.

KAYNAKLAR

- Alkan, M., Kocakerim, M.M., Çolak, S., 1985. Dissolution kinetics of colemanite in water saturated by CO₂. **J. Chem. Technol Biotechnol.**, **35 A**: 382-386.
- Alkan, M., Kocakerim, M.M., 1987. Dissolution kinetics of ulexite in water saturated by Sulphur Dioxide. **J. Chem. Technol Biotechnol.**, **40**: 215-222
- Alkan, M., Oktay, M., Kocakerim, M.M., Karagölge, Z., 1991. Dissolution kinetics of some borates mineral in CO₂ saturated water. **Hydrometallurgy**, **26**: 255-262.
- Anonim, 2013 Türkiye’de ve dünyada bor minerali, bor mineralinin kullanılm alanları **Eti Maden Kütüphaneleri Genel Müdürlüğü**, www.etimaden.gov.tr **Haziran Ankara**
- Anonim, 2001. Dünyada ve Türkiye’de metal ve mineral kaynaklarının potansiyeli, ticareti, beklenen gelişmeler. **Maden Teknik Arama Genel Müdürlüğü**, Subat, Ankara.
- Gülensoy, H., Kocakerim, M.M., 1978. Solubility of ulexite mineral in CO₂ containing water and geological formation of this mineral. **Bull. Min. Res. Explor. Inst. Turk.**, **90**, 19.
- Gülensoy, H., Kocakerim, M.M., 1977. Solubility of ulexite mineral in CO₂ containing water. **Bull. Min Res. Explor. Inst. Turk.**, **89**: 36-41.
- Imamutdinova, V.M., 1967a. Rates of Dissolution of borates in mineral acid solutions. **Zhurnal Prikladnoi Khimii**, **40** (11), 2596-2598.
- Imamutdinova, V.M., 1967 b. Rates of Dissolution of native borates in H₃PO₄ solutions. **Zhurnal Prikladnoi Khimii**, **40** (11), 2596-2598.
- Imamutdinova, V.M., Bikchurova, A.K., 1967. Kinetics of dissolving borates in HNO₃ solutions. **Zh. Prikl. Khimii**, **40** (7): 1616-1618.
- Imamutdinova, V.M., Vladykina, A.N., 1969. Rate of decomposition of natural borates in perchloric acid solutions. **Zhurnal Prikladnoi Khimii**, **42** (5): 1172-75.
- Kocakerim, M.M., Çolak, S., Davies, T., Alkan, M., 1993. Dissolution kinetics of ulexite in CO₂ saturated water. **Canadian Metallurgical Quarterly**, **32** (4), 393-396.
- Kononova, G.N., Nozhko, E.S., 1981. Nature of oxalic acid dissolution of borates. **Zh. Prikl. Khimii**, **54** (2): 397-399.
- Künkül, A.; Yapıcı S., Kocakerim, M.M., Çopur, M., 1997. Dissolution kinetics of ulexite in ammonia solution saturated with CO₂ **Hydrometallurgy, Ind. Eng. Chem. Res.**, **44**: 135-145.

Levenspiel, O., 1999 **Chemical Reaction Engineering**. John Wiley and Sons, New York, 566-586.

Özmetin, C., Kocakerim, M.M., Yapıcı S., Yartas A.A., 1996. Semiempirical kinetic model for dissolution of colemanite in aqueous CH_3COOH solutions. **Ind. Eng. Chem. Res.**, **35** (7): 2355-2359.

Temur, H., Yartas A.A., Çopur, M., Kocakerim, M.M., 2000. The kinetics dissolution of colemanite in H_3BO_3 solution. **Ind. Eng. Chem. Res.**, **39**:4114-4119.

Tolun, R., 1981. **Anorganik Bor Bileşikleri ve Üretim Teknolojisi**. _stanbul.

Tunç, M., Yapıcı S., Kocakerim, M.M., Yartas A.A., 2001. Dissolution kinetics of Ulexite in sulfuric acid solutions, **Chem. Biochem. Eng. Q** **15** (4):175-180

Zdanovskii, A. B., Biktagirova, L.G., 1967. Mechanism of decomposition of calcium borates in H_3PO_4 solution. **Zhurnal Prikladnoi Khimii**, **40** (12): 2659-2663

Zdanovskii, A.B., Imamutdinova, V.M., 1963. Rate of solution of natural borates in HCl solutions. **Zhurnal prikladnoi Khimii**, **36** (8): 1675-80.

ÖZGEÇMİŞİ

1972 yēānda Erzurumō da doĵ du. 1989 yēānda Erzurum Atatürk Lisesiō nden mezun oldu. 1996 yēānda Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fatih Eĵ itim Fakültesi, Kimya Bölümüōnde lisans eĵ itimimi tamamlayarak Kimya Öĵ retmenliĵ i ünvanēē aldē 2010 yēānda Yüzüncü Yēā Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Anabilim Dalē Programōnda yüksek lisans eĵ itimime bakladē