

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

**YÜKSEK KATI/SIVI ORANLARINDAKİ TİNKALİN  
AMONYUM ASETAT ÇÖZELTİLERİNDE ÇÖZÜNME KİNETİĞİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HAZIRLAYAN: M. Salih NAS

VAN-2010

## KABUL ve ONAY SAYFASI

Yrd. Doç. Dr. Adnan YILDIZ danışmanlığında M. Salih NAS tarafından hazırlanan “Yüksek Katı/Sıvı Oranlarında Tinkalin Amonyum Asetat Çözeltilerindeki Çözünürleştirme Kinetiği” isimli bu çalışma 20/08/2010 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Anabilim Dalı’nda yüksek lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Mehmet... TUNÇ...

İmza:

Üye : Yrd. Doç. Dr. Senol KUBILAY

İmza:

Üye : Yrd. Doç. Dr. Adnan... YILDIZ

İmza:

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun kararı ile onaylanmıştır.

01 / 10 / 2010 Gün ve 2010/23-IX sayılı

Prof. Dr. Dr. Turgut AYGÜN  
Enstitü Müdürü

## ÖZET

### YÜKSEK KATI/SIVI ORANLARINDAKİ TINKALIN AMONYUM ASETAT ÇÖZELTİLERİNDE ÇÖZÜNME KİNETİĞİ

NAS, M. Salih

Yüksek Lisans Tezi, Kimya Anabilim Dalı  
Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Adnan YILDIZ  
II. Danışman: Doç. Dr. Aycan GÜR  
Temmuz 2010, 56 sayfa

Tinkal, sodyum tetra borat,  $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{B}_2\text{O}_3\cdot 10\text{H}_2\text{O}$  formülüne sahip ve Eskişehir-Türkiye’ de çokça bulunan bir cevherdir. Bu çalışmada tinkalin amonyum asetat çözeltilerindeki çözünme kinetiği bir dizi reaktör kullanılarak incelendi. Çözünme kinetiği için, tanecik büyüklüğü, çözelti konsantrasyonu, katı/sıvı oranı, karıştırma hızı ve reaksiyon sıcaklığının etkileri araştırıldı.

Çözünme hızının, azalan tanecik boyutu, azalan katı/sıvı oranı, artan reaksiyon sıcaklığı ve artan asit konsantrasyonu ile arttığı ve karıştırma hızından etkilenmediği bulundu.

Ayrıca kinetik çalışmalarında çözünme hızı homojen ve heterojen reaksiyon modellerine göre incelendi ve reaksiyon kinetiğinin kimyasal reaksiyon kontrollü modele uyduğu ve reaksiyon hızının aşağıdaki gibi gösterilebileceği tespit edildi.

$$1 - (1 - x)^{1/3} = kt$$

Burada t: reaksiyon süresi, k: hız sabiti ve x dönüşüm kesrini göstermektedir.

**Anahtar kelimeler:** Bor mineralleri, Tinkal, Amonyum Asetat, Çözünme, Borik Asit

## ABSTRACT

### DISSOLUTION KINETICS OF TINCAL IN AMMONIUM ACETATE SOLUTIONS FOR HIGH SOLID-TO-LIQUID RATIOS

NAS, M. Salih

Master Thesis, Chemistry Main Science Branch

Supervisor: Assist Prof Dr. Adnan YILDIZ

II. Supervisor: Assoc. Prof Dr. Ayca GÜR

July 2010, 56 pages

Tincal, sodium tetra borate hydrate, has a chemical formula of  $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{B}_2\text{O}_3\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , and it is an ore that is found in great amounts in Eskisehir-Turkey. In this study, the dissolution kinetics of tincal in ammonium acetate solutions was investigated in a batch reactor. The effects of the concentration of solution, particle size, solid-to-liquid ratio, stirring speed and reaction temperature for the dissolution kinetics were investigated.

It was found that the dissolution rate increased with an increase in concentration and reaction temperature, and with a decrease in particle size and solid-to-liquid ratio. No effect of stirring speed was observed on the conversion.

Furthermore; the reaction rate was examined according to homogeneous and heterogeneous reaction model and it was determined that the reaction kinetics fitted to model in form of chemical reaction controlled and the reaction rate could be shown as follows

$$1 - (1 - x)^{1/3} = kt$$

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

**Key Words:** Boron minerals, Tincal, Ammonium Acetate, Dissolution, Boric Acid.

## ÖNSÖZ

Dünyadaki petrol rezervlerinin azalması yeni enerji kaynaklarına yönelimi hızlandırmış ve bu bağlamda bor elementi alternatif enerji kaynağı olarak büyük önem kazanmıştır. Bu nedenle bor cevheri rezervleri bakımından zengin olan ülkemizde bu alanda araştırma çalışmalarının yapılması da kaçınılmaz olmuştur. Yapmış olduğum araştırmanın bu sahadaki çalışmalara yön vereceği ümidindeyim.

Çalışmalarında katkıda bulunan ve yön veren tez hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Adnan YILDIZ' a teşekkürü içten bir borç bilirim.

Çalışmanın neticelenmesi ve devamı bakımından maddi desteğini almaya halen devam ettiğimiz Yüzüncü Yıl Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Başkanlığına teşekkür ederim.

## İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	i
ABSTRACT	iii
ÖNSÖZ	v
İÇİNDEKİLER	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiii
SİMGELER VE/VEYA KISALTMALAR DİZİNİ	xv
1.GİRİŞ	1
1.1.Bor	1
1.2. Bor madenciliğinin tarihçesi	3
1.3. Başlıca Bor Mineralleri	4
1.3.1. Boraks (Tinkal) ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ )	5
1.3.2. Kernit ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )	6
1.3.3. Uleksit ( $\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ )	7
1.3.4. Kolemanit ( $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )	7
1.3.5. Probertit ( $\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )	8
1.3.6. Pandemit ( $\text{Ca}_4\text{B}_{10}\text{O}_{19} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ )	8
1.3.7 Hidroborasit ( $\text{CaMgB}_6\text{O}_{11} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )	9
1.4. Bor Yatakları ve Rezervler	10
1. 5. Bor Ürünleri ve Kullanım Alanları	14
1.5.1. Cam sanayi	15
1.5.2. Seramik sanayi	16
1.5.3. Temizleme ve beyazlatma sanayi	17
1.5.4. Yanmayı önleyici maddeler ve ahşap endüstrisi	17
1.5.5. Tarım ve bor	18
1.5.6. Metalurji ve bor	18
1.5.7. Otomobil hava yastıkları ve antrifiriz	18
1.5.8. Nükleer uygulamalar	19
1.5.9. Yakıt sektörü ve Bor	19

1.5.10. Borun süper iletken malzemelere ve süper kaygan yüzeylere katkısı	21
1.5.11. Borun lityum-bor-fosfat bileşiklerindeki önemi	22
1.6. Reaksiyon Kinetiği	26
1.6.1. Akışkan katı reaksiyonları	26
1.6.1.1 İlerleyen dönüşüm modeli	27
1.6.1.2. Reaksiyona girmemiş çekirdek modeli	28
1.6.1.2.1 Sabit boyutlu küresel tanecikler için reaksiyona girmemiş çekirdek modeli	28
1.6.1.2.2 Büzülen tanecik modeli	29
1.6.1.3 Homojen reaksiyon modeli	29
2. LİTERATÜR BİLDİRİŞLERİ	31
3. MATERYAL ve METOD	34
3.1. Materyallerin Temini ve Hazırlanması	34
3.2. Çözünme İşlemlerinin Yapıldığı Düzenek	34
3.3. Çözme İşlemlerinde Kullanılan Parametreler	35
3.4. Çözünme İşlemlerinin Yapılışı	35
3.5. Reaksiyon Süresi Sonunda Elde Edilen Çözeltilerin Analizi	35
4. BULGULAR	39
4.1. Tane Boyutunun Çözünürlüğe Etkisi	39
4.2. Amonyum Asetat Konsantrasyonunun Çözünürlüğe Etkisi	41
4.3. Katı Sıvı Oranının Çözünürlüğe Etkisi	45
4.4. Reaksiyon Sıcaklığının Çözünürlüğe Etkisi	45
5. TARTIŞMA ve SONUÇ	48
5.1. Çözünme Reaksiyonları	48
5.2. İncelenen Parametrelerin Değerlendirilmesi	48
5.2.1. Tane boyutunun etkisi	48
5.2.2. Çözünme hızı üzerine çözelti konsantrasyonunun etkisi	49
5.2.3. Katı/Sıvı oranının etkisi	49
5.2.4. Karıştırma hızının etkisi	49
5.2.5. Reaksiyon sıcaklığının etkisi	50
KAYNAKLAR	51

## ŞEKİLLER DİZİNİ

	<b>Sayfa</b>
Şekil 1.1. Boraks'ın mineral şekli	8
Şekil 1.2. Kernit' in mineral Şekli	8
Şekil 1.3. Uleksit' in mineral Şekli	9
Şekil 1.4. Tinkal' in mineral Şekli	9
Şekil 1.5. Pandermit' in mineral Şekli	10
Şekil 3.1. Çözünme işlemlerinde kullanılan deney düzeneği	20
Şekil 4.1. Dönüşüm hızı üzerine tane boyutunun etkisi	21

## ÇİZELGELER DİZİNİ

	<b>Sayfa</b>
Çizelge 1.1. Dünya bor rezervleri	4
Çizelge 1.2. Ticari önemi olan bor mineralleri	7
Çizelge 1.3. Türkiye ve dünyada borun kullanım alanlarına göre dağılımı	13
Çizelge 3.1. Tinkal cevherinin kimyasal analiz	23
Çizelge 3.2. Deneylerde kullanılan parametreler ve aralıkları	24
Çizelge 4.1. Elek numaraları ve ortalama tanecik çapları	24
Çizelge 4.2. Dönüşüm hızı üzerine tane boyutunun etkisi	25
Çizelge 4.3. Dönüşüm hızı üzerine Amonyum Asetat konsantrasyonunun etkisi	26
Çizelge 4.4. Dönüşüm hızı üzerine sıcaklığın etkisi	27
Çizelge 4.5. Dönüşüm hızı üzerine karıştırma hızının etkisi	28
Çizelge 4.6. Dönüşüm hızı üzerine katı/sıvı oranının etkisi	28

## SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

### Simgeler

°C	Santigrat derece sıcaklığı
µm	Mikrometre
r	Regresyon katsayısı
A	Arrhenius Sabiti
Meş.	Elek çapı
X <sub>B</sub>	Dönüşüm kesri
k	Hız sabiti
E	Aktivasyon enerjisi
R	Gaz Sabiti
mohs	Sertlik skalası

### Kısaltmalar

s	Saniye
g	Gram
ml	Mililitre
mm	Milimetre
L	Litre
M	Molar Konsantrasyon
TB	Tanecik Boyutu
KH	Karıştırma Hızı
K/S	Katı Sıvı Oranı

# GİRİŞ

## 1.1. Bor

Bor elementi periyodik tabloda III A grubunun ilk sırasında bulunur ve B simgesi ile gösterilir, atom numarası 5, ortalama atom ağırlığı 10.81, yoğunluğu  $2.84 \text{ g/cm}^3$ , ergime noktası  $2300 \text{ }^\circ\text{C}$  ve kaynama noktası  $2550 \text{ }^\circ\text{C}$  olan ve metalle ametal arası yarı iletken özelliklere sahip bir elementtir. Grubunun metal olmayan tek elementi olan borun, kütle numaraları 10 ve 11 olan iki kararlı izotopu mevcuttur (Ediz ve Özday, 2001).

Cevher ilk bakışta beyaz bir kaya şeklinde olup, çok sert ve ısıya dayanıklı, doğada tuz bileşikleri şeklinde bulunmaktadır. Bor elementinin amorf bir toz halindeki rengi koyu kahverengi olup, çok gevrek ve monoklinik kristal halinin rengi ise sarımsı kahverengidir. Elmaşta sonra en sert elementtir (Bozkır, 1995).

Binlerce yıldır bor bileşikleri bilinmesine rağmen elementer borun keşfi 1808 yılında Gay-Lussac, Louis Jacques Thenard ve Sir Davy tarafından, bor oksidin potasyum ile ısıtılmasıyla elde edilmiştir. Daha saf bor, ancak bromit ve klorit formlarının tantalum flamenti vasıtasıyla hidrojenle reaksiyona sokulması sonucu elde edilmektedir. Temel hal elektron konfigürasyonu  $1s^2 2s^2 2p^1$  dir. İlk üç iyonlaşma enerjisi  $800.6 \text{ kJ/mol}$ ,  $2427.1 \text{ kJ/mol}$ ,  $3659.7 \text{ kJ/mol}$  olup III A grubunun diğer elementlerinin iyonlaşma enerjilerinden büyüktürler (Greenwood, 1975; Gmelin, 1981).

Biri amorf ve altısı kristalin polimorf olmak üzere, bor çeşitli allotropik formlarda bulunur. Alfa ve beta rombohedral formlar en çok çalışılmış olan kristalin polimorflarıdır. Alfa rombohedral strüktür  $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ ' nin üzerinde bozulur ve  $1500 \text{ }^\circ\text{C}$ ' de beta rombohedral form oluşur. Amorf form yaklaşık  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ ' nin üzerinde beta rombohedrale dönüşür ve her türlü saf bor ergime noktasının üzerinde ısıtma ve kristalleştirme işlemleri sonrası yine beta rombohedral forma dönüşür (Anonim, 2002).

Bor elementinin yer kabuğundaki genel dağılımının çok az oluşuna karşın, belli ortamlardaki bor konsantrasyonlarının çok fazla orandaki artışı, ekonomik bor yataklarının oluşumunu sonuçlar (Helvacı, 2004). Doğada magmatik metamorfik kayalarda bor, borosilikat, tortul kayalarda ise daha çok boratlar halinde bulunur. Doğada bor içeren iki yüzü aşkın mineral vardır. Bunların çoğu nadir olarak bulunur ve

ticari önemleri yoktur. Ticari önemi olanların çoğu borun oksijenli ve toprak alkalileri ile bileşikleridir (Anonim, 1980).

Yerkabuğu'nun ağırlık olarak yaklaşık % 0,001' ni bor elementi oluşturmaktadır (Bower, 1978). Boratlar öncelikle bor mineralleri ve borca zengin göl sularından farklı madencilik ve mineral proses teknolojileri ile üretilir. Her ne kadar 150 ye yakın bor minerali tanımlanmış olsada, ticari önemi olan bor mineralleri borax, kolemanit, uleksit, kernit olarak sıralanabilir (Harben ve Dickson, 1985).

**Çizelge. 1. 1. 1.** DPT (Bor Tuzları –Trona – Kaya Tuzu –Sodyum Sülfat –Stransiyum) çalışma grubu raporu cilt II.

Mineral	Formülü	%B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Bulunduğu Yer
Boraks (tinkal)	Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> 10H <sub>2</sub> O	36,6	Kırka, Emet, Bigadiç, ABD
Kernit (Razorit)	Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> H <sub>2</sub> O	51	Kırka, ABD, Arjantin
Üleksit	NaCaB <sub>5</sub> O <sub>9</sub> 8H <sub>2</sub> O	43	Bigadiç; Kırka, Emet , Arjantin
Kolemanit	Ca <sub>2</sub> B <sub>6</sub> O <sub>11</sub> 5H <sub>2</sub> O	50,8	Emet, Bigadiç, Küçükler, ABD
Propertit	Na CaB <sub>5</sub> O <sub>9</sub> 5H <sub>2</sub> O	49,6	Kestelek, Emet, ABD
Pandermit(Priseit)	Ca <sub>4</sub> B <sub>10</sub> O <sub>19</sub> 7H <sub>2</sub> O	49,8	Sultançayır, Bigadiç
Borasit	Mg <sub>3</sub> B <sub>7</sub> O <sub>13</sub> Cl	62,2	Almanya
Szaybolit	MgBO <sub>2</sub> (OH)	41,4	Rusya
Hidroborasit	CaMgBO <sub>11</sub> 6H <sub>2</sub> O	50,5	Emet



ULEKSİT

Kırka-

KOLEMANİT

M.

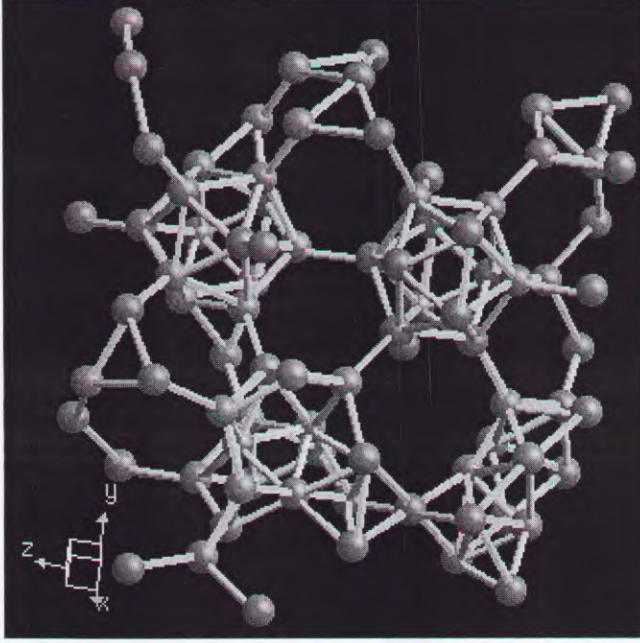
KOLEMANİT

M.

BORAKS

Kırka-

**Şekil 1. 1. 1.** Türkiyedeki en önemli bor bileşiklerinin resimleri (Energate Popüler Enerji Dergisi, Sayı 1 Mart 2002 )



Şekil 1. 1. 2. Borun kristal yapısı.

Bor, Şekil.1.1.2.' de görüldüğü gibi hexagonal kristal yapısına sahiptir. Kristal bor önemli ölçüde hafiftir, serttir, çizilmeye karşı mukavemetlidir ve ısıya karşı kararlıdır. Oda sıcaklığında zayıf elektrik iletkenliğine sahip bor, yüksek sıcaklıklarda iyi bir iletkenidir. Kristal bor kimyasal olarak inerttir. Bor hidroklorik ve hidroflorik asitler ile kaynatıldığında bozulmaz. Sadece çok ince öğütülmüş bor, konsantre nitrat asidi ile yavaş oksitlenir (Baykal, 2003).

### 1. 2. Bor Madenciliğinin Tarihçesi

Bazı kaynaklarda boraksın MÖ. 2000 civarında Babiller, Mısırlılar ve Çinler tarafından kullanıldığı yer almakta ise de bunun kanıtları bulunmuş değildir. Bu karışıklık, Mısırlıların mumyalamada kullandıkları, bu gün trona olarak adlandırılan, sodyum karbonata verdikleri isim olan natron'un, Arap mineral sınıflandırmasında boraks olarak adlandırılmasından kaynaklanmaktadır.

Anadolu'da bor rezervleri; Balıkesir iline bağlı Susurluk yakınlarındaki Aziziye'de Compaigne Industrielle Des Mazures isimli Fransız şirketin kurulması ve kalsiyum borat olan pandermitin işletilmesi ile başlar.

1887 yılında Londra' da kurulan The Borax Company şirketi Des Mazures şirketinin çoğunluk hisselerini satın alarak Türk pandermit üretimini kontrolü altına alır. Aynı dönemde ABD' de Borax Smith olarak anılan Francis Marion Smith borax üretimi ile ilgilenmekte ve üretimin % 85' ini elinde tutmaktadır.

1880' li yıllarda Calico dağları bölgesinde kalsiyum borat yatakları bulunmuş ve kolemanit ismi verilmiştir. F.M. Smith Borax Consolidated Limited (BCL) şirketini kurarak 1900'lü yılların başında dünya bor üretiminin neredeyse tamamını kontrol etmeye başlamıştır.

1935' li yıllarda Etibank ve Maden Teknik Arama Enstitüsü kurularak, 1947'li yıllarda ise Bigadiç, Emet ve Kestelek bölgelerinde yeni rezervler bulunarak işletilmeye başlanmıştır (Travis ve Cocks, 1984).

1960 yılında Kırka'da sodyum boratların keşfi ile Anadolu'da bor madenciliği gelişmeye başlamış ve Türkiye yıllar boyunca Avrupa'daki borik asit üreticilerine kolemanit sağlamıştır. Bundan dolayı Türkiye bugün dünyanın en büyük borat üreticisi konumundadır (Sprague, 1992).

### 1. 3. Başlıca Bor Mineralleri

Bor mineralleri, bileşimlerindeki kristal suyunun ve sodyum, kalsiyum, magnezyum gibi elementlerin miktarına göre isimlendirilirler. Bir çok doğal bor mineralinin kristal sisteminin halen tayin edilememiş olması nedeniyle sistematik bir mineralojik sınıflandırma yapılamamıştır. Minerallerin içindeki kristal suyu, hidroksit ve halojen miktarına göre bir sınıflandırma;

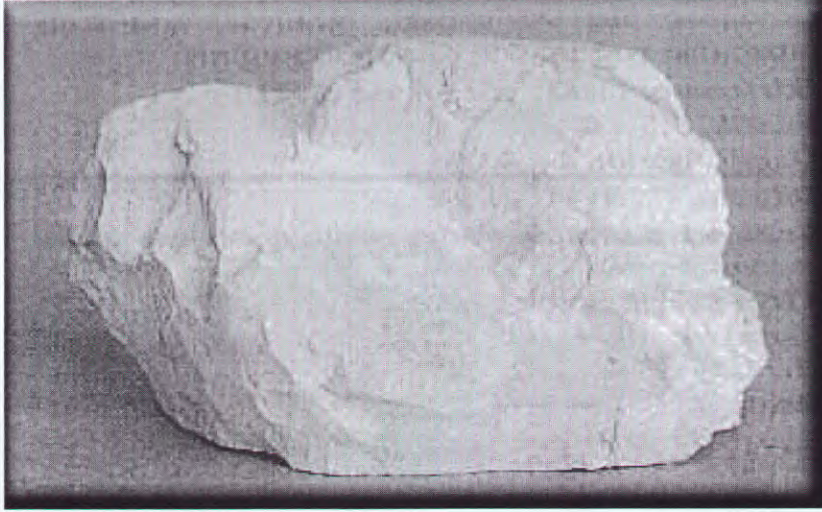
- Kristal suyu olmayan bor mineralleri
- Kristal sulu bor mineralleri
- Hidroksit veya halojenli bor mineralleri
- Karışık bor mineralleri şeklinde yapılabilir.

**Çizelge. 1. 3. 1. Bor minerallerinin sınıflandırılması (Türkiye Sınai Kalkınma Bankası AŞ. Bor ve Bor Bileşikleri)**

<b>Kristal Suyu</b>	<b>Kristal Sulu</b>	<b>Hidroksit veya</b>	
<b>Olmayan Bor</b>	<b>Bor Mineralleri</b>	<b>Halojenli Bor</b>	<b>Karışık bor mineralleri</b>
<b>Mineralleri</b>		<b>Mineralleri</b>	
Ludvigit	Pinnoyit	Hambergit	Lüneburgit
$(MgFe_2)_2Fe_3BO_3$	$Mg(BO_2)_2 \cdot 3H_2O$	$Be_2(OH)BO_3$	$Mg_3B_2(OH)_6(PO_4)_2 \cdot 6H_2O$
Paygeit	Kernit	Tepleit	Kahnit
$(Fe_2Mg)_2Fe_3BO_5$	$Na_2B_4O_7 \cdot 4H_2O$	$NaB_2O_4 \cdot 2NaCl \cdot 4H_2O$	$Ca_2B(OH)_4(AsO_4)$
Kotoyit	Tinkalkonit	Bandilit	Sulfoborit
$Mg_3(BO_3)_2$	$Na_2B_4O_7 \cdot 2H_2O$	$Cu B_2O_4 \cdot CuCl_2 \cdot 4H_2O$	$Mg_6H_4(BO_3)_4(SO_4)_2 \cdot 7H_2O$
Jeremejevit	Kolemanit	Borasit	Seamanit
$AlBO_3$	$Ca_2B_6O_{11} \cdot 5H_2O$	$Mg_3 B_7O_{13}Cl$	$Mn_3(PO_4)(BO_3) \cdot 3H_2O$
Varvikit	Uleksit	Hilgardit	Aşerit
$(MgFe)_3Ti(BO_4)_2$	$Na CaB_5O_9 \cdot 8H_2O$	$Ca_8(B_6O_{11})_3Cl_4 \cdot 4H_2O$	$Mg_2 B_2O_9 \cdot H_2O$
Nordenskiöldin	Probertit	Parahilgardit	Vansenit
$CaSn(BO_3)_2$	$Na CaB_5O_9 \cdot 5H_2O$	$Ca_8(B_6O_{11})_3Cl_4 \cdot 4H_2O$	$(Fe, Mg)_2 FeBO_3$

### 1. 3. 1. Boraks (Tinkal) $Na_2O \cdot 2B_2O_3 \cdot 10H_2O$

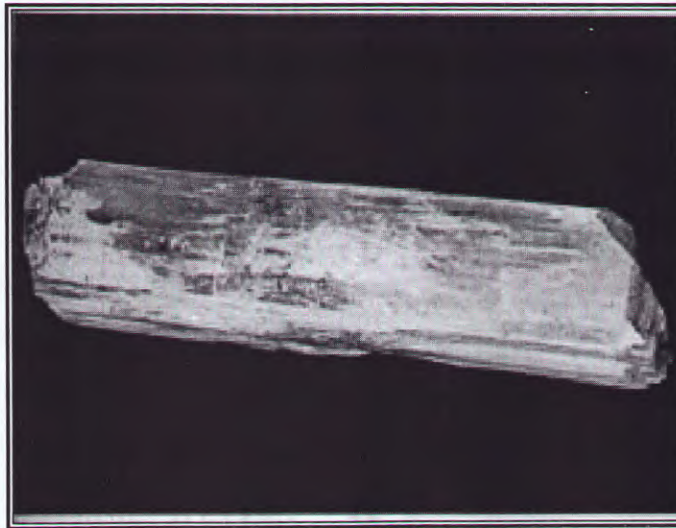
Tabiatta genellikle renksiz ve saydam olarak bulunur. Ancak içindeki bazı maddeler nedeniyle pembe, sarımsı, gri renklerde de bulunabilir. Sertliği 2–2.5, özgül ağırlığı  $1.7 \text{ g/cm}^3$  ve  $B_2O_3$  içeriği % 36.5' dir. Tinkal suyunu kaybederek kolaylıkla tinkalkonite dönüşebilir. Kille arakatlı tinkalkonit ve uleksit ile birlikte bulunur. Ülkemizde Eskişehir-Kırka yataklarından üretilmektedir.



Şekil 1. 3. 1. 1. Boraks (Tinkal)  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (Not: [www.mta.gov.tr](http://www.mta.gov.tr) internet sayfasından alınmıştır ).

### 1. 3. 2. Kernit (Razorit) $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

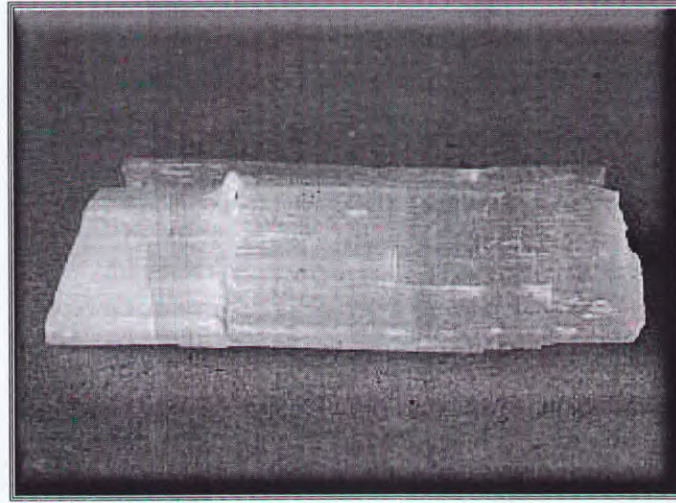
Tabiatta renksiz, saydam uzunlamasına iğne şeklinde küme kristaller halinde bulunur. Sertliği 3, özgül ağırlığı  $1.95 \text{ g/cm}^3$  ve  $\text{B}_2\text{O}_3$  içeriği % 51' dir. Soğuk suda az çözünür. Kırka'da Na-borat kütesinin alt kısımlarındadır. Dünya' da ise Arjantin ve ABD' de bulunur.



Şekil 1. 3. 2. 1. Kernit (Razorit)  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ( Not: [www.mta.gov.tr](http://www.mta.gov.tr) internet sayfasından alınmıştır ).

### 1. 3. 3. Uleksit $\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

Tabiatta masif, karnabahar şeklinde, lifsi ve sütun şeklinde bulunur. Kristal halinde nadir bulunur. Saf olanı beyaz rengin tonlarındadır. İpek parlaklığında olanları da vardır. Ticari önemi büyük bir bor mineralidir. Kristal sistemi triklinikdir. Sertliği 2.5, yoğunluğu 1.95–2' dir.  $\text{B}_2\text{O}_3$  içeriği % 43' tür. Sıcak suda soda eriyiği bırakarak ayrışır. Uleksit daha çok kurak bölgelerde kurumuş tuzlu göllerde bulunur. Boraks, halit ( $\text{NaCl}$ ), kolemanit ve diğer kalsiyum borat gibi birleşik mineraller uleksitten oluşmuşlardır. Uleksit, kolemanit ve diğer boratlarla birlikte tersiyer sedimanlar içinde Türkiye'de Bigadiç havzasında, Kazakistan'da İnder gölünde bol miktarda bulunur. İlk olarak 1870 yılında Nevada çölünde bulunmuş ve "pamuk topu" ismi verilmiştir. Uleksitin alterasyonu ile kolemanit ve jips oluşur.



Şekil 1. 3. 3. 1. Uleksit  $\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (Not: [www.mta.gov.tr](http://www.mta.gov.tr) internet sayfasından alınmıştır).

### 1. 3. 4. Kolemanit $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Monoklinik sistemde kristallenen kolemanit bir kalsiyum borat hidratıdır. Prizmatik kristaller halinde veya masif agregatlar halinde bulunur. Sertliği 4–4.5, özgül ağırlığı 2.42' dir. Parlaklığı camsıdır. Sıcak klor asidinde erir ve borik asit oluşturur. Türkiye'de en fazla bulunan bor mineralidir. Türkiye'de Emet, Bigadiç, Kestelek yataklarında, dünyada ABD' de bulunur. Uleksit, üzerine meteorik suların etkisiyle bozuşup ayrışmış ve kolemanit oluşmuştur.  $\text{B}_2\text{O}_3$  içeriği % 50,8' dir.



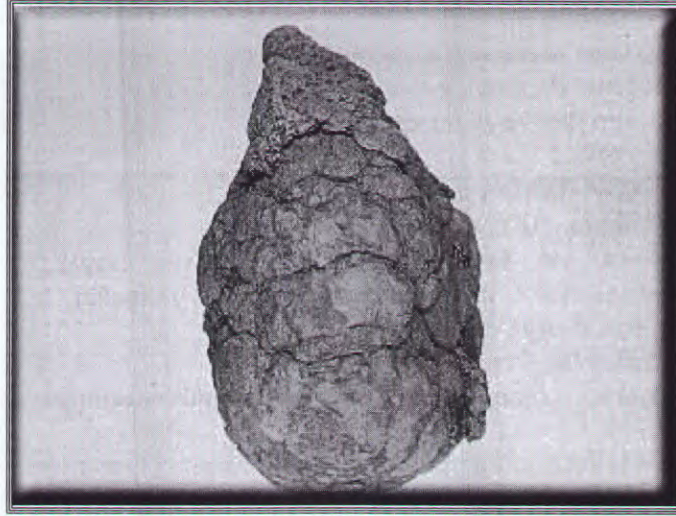
Şekil 1.3.4.1. Kolemanit  $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11}\cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$  (Not: [www.mta.gov.tr](http://www.mta.gov.tr) internet sayfasından alınmıştır).

### 1. 3. 5. Probertit $\text{NaCaB}_5\text{O}_9\cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Kirli beyaz, açık sarımsı renklerde olup ışımsal ve lifsi şekilli kristaller şeklinde bulunur. Kristal boyutları 5 mm ile 5 cm arasında değişir.  $\text{B}_2\text{O}_3$  içeriği % 49.6 olarak bilinir. Probertit daha çok kernit yataklarında kolemanit ve uleksit ile beraber bulunur. Kristal olarak nadir bulunur. Camsı parlaklıkta olup saydamdır. Sertliği 3.5 ve yoğunluğu 2.14 olarak bilinir.

### 1. 3. 6. Pandermit $\text{Ca}_4\text{B}_{10}\text{O}_{19}\cdot 7\text{H}_2\text{O}$

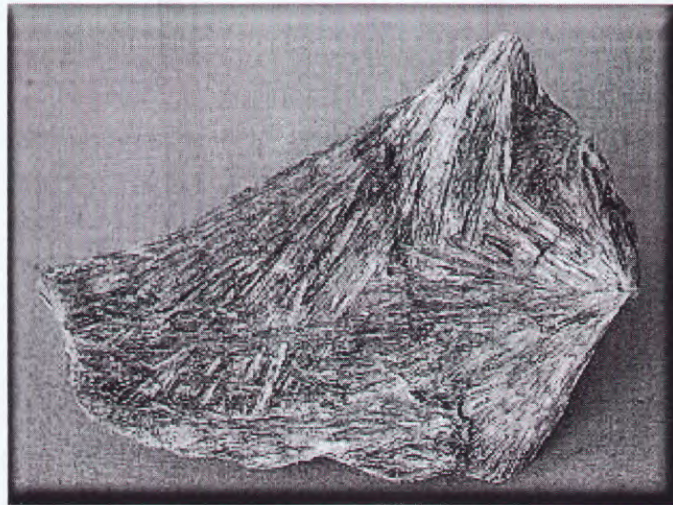
Beyaz renkte olup kireçtaşına benzer. Yumrular ve düzenli olmayan yığınlar halinde bulunur. Kalsiyum borat hidrati olup sertliği 3-3.5 ve yoğunluğu 2.42 olarak bilinir. Türkiye’de Sultançayırı ve Bigadiç yataklarında gözlenmektedir.  $\text{B}_2\text{O}_3$  içeriği % 49.8’ dir. Sıcak su kaynağı neticesinde oluştuğu düşünülmektedir.



Şekil 1.3.6.1 Pandemit  $\text{Ca}_4\text{B}_{10}\text{O}_{19} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (Not: [www.mta.gov.tr](http://www.mta.gov.tr) internet sayfasından alınmıştır ).

### 1. 3. 7. Hidroborasit $\text{CaMgB}_6\text{O}_{11} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Kalsiyum magnezyum borat hidratı olan hidroborasit, kolemanit yataklarında yan mineral olarak bulunur. Lifsi bir dokuya sahiptir. Kristal sistemi monoklinik olup kristal veya kompakt kütle halinde bulunur. Sertliği 2-3 arası, yoğunluğu 2.16 olup  $\text{B}_2\text{O}_3$  içeriği % 50.5 olarak bilinmektedir ( Anonim, 2002).



Şekil 1. 3. 7. 1. Hidroborasit  $\text{CaMgB}_6\text{O}_{11} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Not: [www.mta.gov.tr](http://www.mta.gov.tr) internet sayfasından alınmıştır).

#### 1. 4. Bor Yatakları ve Rezervler

Dünyada bilinen bor ana yatakları için birçok jenetik sınıflandırma önerilmiştir. Borat yataklarının başlıca üç bölge ile ilgili olduğu düşünülmektedir.

- 1- Derinlik kayaları ile ilgili yataklar
- 2- Volkanik etkinliklerle ilgili yataklar
- 3- Denizel tortullarla ilgili yataklar

A ve B türündeki yataklar ekonomik bakımdan en önemli yataklardır. Örneğin, Sovyetler Birliğinde A tipi yataklar, Türkiye ve ABD de B tipi yataklar önem taşımaktadırlar. Türkiye'deki tüm bor yatakları volkanik etkinliklerle ilişkili olduğundan B tipinde toplanırlar.

Volkanik etkinliklerle ilişkili olan B tipindeki yataklar için daha ayrıntılı bir sınıflandırma ise şu şekilde yapılmıştır;

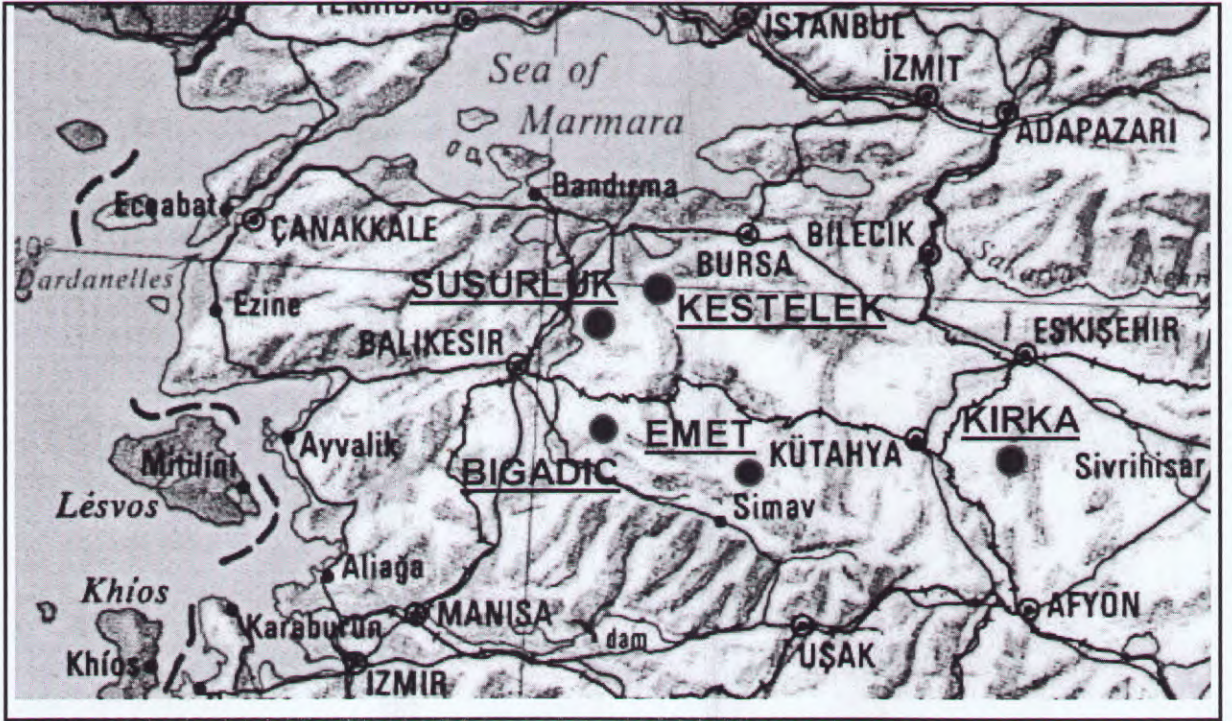
- ✓ Sondajla veya doğal olarak çıkarılan, sassolit üreten buhar damarları (İtalya, Tuscony)
- ✓ Termal kaynak eriyikleri (Japonya, ABD, Kaliforniya)
- ✓ Termal kaynak yatakları (Arjantin, Jujuy; ABD, Cheleo)
- ✓ Çamur akıntısı (Arjantin, Jujuy)
- ✓ Çöl gölü (ABD, Searles gölü)
- ✓ Yüzeyde veya yüzeeye yakın playe (Nevada, ABD; Bolivya, Peru)
- ✓ Gömülmüş, başkalaşmış veya az yada hiç değişim geçirmeyen eski playalar (Salta, Arjantin)
- ✓ Gömülmüş, başkalaşmış veya az yada orta derecede değişim gösteren eski playe veya göl yatakları (Emet, Kırka, Bigadiç, Kestelek, Türkiye; Kaliforniya, ABD; Salta, Arjantin)

Volkanik etkinliklerle ilişkisi olan denizel bor yatakları hiçbir yerde gözlenmemiştir. Bor minerallerinin bileşimsel ve yapısal özellikleri yataktan yatağa önemli farklılıklar gösterir. Buna karşın bor mineralleri genellikle Ca, Ca-Na, Na, Mg, ve Sr boratları olarak görülür. Denizel olmayan birçok ekonomik bor yataklarının ana bileşenleri Ca ve Na boratlardır (Aristarain ve Hurlbut, 1972).

Türkiye bor yatakları, dünyanın en büyük ve en yüksek tenörlü (sırasıyla % 30.29 ve 25 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) kolemenit, uleksit ve boraks (tinkal) yatakları olup, dünya ihtiyacını

500 yıl tek başına karşılayacak boyuttadır. Türkiye' deki bor yatakları madencilik yönünden kolay çıkarılabilir özellikle olup dünya ham bor gereksiniminin % 95' i Türkiye tarafından sağlanmaktadır (Anonim, 2004).

Bilinen bor yatakları Batı Anadolu'nun Bursa, Balıkesir, Kütahya ve Eskişehir il sınırları içinde üst tersiyer katmanları arasında yer alır (Şekil.1.4.1). Borat yataklarının bulunduğu alanlar Eosen derin denizini izleyen Miosen ve Oligosen deniz çekilmelerinin sonucunda gelişen göl bölgeleridir. Brinkmann'a (1971) göre oldukça önemli olan Batı Anadolu iklimi üst Miosende önemli değişimler göstermiş ve bugün izlerini kömür yatakları olarak gözlediğimiz ormanlık ve bataklıklar steplere dönüşmüştür. İklimin kuraklaşması, denizel alanların gölsel bölgelere dönüşümüne ilave olarak volkanizmanın yoğunluk kazanması, borat yataklarının gelişimi için gerekli ortamı hazırlamıştır.



Şekil. 1. 4. 1. Batı Anadolu borat yataklarının dağılımı (Özpeker'den, 1969).

Bor, doğada ortalama olarak karasal sularda 0.1 ppm, yer kabuğunda 3 ppm ve deniz suyunda 4.6 ppm oranlarında bulunan ender bir elementtir. Borun ekonomik olarak kabul edilebilecek konsantrasyona ulaştığı sayılı miktarda alan vardır (Helvacı, 2004).



Şekil. 1. 4. 2. Dünya borat yataklarının dağılımı (Helvacı'dan, 2004)

Çizelge. 1. 4. 2. Ülkemizdeki bor mineralleri ve rezervleri (Eti Holding AŞ)

İl/ilçe	Bor mineralleri	Cevher rezervi (1000 ton)	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> tenörü %	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> içerikli rezerv(1000 ton)
Balıkesir/Bigadiç	Kolemanit	1.029.722	35	360.403
	Uleksit			
Kütahya	Kolemanit	886.743	35	310.360
	Uleksit			
	Meyerhofferit			
Emet	Probertit	518.535	25	129.634
	Tünelit			
	Hidroborasit			
Eskişehir/kırka	Tinkal	8.142	35	2.850
	Uleksit			
	Kolemanit			
	Kernit			
Bursa/kestelek	Kolemanit	8.142	35	2.850
	Probertit			
	Meyerhofferit			
	Hidroborasit			
	Uleksit			
<b>Toplam</b>		<b>2.443.142</b>		<b>803.247</b>

Çizelge. 1. 4. 3. Dünya bor rezervi ve ülkelerin rezerv ömrü (Eti Holding AŞ)

ÜLKE	GÖRÜNÜR EKONOMİK REZERV	TOPLAM REZERV (GÖR. +MUH. +MÜM. )	GÖRÜNÜR EKONOMİK REZERV ÖMRÜ(YIL)	TOPLAM REZERV ÖMRÜ (YIL)
	BİN TON B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			
TÜRKİYE	375. 000	644. 000	240	412
ABD	45. 000	105. 000	33	76
RUSYA	28. 000	140. 000	16	78
ÇİN	27. 000	36. 000	17	23
ŞİLİ	8. 000	41. 000	5	26
BOLİVYA	4. 000	19. 000	3	12
PERU	4. 000	22. 000	3	14
ARJANTİN	2. 000	9. 000	1	6
SIRBİSTAN	3. 000	3. 000	2	2
TOPLAM	496 000	1 019 000	317	652

Tablolardan da görüleceği gibi şimdiye kadar yapılan arama sonucuna, % B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bazında ülkemizin toplam dünya bor rezervlerindeki payı % 63, dünyadaki en büyük üretici durumundaki US Borax' ın kontrolü altındaki bor rezervlerinin (ABD ve Arjantin) payı ise % 11 civarındadır. Bu veriler Türkiye' nin dünyanın en büyük bor kaynaklarına sahip olduğunu açıkça göstermektedir.

ABD ve Türkiye dünyanın en büyük iki bor bileşikleri üreticisidir. Bu iki ülkenin toplamı, dünya bor rezervlerinin yaklaşık % 90' nını oluşturur (Harben, 1995).

## 1. 5. Bor Ürünleri ve Kullanım Alanları

Bor doğada asla serbest halde bulunmaz fakat değişmez bir şekilde, diğer elementlerin oksitleri ile birleşiminden  $B_2O_3$  olarak oluşur. Endüstrinin çeşitli dallarında kullanılan bor bileşimleri, bor içeren cevherlerden üretilir (Kemp, 1956).

Farklı kullanım alanları ve yararları bulunan bor minerali, uygarlığın ilk zamanlarından itibaren bilinmektedir. Altın ve gümüş kuyumcuları tarafından akışkanlığı artırdığı için; seramikçiler tarafından ise sırlama işinde kullanılmıştır. Ayrıca mikrop öldürme özelliğinden dolayı Mısırlılar tarafından yine tedavi amaçlı ve mumyalama işlerinde; Eski Yunanlılar tarafından ise temizlik maddesi olarak kullanıldığı tahmin edilmektedir

Ancak bor mineralinin kullanım alanlarına dair ilk yazılı metine, 762 senesinde Arap yerleşimleri çevresinde rastlanıyor. Bu tarihten kısa bir süre sonra Çin'e; sonrasında da Avrupa'ya, kimyaya ilişkin Arapça dilinde yazılan kaynakların çevrilmesi sonucu 12. ve 13. yüzyılda taşınmıştır. 15. yüzyıla gelindiğinde, boraks ticareti Venediklilerin eline geçmiş ve 200 yıl kadar onlar tarafından devam ettirilmiştir. 17. yüzyılda Hollandalılar ticareti üstlenmiş, işlenmesi konusunda da oldukça fazla bir bilgi birikimine sahip olmuşlardır. 1900'lü yıllara gelindiğinde İtalya'da keşfedilen doğal borik asit, Avrupa pazarının ihtiyacını büyük oranda karşılamıştır. Bu tarihlerden sonra dünyanın çeşitli yerlerinde borat yatakları keşfedilmiştir (Serpek, 2003).

Boratların, cam, seramik, deterjan içeren endüstrilerde çok çeşitli uygulama alanları mevcuttur. Yine boratlar yüksek gerilime dayanıklı cam elyafı imalinde kullanılır. Ayrıca bor optik cam, borcam, ve evsel pyrex gibi özel camlarda dayanımı arttırmada, ısı yalıtımında kullanılmaktadır. Düşük termal genişleme seviyesi vermesi açısından önemlidir. Bor bileşikleri yakma yüzeyi ile oksijenin temasını engelleyerek, alevlenebilirliği geciktirme özelliğine sahip olduğundan dolayı, tekstilde alev geciktirici olarak kullanılır. Sodyum boratlar ve borik asit kereste, tahta parçaları, kağıt ve pamuk üretimi gibi selüloz maddelerde kullanılır (Şener ve ark., 2000).

Endüstride çok yaygın ve çok çeşitli kullanım alanlarına sahip bor bileşiklerinin önemi ve kullanım alanları gün geçtikçe artmaktadır. Günümüzde 400'den fazla üründe vazgeçilmez bir element olarak kullanılmaktadır. Kullanım alanlarını günlük hayatımızın hemen her yerinde görmek mümkündür. Bor camlarda, motor yağlarında ve

çelik jantlarda, araba boyalarının içine katılarak parlaklığı ve kolay çizilmemeyi sağlıyor. Lastiklerin içindeki çelik teller borla güçlendiriliyor, bilgisayarlardan wolkmene kadar bilgi akışını kesintisiz sağlayan ince optik liflerde bor olmadan sağlam olmuyor, tarım ilaçlarında ve gübrelere, gıda ve hamur işi yapılan kalıplarda da bor kullanılıyor (Anonim, 2000).

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

### 1. 5. 1. Cam sanayi

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

Cam elyafı, borosilikat camlar gibi cam tüketimi kategorileri arasında termal, kimyasal ve mekanik özellikleri açısından önemli farklılık söz konusudur. Bor oksit camlarda yüksek kimyasal dayanım, düşük termal genleşme ve düşük elektriksel özgül iletkenliğe sahiptir (Cook, 2000).

Yalıtım tipi cam elyafında bor oksit oranı % 4 ve % 5 arasında olup, borosilikat, e-cam ya da tekstil tipi cam elyafında ise bor oksit oranı % 6 ve % 10 arasındadır (Carr, 2000).

Cam Elyafı: Kullanılan bor oksidin ABD' de % 24' ü, B.Avrupa' da % 14' ü yalıtıcı cam elyafına harcanmaktadır. Ergimiş cama % 7 borik oksit verecek şekilde boraks pentahidrat veya üleksit-probertit katılmaktadır. Maliyetine bağlı olarak sulu veya susuz tipleri kullanılmakta, bazı hallerde de borik asitten yararlanılmaktadır. Arzulanan yalıtıcılık derecesine göre çeşitli spesifikasyonlar tanımlanır: R-1, R-7 gibi. Roll, lort veya sünger halinde imal edilmektedir.

Hafifliđi, fiyatının dūşüklüđü, gerilmeye olan direnci ve kimyasal etkilere dayanıklılığı nedeniyle plastiklerde, sinai elyaf, lastik ve kâğıtta yer edinmiş olan cam elyaf, kullanıldığı malzemelere sertlik ve dayanıklılık kazandırmaktadır. Böylece sertleşmiş plastikler otomotiv, uçak sanayilerinde, çelik ve diğer metalleri ikame etmeye başlamıştır. Ayrıca spor malzemelerinde de (kayaklar, tenis raketleri v.b.) kullanılmaktadır. Yapılmakta olan araştırmalar yeni kullanım alanlarının da olacağını göstermektedir. Optik cam elyafı, ışık fotonlarının etkin biçimde transferini sağlamaktadır. İngiliz Felecon' un ürettiği yeni bir elyaf saniyede 140 milyon baytı 27 km. uzağa taşıyabilmektedir. Bu lifler % 6 borik asit ihtiva etmektedir. Phillips' in Hollanda' daki fabrikasında bu lifler üretilmektedir.

Borosilikat camlar: Camın ısıya dayanmasını, cam imalatı sırasında çabuk ergimesini önleyen bor; yansıtma, kırma, parlama gibi özelliklerini de arttırmaktadır. Bor, camı asite ve çizilmeye karşı korur. Cam eriğinin % 0.5 ile % 0.23' ü bor oksitten oluşmaktadır. Örneğin Pyrex' de % 13.5 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vardır. Genellikle cama boraks, kolemanit, borik asit halinde karma olarak ilave edilmektedir. Otolar, fırınlar, çamaşır makinaları, çanak/çömlek vb. de bu tür camlar tercih edilmektedir. ABD' de bu tür cam üreten 100' e yakın firma vardır.

### 1. 5. 2. Seramik sanayi

Emayelerin viskozitesini ve dolgunlaşma ısını azaltan borik asit % 20 ye kadar kullanılabilir. Özellikle emayeye katılan hammaddelerin % 17–32' si borik oksit olup, sulu boraks tercih edilir. Bazı hallerde borik oksit veya susuz boraks da kullanılır. Metalle kaplanan emaye onun paslanmasını önler ve görünüşüne güzellik katar. Çelik, alüminyum, bakır, altın ve gümüş emaye ile kaplanabilir. Emaye asite karşı dayanıklılığı artırır. Mutfak aletlerinin çoğu emaye kaplamalıdır. Banyolar, kimya sanayi teçhizatı, su tankları, silahlar v.b. de kaplanır. 1981 yılında İngiltere'nin seramik sır endüstrisinin yıllık borat tüketimi 4.000 ton civarındaydı. seramiği çizilmeye karşı dayanıklı kılan bor % 3–4 kolemanit halinde sırlara katılır.

### 1. 5. 3. Temizleme ve beyazlatma sanayi

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

Çamaşır yıkamada kullanılan deterjanlara katılan sodyum perborat aktif bir oksijen kaynağı olduğundan etkili bir ağartıcıdır. Perboratların çamaşır yıkamada klorlu temizleyicilerin yerini alması sıcak veya soğuk su kullanımına bağlıdır. Çünkü perboratlar ancak 55 °C' nin üstünde aktif hale geçerler (Anonim, 2002).

### 1. 5. 4. Yanmayı önleyici (geciktirici) maddeler ve ahşap endüstrisi

Borik asit ve boratlar selülozik maddelere, ateşe karşı dayanıklılık sağlarlar. Tutuşma sıcaklığına gelmeden selülozdaki su moleküllerini uzaklaştırırlar ve oluşan kömürün yüzeyini kaplayarak daha ileri bir yanmayı engeller. Ateşe dayanıklı madde olarak selülozik yalıtım maddelerinin kullanımı borik asit artmasına yol açmıştır. Avustralya ve ABD' de bu daldaki tüketim oldukça hızlı bir artış göstermiştir. Ancak son zamanlarda borik asit tüketiminde bir azalma olduğu gözlenmektedir.

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

Boraks, borik asit ve disodyum oktaborat tetrahidrat gibi bor türevleri ahşap koruma endüstrisi' nde başarılı bir şekilde kullanılmaktadır. Bu maddeler fungusid, insektisit ve yangın geciktirici özelliklere sahip olup çeşitli konsantrasyonlarda suda çözünen eriyikleri halinde kullanılmaktadır. Ayrıca, insanlar ve hayvanlar için zehirli olmayan, kokusuz, renksiz emprenye maddeleridir. Borlu emprenye maddeleri ağaç malzemeye daldırma, batırma, fırça ile sürme, püskürtme ya da vakum-basınçlı yöntemlerle tatbik edilmektedir (Anonim, 2004).

% 30' luk sodyum oktaborat çözeltisi ile muamele görmüş tahta malzeme yavaş yavaş kurutulursa bozunmadan ve küllenmeden uzun süre kullanılabilir (Baykal, 2003).

### 1. 5. 5. Tarım ve bor

Bor mineralleri bitki örtüsünün gelişmesini artırmak veya önlemek maksadıyla kullanılmaktadır. Bor değişken ölçülerde, birçok bitkinin temel besin maddesidir. Bor eksikliği görülen bitkiler arasında yumru köklü bitkiler (özellikle şeker pancarı) kaba yoncalar, meyva ağaçları, üzüm, zeytin, kahve, tütün ve pamuk sayılmaktadır. Bu gibi hallerde susuz boraks ve boraks pentahidrat içeren karışık bir gübre kullanılmaktadır. Bu da, suda çok eriyebilen sodyum pentaborat veya disodyum oktaboratın mahsulün üzerine püskürtülmesi ile uygulanmaktadır. Bor, sodyum klorat ve bromosol gibi bileşiklerle birlikte otların temizlenmesi veya toprağın sterilleştirilmesi gereken durumlarda da kullanılmaktadır.

### 1. 5. 6. Metalurji ve bor

Boratlar yüksek sıcaklıklarda düzgün, yapışkan, koruyucu ve temiz, çapaksız bir sıvı oluşturma özelliği nedeniyle demir dışı metal sanayiinde koruyucu bir cüruf oluşturu ve ergitmeyi hızlandırıcı madde olarak kullanılmaktadır. Bor bileşikleri, elektrolit kaplama sanayiinde, elektrolit elde edilmesinde sarf edilmektedir. Borik asit nikel kaplamada, fluoboratlar ve fluoborik asitler ise; kalay kurşun, bakır, nikel gibi demir dışı metaller için elektrolit olarak kullanılmaktadır.

Alaşımelerde, özellikle çeliğin sertliğini artırıcı olarak kullanılmaktadır. Bu konuda ferrobora oldukça önem kazanmaktadır. Çelik üretiminde 50 ppm bor ilavesi çeliğin sertleştirilebilme niteliğini geliştirmektedir.

Kanada, Batı Almanya, Japonya ve ülkemizde çelik üretiminde florit yerine kolemanit kullanılmaktadır (Anonim, 2002).

### 1. 5. 7. Otomobil hava yastıkları ve antifiriz

Bor, hava yastıklarının hemen şişmesini sağlamak amacıyla kullanılmaktadır. Çarpma anında, elementel bor ile potasyum nitrat toz karışımı elektronik sensör ile

harekete geçirilir. Sistemin harekete geçirilmesi ve hava yastıklarının harekete geçirilmesi için geçen toplam zaman 40 milisaniyedir. Ayrıca otomobillerde antifriz olarak ve hidrolik sistemlerde de kullanılmaktadır (Baykal, 2003).

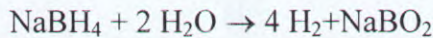
### 1. 5. 8. Nükleer uygulamalar

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

Atom reaktörlerinin kontrol sistemleri ile soğutma havuzlarında ve reaktörlerin alarm ile kapatılmasında bor kullanılmaktadır (Topal, 2001).

### 1. 5. 9. Yakıt sektörü ve bor

Millennium Cell firmasının geliştirdiği, sodyum bor hidrür esaslı bir kimyasal depolama teknolojisi olup sulu sodyum bor hidrür çözeltisinin tescilli bir katalizörle reaksiyona sokularak hidrojen ve sodyum meta borat oluşumuna dayanmaktadır. Bu sistemle dakikada 800-900 L hidrojen üretimi mümkün olmakla birlikte, reaksiyon sonucu herhangi bir gaz emisyonu söz konusu olmamaktadır. Yakıt pillerinde kullanılabilirliği ve iyi bir enerji taşıyıcı olması sebebiyle sodyum bor hidrürün, geleceğin yakıtı olacağı düşünülmektedir.



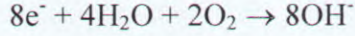
Millennium Cell bazı bor esaslı bileşiklerden direkt olarak elektrik elde etme sistemlerinin patentini almıştır. Bu işlem ise sadece elektro oksidasyona dayanır.

Bor hidrür anyonu için kimyasal reaksiyon;



şeklinde gerçekleşir.

Denklemin ikinci tarafındaki elektronlar dış devreye doğru hareket eder ve elektronik aletler için elektrik gücü sağlar. Elektrik devresini tamamlamak için katot, elektronları almalıdır. Hava bir katot olabilir. Katot, bor hidrürden serbest kalan elektronlar için oksijeni kullanır ve hava katot olduğunda reaksiyon;



şeklindedir. Böylece devre tamamlanır ve bu reaksiyonlar akü kimyası oluşur.

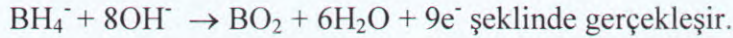


Sodyum bor hidrür akülerde negatif yüklü bor hidrürün ( $BH_4^-$ ) hepsi pozitif yüklü sodyum ( $Na^+$ ) atomları ile dengelenir ve son olarak aşağıdaki reaksiyon gerçekleşir.



Bor hidrür yakıt pilinin toplam elektrokimyasal reaksiyonu bor hidrür akü ile aynı şekilde gerçekleşir. Bor hidrür yakıt pili ve bor hidrür akü arasındaki temel fark; yakıt pili elektrik üretirken ve bor hidrür akü elektrik depolar.

Bor hidrür yakıt için elektrotta meydana gelen kimyasal olaylar;



Yakıtını havadaki oksijenden direkt olarak alan katodik (hava) elektron reaksiyonu ise;

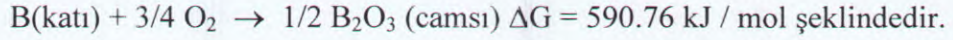


Elektrokimyasal enerjiyi elektrik enerjisine çeviren yakıt pillerinin, cep telefonlarından güç üretim santrallerine kadar geniş uygulama alanları ve farklı türleri vardır. Böyle bir yakıt pilinde sodyum bor hidrürün ağırlıkça % 44' lük çözeltisi kullanılırsa 1 litre çözültiden 5.11 kwh enerji elde edilebilir ki bu değer 1 litre benzinden teorik olarak elde edilebilecek enerjinin % 56' sına eşittir.

Borun aşırı derecede patlama/yanıcılık özelliği olduğu ve ekzotermik olan kimyasal reaksiyonu sonucunda bir gaz emisyonunun olmadığı bilinmektedir. Bu özellikleri göz önüne alınarak, 1950' li yıllardan bu yana borun alternatif bir yakıt olarak kullanılması üzerine ABD, eski Sovyetler Birliği, Almanya, Fransa, Kanada gibi sanayileşmiş ülkelerde çalışmaların sürdüğü bilinmektedir. Saflaştırılmış borun, 3/4 oranında saf oksijenle yakma hücresine alınarak, pistonun sıkıştırılmasıyla sağlanan 100 bar basınç altında ekzotermik bir reaksiyona girmesine ve bunun sonucunda patlayarak pistonu yukarı hareket ettirmesine dayanmaktadır.

Sistemin girdisi saf bor ve % 99–100 derecesinde saf oksijendir. Oda sıcaklığında yanma, patlama özelliği olmayan bor, oksijenle ¾ oranında karışım haline getirilerek basınca maruz kaldığında patlama ve içten yanmalı motorlarda istenen itme

kuvvetini sağlamaktadır. Sistemin çalışması sırasında meydana gelen kimyasal reaksiyon;



Bor yakıtı kullanmanın avantajları şöyle sıralanabilir;

- Bor yakıtı, kolaylıkla yanmayan bir yapıdadır. Dolayısıyla infilak etme, kıvılcımla, ateşle tutuşma riski yoktur. Bir kaza anında patlama meydana gelmeyecektir.
- Aynı ağırlıktaki hidrojen borun 11 misli hacim kaplar. Ayrıca hidrojenin kalın bir tank içinde tutulması da gerekmektedir. Bor yakıtları bir yakıt tankında değil, flement (iplik) yapısıyla bir makara üzerinde yer alacaktır. Uçuculuğu olmadığından yıllarca kullanılsa da eksilmeyecektir.
- Borun en büyük avantajlarından biri çevre dostu olmasıdır. Kimyasal reaksiyon denkleminde de görüleceği üzere, yanma sonrası gaz emisyonu olmamaktadır (Eraslan ve Karabaş, 2002).

#### 1. 5. 10. Borun süper iletken malzemelere ve süper kaygan yüzeylere katkısı

Süper iletkenlik, sıcaklığın belli bir noktanın altına düşürülmesi ile tüm elektriksel direncin kaybolması anlamına geliyor. Bu belli sıcaklık ise, genel olarak – 273 °C olan ‘mutlak sıfır’ noktasına yakın sıcaklıklardır. Ortamda böylesine düşük bir sıcaklık elde etmeye çalışmak, oldukça pahalı malzemeler ve teknoloji kullanmak anlamına geliyor. Bu nedenle araştırmacılar, süper iletkenleri görece yüksek sıcaklıklarda üretmeye yönelik çalışmalar yapmaktadır. Bunun anlamı, bir malzemeyi süper iletken hale getirmek için mutlaka –273 °C’ yi tutturmaya gerek olmadığıdır. Başka bir deyişle, bir malzeme (magnezyum diborit gibi) –234 °C’ de süper iletkenlik sağlayabilir. Gelecekte üretilen diğer malzemeler, daha yüksek sıcaklıklarda süper iletkenlik sağlayabilir.

Santrallerde üretilen elektrik, hatlarla şehirlerimize taşınırken üzerlerinden geçtikleri malzemelerin elektriksel dirençleri yüzünden, oldukça büyük bir kayba uğramaktadır. Elektriksel direncin olmaması, enerji kaybının da olmamasını beraberinde getirmektedir. Bununla beraber, süper iletkenlerin bir diğer yararı olarak mikro elektronikte aşırı ısının önlenildiğine değinilebilir. Bilgisayarlarımızda

kullandığımız entegreler, çipler vs. gibi düzenekler, daima ısınma problemiyle karşı karşıya kalmaktadır. Isınma problemi, bu devrelerde kullanılan malzemelerin dirençlerinin olmamasından kaynaklanmaktadır. Süper iletkenlerin bu devrelerin yapılmasında kullanılması, artık elektronik cihazlarımızdaki yanma sorununu ortadan kaldıracaktır.

Sürtünme, bilimin aşmaya çalıştığı önemli bir problemdir. Borun bu problemin çözümüne dair oynadığı rolün kritik bir yeri bulunmaktadır. Borik asit özelliklerinden yararlanılarak yapılan ve sürtünmeyi neredeyse ortadan kaldıran karbon film kaplaması, çözüme dair önemli bir adımdır. Düşük sürtünme katsayısı ki bu karbon filmde 0.001 gibi çok düşük bir değerdir, malzemelerin kullanılışı ve ömrü açısından büyük önem teşkil etmektedir. Örneğin, sanayide kullanılan makineler için sürtünme ciddi bir sorundur. Hem enerji kaybına neden olur, hem de malzemelerin ömrünü kısaltır. Aynı durum tabii ki günlük hayatta kullandığımız şeyler için de geçerli. Bu malzemelerin yüzeylerini karbon film ile kapladığımızda ki karbon film metal yüzeylere çok iyi yapışmaktadır, hem enerji tasarrufu sağlamış hem de parçaların aşınımını çok büyük bir oranda azaltmış ve dolayısıyla bakım masraflarını çok düşük seviyelere indirmiş oluruz (Serpek, 2003).

### **1. 5. 11. Borun lityum-bor-fosfat bileşiklerindeki önemi**

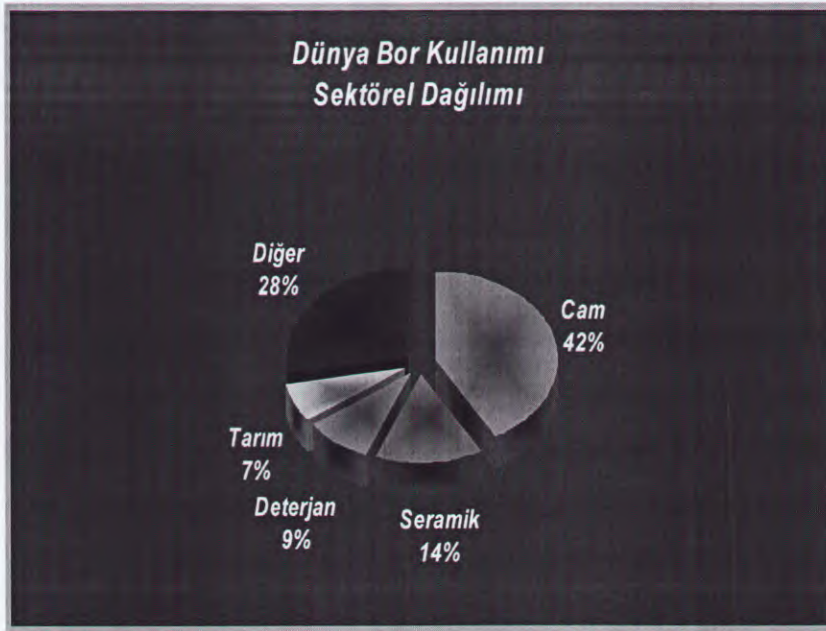
Lityum elementi içeren metal-bor-fosfatlı bileşikler, endüstri ve teknolojik malzemelerde önemli bir yere sahiptir. Örneğin  $\text{LiFePO}_4$  bileşiği, tekrar şarj edilebilir pillerde kullanılan bir malzemedir. Bu bileşiğin üretim maliyetlerinin ucuz olması, toksik etkisinin bulunmaması, nem çekmemesi ve çevre dostu olması nedeniyle bu malzemenin endüstriyel ve teknolojik önemini arttırmıştır.

Ultraviyole (UV) ışın kaynakları yüksek yoğunluklu optik disk yapımı, elektronik, malzeme hazırlama ve medikal işlemlerde fazla miktarda talep edilmektedir. Pek çok uygulamada lazer ışınlarının doğrudan üretimi için uygun frekans ve güç özelliklerine sahip kaynak bulunmamaktadır. İstenilen güç ve frekans, lazer demetinin non-lineer optik kristalden geçirilmesi ile elde edilmektedir.

Boratlar, kendilerine özgü kristal ve elektronik yapıları, yüksek ölçüde polarize olabilmeleri, mükemmel şeffaflık ve non-lineer özellikleri, iyi mekanik ve kimyasal

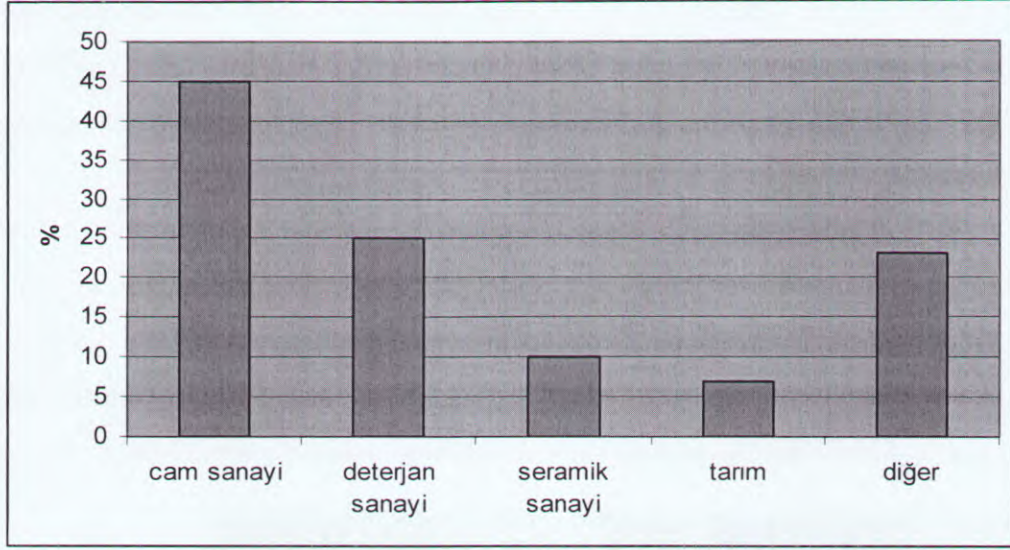
parametrelere sahip olmaları nedeniyle yeni non-lineer optik malzemelerin keşfi ve tanımlanmasında çarpıcı bir aday olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu nedenlerle, son zamanlarda yapılan araştırmalar, boratların sentezlenmesi ve karakterizasyonu üzerinde odaklanmıştır.

En çok bilinen lityum borat bileşiği olan  $\text{LiB}_3\text{O}_5$  (LBO), 1989'daki ilk keşfinden günümüze dek non-lineer optik uygulamalarda kullanılan en önemli kristal haline gelmiştir. Yüksek bozulma eşiği, çok geniş geçiş aralığı ve kimyasal kararlılık gibi özelliklere sahip olması nedeniyle LBO, kaynak, radar, lazer silahları yapımı, cerrahi ve haberleşme gibi alanlarda yaygın olarak kullanılmaktadır (Anonim, 2004).



Şekil 1. 5. 11. 1. Dünya bor kullanımı sektörel dağılımı (Eti Holding AŞ).

Dünya toplam bor tüketiminin % 20'si yalıtım camı elyafı, % 14' ü tekstil cam elyafı, % 8' i borosilikat cam üretiminde olmak üzere toplam % 42' si cam sanayinde kullanılmaktadır. Deterjan sanayi tüketimi toplamının % 9' u kadardır. Seramik, tarım ve diğer kullanım alanları sırasıyla toplamın % 14, % 7 ve % 28 dolayındadır.



Şekil 1. 5. 11. 2. Türkiye bor kullanımı sektörel dağılımı (Eti Holding AŞ).

Türkiye’ de bor kullanımında sektörel dağılım yukarıdaki grafikte gösterildiği gibidir. Bor madenlerinin rafine bor üretimi dışındaki tüketiminin en yüksek olduğu metalurji sektöründe demir-çelik endüstrisindeki üretim artışları önemli rol oynamaktadır.

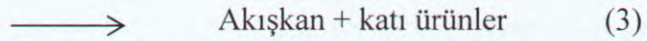
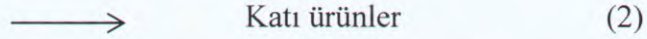
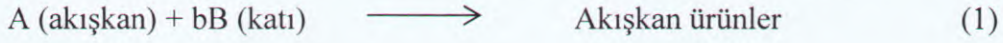
**Çizelge. 1. 5. 11. 1.** Bor elementinin kullanım alanları ve yerleri ( Not: [www.maden.org.tr](http://www.maden.org.tr) internet adresinden alınmıştır)

<b>KULLANIM ALANI</b>	<b>KULLANIM YERLERİ</b>
<b>Askeri &amp; Zırhlı Araçlar</b>	Zırh plakalar, seramik plakalar, ateşli silah namluları vb.
<b>Cam Sanayi</b>	Borosilikat camlar, laboratuvar camları, uçak camları, borcam, pyrex, izole cam elyafı, tekstil cam elyafı, optik lifler, şişe, diğer düz camlar, otomotiv camları vb.
<b>Elektronik ve Bilgisayar Sanayi</b>	Mikro chipler, LCD ekranları, CD-sürücüler, akım levhaları, bilgisayar ağlarında; ısıya-aşınmaya dayanıklı fiber optik kablolar, yarı iletkenler, vakum tüpler, dielektrik malzemeler, elektrik kondansatörleri, kapasitörler, gecikmeli sigortalar, bataryalar, laser yazıcı tonerleri vb.
<b>Enerji Sektörü</b>	Güneş enerjisinin depolanması, güneş pillerinde koruyucu olarak, hücre yakıtları vb.
<b>Fotoğrafçılık ve Görüş Sis. İlaç ve Kozmetik Sanayi</b>	Kamera, mercek camları, fotoğraf makineleri, dürbünler ve film imalatları, Dezenfekte ediciler, antiseptikler, diş macunları, lens solüsyonları, kolonya, parfüm, şampuan vb.
<b>İletişim Araçlarında</b>	Cep telefonları, modemler, televizyonlar vb.
<b>İnşaat Sektöründe</b>	Çimentoya mukavemet artırıcı ve izolasyon amaçlı olarak,
<b>Kağıt Sanayi</b>	Beyazlatıcı olarak,
<b>Kauçuk ve Plastik Sanayi</b>	Naylon, plastik malzemeler vb.
<b>Kimya Sanayi</b>	Elektrolitik işlemler, flotasyon ilaçları, banyo çözeltileri, katalistler, atık temizleme amaçlı olarak, petrol boya, yanmayan ve erimeyen boyalar, tekstil boya, yapıştırıcılar, korozyon önleyiciler, mürekkep, pasta ve cilalar, kibrit, kireçlenme önleyicileri, dezenfektan sıvılar, sabun, toz deterjanlar, toz beyazlatıcılar, parlaticılar mumyalama vb.
<b>Koruyucu</b>	Ahşap malzemeler, ağaçlarda koruyucu, boya ve vernik kurutucularında,
<b>Makine Sanayi</b>	Manyetik cihazlar, zımpara ve aşındırıcılar kompozit malzemeler vb.
<b>Metalürji</b>	Kaplama sanayinde elektrolit olarak, paslanmaz ve alaşımlı çelik, sürtünmeye - aşınmaya karşı dayanıklı malzemeler, kaynak elektrotları, metalurjik flaks, refrakterler, briket malzemeleri, lehimleme, kesiciler kompozit malzemeler, zımpara ve aşındırıcılar vb.
<b>Nükleer Sanayi</b>	Reaktör aksamları, nötron emiciler, reaktör kontrol çubukları, nükleer kazalarda güvenlik amaçlı ve nükleer atık depolayıcı olarak,
<b>Otomobil Sanayi</b>	Hava yastıklarında, hidroliklerde, plastik aksamda, yağlarda ve metal aksamalarda, ısı ve ses yalıtımı sağlamak amacıyla, antifrizler vb.
<b>Seramik Sanayi</b>	Emaye, sır, fayans, porselen boya vb.
<b>Spor Malzemeleri</b>	Kayak aksamları, tenis raketleri, balık oltaları, golf sopaları vb.
<b>Tarım Sektörü</b>	Biyolojik gelişim ve kontrol kimyasalları, gübreler, böcek-bitki öldürücüler, yabancı otlar vb.
<b>Tekstil Sektörü</b>	Isıya dayanıklı kumaşlar, yanmayı geciktirici ve önleyici selülozik malzemeler, izolasyon malzemeleri vb.
<b>Tıp</b>	Ostreopoz tedavilerinde, psikiyatride, kemik gelişiminde ve menopoz tedavisinde, BNTC beyin kanserlerinin tedavisinde, manyetik rezonans,
<b>Uzay ve Havacılık Sanayi</b>	Sürtünmeye-aşınmaya ve ısıya dayanıklı malzemeler, roket yakıtı, uydular, uçaklar, helikopterler, zeplinler, balonlar vb.

## 1. 6. Reaksiyon Kinetiği

### 1. 6. 1. Akışkan-katı reaksiyonları

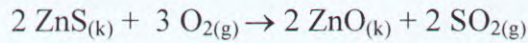
Heterojen reaksiyonlarda bir gaz ya da sıvı akışkan katı ile teması sonucu reaksiyon vererek ürünlere dönüşür. Oluşan reaksiyonlar aşağıdaki gibi açıklanabilir;



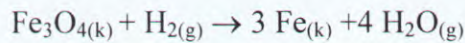
Katı parçacıkların büyüklüğü, 2. ve 3. reaksiyonlar tarafından katı bir ürün oluşturdukları ya da kabuk teşkil etmeyen bir kül olarak kalan büyük miktarda safsızlık içerdikleri zaman, reaksiyon esnasında değişmeden kalır. Parçacıkların büyüklüğü, 1. reaksiyonda saf B kullanıldığında ya da kabuk teşkil eden bir ürün oluştuğunda reaksiyon esnasında büzülür.

Akışkan - katı reaksiyonlar çok çeşitli olup, endüstriyel alanda büyük bir öneme sahiptir. Bunların içinden katının reaksiyon sırasında boyutunda sezilebilir bir değişimin olmadığı reaksiyonlar şöyle sıralanabilir;

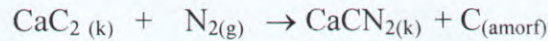
- Sülfür cevherinin metal oksit ürünlere oksidasyonu reaksiyonu ve bu reaksiyona örnek olarak çinko oksidin eldesi verilebilir



- Atmosferde indirgenme ile oksitlerinden metallerin eldesi reaksiyonları ve bu reaksiyonlara örnek olarak demirin eldesi verilebilir;

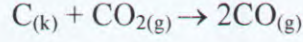
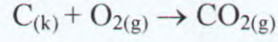


- Kalsiyum siyanad oluşumu için kalsiyum karbürün nitrojenasyonu reaksiyonu ve bu reaksiyona örnek olarak aşağıdaki reaksiyon verilebilir;

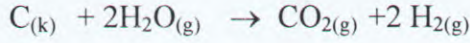
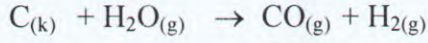


- Metal kaplama gibi, katıların koruyucu yüzey işlemi reaksiyonları

Akışkan-katı reaksiyonlarının en yaygın örnekleri, katı büyüklüğünün değiştiği kömür briketleri, tahta gibi maddelerin karbonlu reaksiyonlarıdır. Örneğin, aşağıdaki reaksiyonlarla, bir miktar hava ile gaz üretilirken,

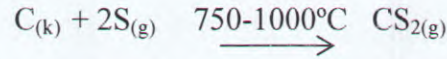


su buharı ile su gazı eldesi gerçekleşir;

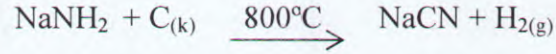


Katı büyüklüğünün değiştiği diğer reaksiyonlar;

- 1) Elementlerden karbon di sülfürün üretimi



- 2) Sodyum amiddan sodyum siyanad üretimi



- 3) Sodyumsülfid ve sülfürden sodyumtiyosülfat üretimi



Akışkan katı reaksiyonlarının hız ifadeleri için, ilerleyen dönüşüm modeli ve reaksiyona girmemiş çekirdek modeli olmak üzere iki model bulunmaktadır.

### 1. 6. 1. 1. İlerleyen dönüşüm modeli

Bu modelde gaz reaktantın taneciğın içine girdiği ve tanecikle tamamen reaksiyon verdiği, çoğunluklarda parçacığın farklı noktalarında ve farklı hızlarda olduğu düşünülebilir. Böylece reaksiyona giren katı partikülün içinde sürekli bir dönüşüme uğrar.

### 1. 6. 1. 2. Reaksiyona girmemiş çekirdek modeli

Bu modelde reaksiyon önce parçacığın dış yüzeyinde oluşur. Sonra reaksiyon katının içine doğru hareket eder ve hareket ettikçe reaksiyon esnasında büzülen parçacığın merkezinde reaksiyona girmemiş bir çekirdek varolduğu düşünülür.

#### 1. 6. 1. 2. 1. Sabit boyutlu küresel tanecikler için reaksiyona girmemiş çekirdek modeli

Bu modelde reaksiyon beş adımda gerçekleşir.

1. adım; Katının yüzeyindeki tanecikleri çevreleyen bir film tarafından gaz halindeki reaktantın difüzyonu

2. adım; Reaksiyona girmemiş çekirdeğin etrafını çevreleyen kül tarafından reaktantın difüzyonu ve nüfuzu

3. adım; Bu reaksiyon yüzeyinde katı ile gaz haldeki reaktantın reaksiyonu

4. adım; Katının dış yüzeyindeki kül vasıtasıyla gaz haldeki ürünlerin difüzyonu

5. adım; Akışkanın ana kütesine dönen gaz film tarafından gaz haldeki ürünlerin difüzyonu

Gaz haldeki ürünlerin oluşmadığı yada reaksiyonun tek yönlü olduğu durumlarda bu adımlardan 4. ve 5. adımlar reaksiyona karşı direkt olarak direnç göstermezler. Reaksiyonun hızı üzerine direnç gösteren adımlar birbirinden farklı olup hızı kontrol eden adım en yüksek direnci gösteren adımdır.

Bu modelde üç tip kontrol bulunmaktadır;

- 1) Akışkan filminden difüzyon kontrollü
- 2) Kül filminden difüzyon kontrollü
- 3) Kimyasal reaksiyon kontrollü

Küresel tanecikler için entegre hız denklemleri tabloda gösterilmiştir.



Yukarıdaki reaksiyonun hız kontrol basamağını belirlemek için en uygun yöntem deneysel sonuçlara göre Çizelge 1.6.1.2.1.1'de verilen  $t/t^*$  değerlerinin  $t$ 'ye karşı grafik edilmesidir. Hangi basamağa ait  $t/t^*$  değerleri ile orijinden geçen en uygun doğru elde edilirse, reaksiyon hızının bu basamak tarafından kontrol edildiği sonucuna

varılır.

### 1. 6. 1. 2. 2. Büzülen tanecik modeli

Saf karbon oksijen ile yanma reaksiyonu verdikçe kül tabakası oluşmadığı için reaksiyona giren partiküller büzülecek ve sonuçta kaybolacaktır. Bu tür sistemlerde reaksiyon üç aşamada gerçekleşir;

1. adım; reaksiyona giren akışkanın, akışkan filmi tarafından katı partikülün yüzeyine difüzyonu
2. adım; reaksiyona giren akışkan ve katının yüzeyde reaksiyonu
3. adım; akışkan ürünün, katının yüzeyinden akışkan filmine geçerek ana kütesine difüzyonu.

Kül tabakası olmadığından herhangi bir direnç söz konusu değildir.

Üç adımın direnci reaksiyon hızını kontrol edebilir ve hız denkleminin kimyasal reaksiyon kontrollü veya gaz filminden difüzyon kontrollü olduğu görülür.

**Kimyasal reaksiyon kontrollü:** Bu reaksiyonlarda sabit boyutlu taneciklerde kullanılan hız ifadeleri geçerlidir.

**Gaz filminden difüzyon kontrollü:** Bu reaksiyonlarda, partikül yüzeyindeki film direnci, akışkan ve partikül arasındaki bağıl hız, partikül büyüklüğü, akışkan özellikleri gibi faktörlere bağlıdır.

### 1. 6. 1. 3. Homojen Reaksiyon Modeli

Akışkan ve katı arasında homojen bir reaksiyonun olduğu durumlarda, akışkan taneciğin içine kolayca nüfuz eder ve homojen bir reaksiyon meydana gelir ve bu reaksiyonun hızı kontrol ettiği düşünülür. Homojen reaksiyonlar için kullanılan hız denklemleri ile reaksiyon hızı bulunabilir (Levenspiel, 1999).

Çizelge. 1. 6. 1. 2. 1. 1. Akışkan -katı reaksiyonları için entegre hız denklemleri

Durum	Hız Kontrol		$X_B=1$ için	
	Basamağı	Entegre Hız Denklemi	Gerekli Süre ( $t^*$ )	$t/t^*$
Akışkan Filminden	Akışkan	$t = \frac{\rho_B R}{3bkgC_{Ag}} X_B$	$t^* = \frac{\rho_B R}{3bkgC_{Ag}}$	$X_B$
	Difüzyon			
Sabit Boyutlu	Kül Filminden	$t = \frac{\rho_B R^2}{6bDeC_{Ag}} [1 - 3(1 - X_B)^{2/3} + 2(1 - X_B)]$	$t^* = \frac{\rho_B R^2}{6bDeC_{Ag}}$	$[1 - 3(1 - X_B)^{2/3} + 2(1 - X_B)]$
	Difüzyon			
Tanecikler	Kimyasal Reaks.	$t = \frac{\rho_B R}{bksC_{Ag}} [1 - (1 - X_B)^{1/3}]$	$t^* = \frac{\rho_B R}{bksC_{Ag}}$	$[1 - (1 - X_B)^{1/3}]$
	Akışkan Filminden	$t = \frac{\rho_B R^2}{2bDeC_{Ag}} [1 - (1 - X_B)^{2/3}]$	$t^* = \frac{\rho_B R^2}{2bDeC_{Ag}}$	$[1 - (1 - X_B)^{2/3}]$
Büzülen Küre	Difüzyon	$t (sabit) = \frac{R^{2/3}}{C_{Ag}} [1 - (1 - X_B)^{1/2}]$	$t^* (sabit) = \frac{R^{2/3}}{C_{Ag}}$	$[1 - (1 - X_B)^{1/2}]$
		<b>Küçük parçacıklar için</b>		
		<b>Büyük parçacıklar için</b>		
	Kimyasal Reaks.	$t = \frac{\rho_B R^{1/3}}{bksC_{Ag}} [1 - (1 - X_B)^{1/3}]$	$t^* = \frac{\rho_B R^{1/3}}{bksC_{Ag} M_B}$	$[1 - (1 - X_B)^{1/3}]$

Bu denklemlerde,  $\rho_B$ : Katı parçacığın ortalama yoğunluğu,  $C_A$ : Akışkanın konsantrasyonu,  $R_p$ : Katı parçacığın yarıçapı,  $X_B$ : Katı reaktantın dönüşüm kesri,  $b$ : 1 mol A ile reaksiyona giren katının mol sayısı,  $M_B$ : Katının ortalama molekül ağırlığı,  $De$ : Difüzyon katsayısı,  $k_s$ : reaksiyon hız sabiti,  $t$ : zaman,  $t^*$ : reaktantın tam dönüşüm için gerekli süre,  $k_g$ : kütle iletim katsayısıdır.

## 2. LİTERATÜR BİLDİRİŞLERİ

Bor mineralleri ile ilgili pek çok çalışma yapılmıştır. Çalışmalarda özellikle  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ve  $\text{HCl}$  çözeltileri ihtiva eden ortamlarda çözünme kinetiği incelenmiştir. Bu çalışmalarda asit konsantrasyonunun ve sıcaklığın çözünürlük üzerine etkisi incelenmiş, diğer çalışma şartlarından bahsedilmemiştir. Belirtilen şartlarda düşük asit konsantrasyonlarında, çözünürlüğün arttığı ortaya konulmuştur.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  çözeltisi ortamında, kristallerin yüzeyinde  $\text{CaSO}_4$  oluştuğu,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ortamında muhtemelen kalsiyum, magnezyum, sodyum fosfatın oluştuğu, nispeten çözünebilirliği düşük olan bir bozunma ürününün, boratların çözünürlüğünü engellediğini, aynı zamanda çözünme hızlarının ayrıntılı bir şekilde tayin edildiği bulunmuştur (Imamutdinova, 1967a, 1967b).

Gür (2002), Gür ve ark., (2006; 2007), yüksek katı / sıvı oranlarında kalsine edilmiş uleksit cevherinin amonyum klorür çözeltilerindeki çözünürlüğünü ve ayrıca kolemanitin sülfürik asit çözeltilerindeki çözünme kinetiğini araştırmışlardır. Çözünürlüğün azalan tanecik boyutu ve katı/sıvı oranı ve artan asit konsantrasyonu ile önemli ölçüde arttığını tespit etmişlerdir. Yine Gür (2007), kolemanitin sülfürik asit çözeltilerindeki çözünme kinetiğinin mekanizmasını incelemiş ve artan sülfat anyonları konsantrasyonu vasıtasıyla mineral yüzeyinde oluşan  $\text{CaSO}_4$  (anhidrit) ve  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (jips)' in çözünürlüğü çok büyük ölçüde sınırladığını ve çözünme mekanizmasını kontrol ettiğini tespit etmiştir.

$\text{H}_2\text{SO}_4$  çözeltisinde uleksitin çözünürlüğünü inceleyen Tunç ve arkadaşları,  $\text{CaSO}_4$  ve/veya  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ve  $\text{H}_3\text{BO}_3$  ürün tabakası boyunca  $\text{H}_3\text{O}^+$  iyonlarının difüzyonuyla kontrol edildiğini rapor etmişler (Tunç ve ark., 2001).

Boraks ve tinkalin dehidrasyon kinetiklerini termogravimetri ve diferansiyel termal analiz yöntemi ile incelemişlerdir. Tinkal veya boraks, yaklaşık olarak 330K'de suyunu kaybetmeye başladığını ve yaklaşık 875 K' de tamamlamakta olduğunu belirtmişlerdir (Ekmekyapar ve ark., 1997).

$\text{CO}_2$  ile doymuş suda inyoit ve indesit bor minerallerinin çözünürlüğü incelenmiş olup, her iki mineral içinde çözünürlüğün kimyasal kontrollü olduğu bulunmuştur (Alkan ve ark. 1991).

$\text{H}_3\text{PO}_4$  çözeltisinde uleksitin çözünürlüğü incelenmiş. Kütlece % 5'lik asit

çözeltisinde uleksit tanecikleri üzerinde oluşan katı bir  $H_3BO_3$  film tabakasının mineralin çözünme hızını sınırladığını tespit etmişlerdir (Zdanovski ve Biktagirova, 1967).

Kolemanitin sulu  $CH_3COOH$  çözeltisinde çözünme kinetiği incelenmiş olup, artan sıcaklık ve azalan tanecik boyutu ile çözünme hızının arttığı ancak karıştırma hızının etkisi olmadığı gözlenmiştir (Özmetin ve ark., 1996).

$CO_2$  ile doymuş suda uleksit ve kolemanit minerallerinin çözünürlüğü incelenmiş olup, çalışmalarda söz konusu minerallerin optimum çözünme şartları belirlenmiştir (Gülensoy ve Kocakerim 1977;1978).

Sulu  $SO_2$  ve  $CO_2$  çözeltilerinde uleksitin çözünürlüğü üzerine yapılan çalışmalarda, çözünme işleminin  $CO_2$  durumunda difüzyon kontrollü olduğu (Kocakerim ve ark., 1993) hâlbuki  $SO_2$  çözeltilerinde ise kimyasal reaksiyon kontrollü olduğu bulunmuştur (Alkan ve Kocakerim, 1987).

Klorla doyurulmuş suda kolemanitin çözünme kinetiği incelenmiştir. Bu çalışmada, mineralin reaksiyona giren kısmının partikül boyutu, katı/sıvı oranının azalması ve reaksiyon sıcaklığının artmasıyla arttığı belirlenmiştir (Ceyhun ve ark., 1999).

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 akış hızının etkisine bakılmıştır. Her iki mineralde de partikül büyüklüğünün küçülmesi ve sıcaklığın artmasıyla çözünme hızının arttığı fakat karıştırma hızı ve gaz akış hızından etkilenmediği, iki mineralde de çözünme hızının kimyasal kontrollü olduğu bulunmuştur (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' lik asit çözeltisi üzerindeki konsantrasyonlarda, uleksit kristalleri üzerinde oluşan katı bir  $H_3BO_3$  film tabakasının, mineralin çözünme hızını sınırladığı bulunmuştur (Zdanovskii ve Imamutdinova,1963).

Bor minerallerinin hidroklorik asit (Zdanovskii ve Imamutdinova,1963),

sülfürik asit (Kononova ve Nozhko, 1981) ve nitrik asit (Imamutdinova ve Bikchurova, 1967) çözeltilerindeki çözünürlükleri incelenmiştir. Bu çalışmalarda minerallerden oluşan ürünlerin yüzeyinde meydana gelen film tabakasının reaksiyon hızını etkilediği ve bu etki seviyesinin her bir asit ortamında farklı olduğu bulunmuştur.

CO<sub>2</sub> ile doymuş amonyak çözeltisinde uleksitin çözünürlüğü incelenmiş ve çözünme kinetiğinin homojen yalancı birinci mertebe hız modeliyle ifade edilebileceği bulunmuştur (Künkül ve ark. 1997). Bor minerallerinin oksalik asitte (Kalacheva ve ark., 1980), dikarboksilik asit ve hidrokorboksilik asitte (Nouruzova ve Benkovskii, 1973), formik asit çözeltilerinde (Mardanenko ve Karazhanov, 1973), çözünme hızları belirlenmiştir.

Ayrı bir çalışmada amonyum klorür çözeltisinde kalsine kolemanit liçing kinetiği incelenmiştir. Bu çalışmada artan kalsinasyon sıcaklığı, çözelti konsantrasyonu ve reaksiyon sıcaklığıyla çözünme hızının arttığı ve çözünme hızının kimyasal kontrollü olduğu bulunmuştur (Kum ve ark. 1994). Yine uleksitin Perklorik asit çözeltisinde çözünürlüğü incelenmiş ve çözünürlüğünün HNO<sub>3</sub> çözeltilerinden daha hızlı olduğu tespit edilmiştir (Imamutdinova ve Vladykina, 1969).

Bor elementi üzerinde yapılan çalışmalar incelendiğinde tinkalin amonyum asetat çözeltisinde çözünme kinetiğine rastlanılmamıştır. Bu amaçla sunulan çalışmada, tinkalin amonyum asetat çözeltisinde çözünme kinetiği incelenmiştir. Çalışmada tanecik boyutu, reaksiyon sıcaklığı, asit konsantrasyonu, katı/sıvı oranı ve karıştırma hızının çözünme hızı üzerindeki etkileri incelenmiştir. Çalışmanın amacı, tinkalin amonyum asetat ile olan reaksiyon kinetiğini incelemek ve ayrıca çalışmamıza paralel veya çalışmamızla ilgili yapılacak olan gelecek çalışmalara ışık tutmaktır.

### 3. MATERYAL ve METOT

#### 3.1. Materyallerin Temini ve Hazırlanması

Denemelerde kullanılan tinkal minerali Etibank'a ait Eskişehir Kırka Eti Bor tesislerinden temin edilmiştir. Mineral safsızlıklardan temizlenmeden direkt maden yatağından çıkarıldığı şekliyle alınıp laboratuvar boyutunda bir kırıcı ile kırılmış ve laboratuvar tipi bir öğütücü ile öğütülmüştür. Öğütülen cevher, A.S.T.M. standart eleklerle -14+30, -30+40, -40+60, -60+140 meş'lik tane boyutlarına ayrılmıştır.

Çalışmada kullanılan tinkal mineralinin bazı özellikleri ve deneysel olarak belirlenen kimyasal bileşimi Çizelge 3.1'de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Denemelerde kullanılan tinkalin kimyasal bileşimi

<b>Bileşen</b>	<b>%</b>
Na <sub>2</sub> O	14.88
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	34.06
H <sub>2</sub> O	41.10
SiO <sub>2</sub>	1.20
CaO	4
MgO	4.46
Diğerleri	0.30
<b>Toplam</b>	<b>100.00</b>

#### 3.2. Çözündürme İşlemlerinin Yapıldığı Düzenek

Çözündürme işlemleri 250 mL' lik çift cidarlı cam bir reaktörde ve atmosfer basıncında yapılmıştır. Karıştırma işlemi için IKA marka bir mekanik karıştırıcı, reaksiyon sıcaklığını sabit tutmak için ise, HAAKE marka bir sabit sıcaklık sirkülatörü kullanılmıştır.

### 3.3. Çözme İşlemlerinde Kullanılan Parametreler

Çözme işlemlerinde kullanılan parametreler ve parametre değerleri Çizelge 3.2' de verilmektedir. Bu parametreler 3–30 dakika arasında değişen sürelerde yapılan denemelerle incelenmiştir.

Çizelge 3.2. Çözme işlemlerinde kullanılan parametreler ve bu parametrelerin değerleri

Parametre	Parametrenin Değeri
Tane Boyutu (mesh)	-14+30, -30+40*, -40+60, -60+140
Çözelti konsantrasyonu (mol.L <sup>-1</sup> )	0.01*, 0.02, 0.035, 0.050
Katı/Sıvı Oranı (g.mL <sup>-1</sup> )	0.04*, 0.06, 0.08, 0.1,
Reaksiyon Sıcaklığı (K)	293.15, 299.15*, 307.15, 315.15
Karıştırma Hızı (dev. dk <sup>-1</sup> )	350, 500*, 800, 1100

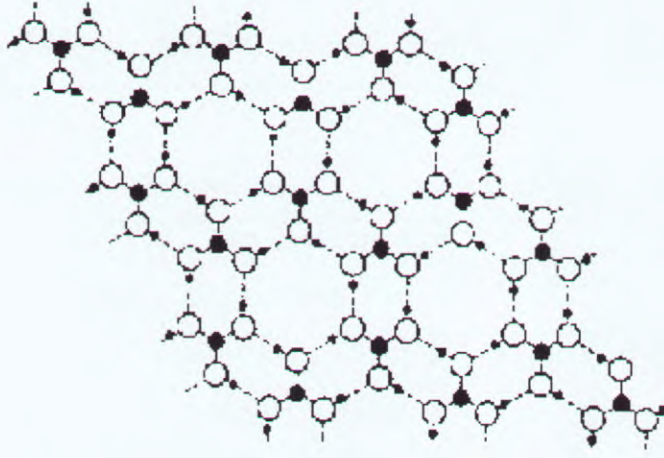
### 3.4. Çözme İşlemlerinin Yapılışı

Çözme işlemlerinde her defasında bilinen konsantrasyonlarda, reaksiyon kabına 100 mL NH<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>COO çözeltisi konmuştur. Reaksiyon kabı ve muhtevası reaksiyon sıcaklığına getirildikten sonra, belirli oranda katı örnek asit çözeltisine eklenmiştir. İstenilen süre boyunca kap muhtevası belli hızlarda karıştırılmıştır. Belirlenen süre sonunda karıştırılma işlemi durdurulmuş ve analize yetecek miktarda, reaksiyon muhtevasının bir kısmı alınarak büyük G-4 cam kroze ile vakum altında birkaç saniye içersinde süzülme işlemi yapılmış ve analize tabi tutulmuştur.

### 3.6. Reaksiyon Sonunda Elde Edilen Çözeltilerin Analizi

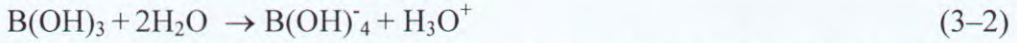
Ortoborik asit (H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>), molekül ağırlığı 61.811 g/mol, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içeriği % 56.3 ve 298.15 °C' de kristalin borik asidin standart oluşum ısısı -262.16 kcal/mol' dür (Adams, 1964). Ortoborik asitin kristal yapısı, Şekil 3. 2' de gösterildiği gibi, hidrojen bağları ile birbirlerine bağlanmış B(OH)<sub>3</sub> moleküllerinin oluşturduğu yaklaşık hegzagonal

simetrideki sonsuz düzlemlerden oluşmaktadır (Ross ve Edwars, 1967).



**Şekil 3.1.** Ortoborik asidin kristal yapısı

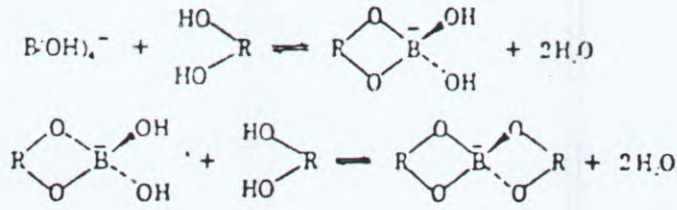
Borik asit, seyreltik sulu çözeltilerinde monomerik ve dissosiyeye olmamış  $B(OH)_3$  molekülleri halindedir. Borik asidin iyonizasyonu aşağıdaki eşitlik (3-2) ile gösterilmektedir.



Bu tepkime için iyonlaşma sabit değeri 25 °C' de  $5.84 \times 10^{-10}$  olmakla birlikte bu değer sıcaklıkla doğru orantılı olarak çok az değişmektedir. Borik asidin ikinci ve üçüncü iyonlaşma sabiti değerleri çok küçük olduğu için sulu çözeltilerinde monobazik asit olarak kabul edilmektedir. Yapılan ölçümlerde ikinci ve üçüncü iyonlaşma sabiti değerleri sırasıyla  $5 \times 10^{-13}$  ve  $5 \times 10^{-14}$  olarak bulunmuştur (Braman, 1968).

İyonlaşma sabiti temel alınarak hesaplanan pH ve ölçülen pH değerleri borik asit derişiminin artmasıyla ihmal edilemeyecek bir sapma göstermektedir. Bu durum artan borik asit derişimlerinde daha güçlü poliborik asit oluşumu ile açıklanmaktadır (Maya, 1976).

Borik asitin görünür iyonlaşma sabiti, ortamda güçlü elektrolitlerin bulunmasıyla artmaktadır. Örneğin, 25 °C' de 0.36 M ve 3 M NaCl çözeltilerinde borik asidin iyonlaşma sabiti  $1.29 \times 10^{-9}$  ve  $1.51 \times 10^{-9}$  olarak belirlenmiştir (Adams, 1964).

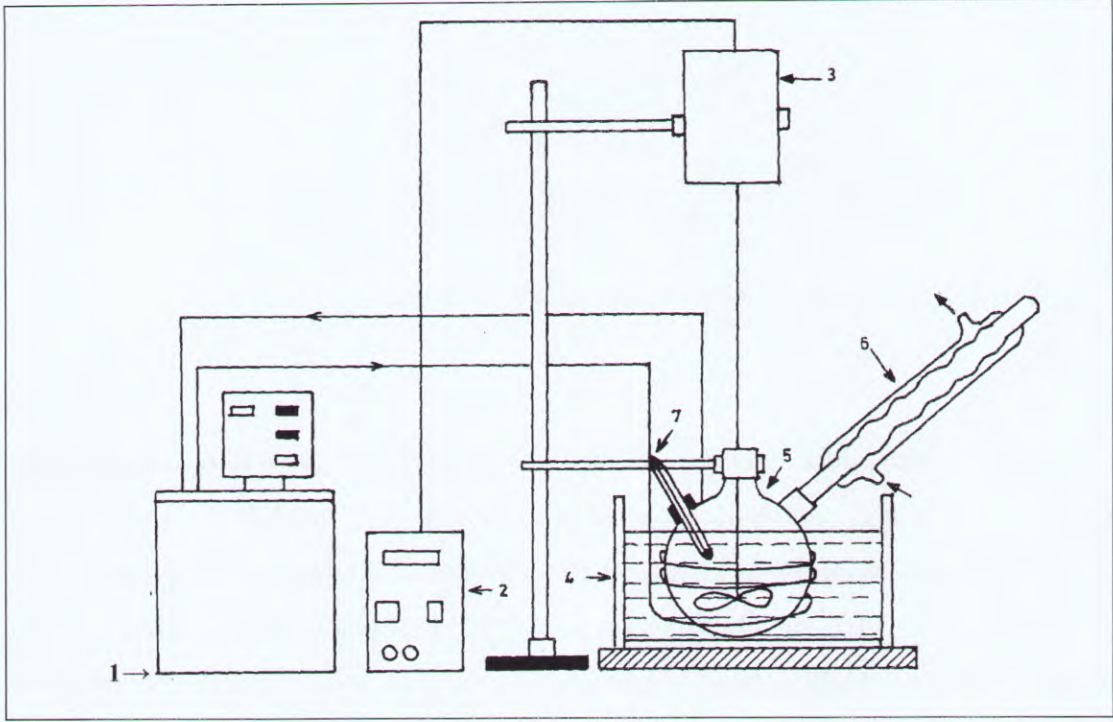


Şekil. 3. 2. 2. 1. 2. Mannitolün borik asit ile etkileşimi.

Borik asitin asidik özelliği,  $\text{B(OH)}_4^-$  veya poliborik anyonları ile kompleks oluşturan polihidrik alkollerle (gliserin, mannitol, dulsitol, sorbitol vb.) arttırılabilmektedir. Mannitol-borik asit ve gliserin-borik asit tepkimelerinin disosiasyon sabitleri  $6 \times 10^{-6}$  ve  $3 \times 10^{-7}$  dir. Borik asidin polihidrik alkollerle tepkimeye girerek güçlü kompleks oluşturma özelliği, borik asidin sodyum ve potasyum hidroksit çözeltileri ile uygun bir indikatör yanında titrasyonuna olanak vermektedir (Nemodruk ve Karalova, 1969).  $\text{B(OH)}_4^-$  anyonu ile bu çalışmada kullanılmış olan polihidroksi bileşiği mannitol ile etkileşmesi tepkimede verilmektedir (Jacobson, 1961; Braman, 1968).

Bu çalışmada  $\text{B}_2\text{O}_3$  tayininde potansiyometrik titrasyon yöntemi kullanılmıştır. Borik asit tayini için, belirli miktarda çözelti alınıp çözeltinin pH' sı, pH-metre kullanılarak 7.60' a ayarlanmış ve mannitol ilave edilmiştir. Daha sonra pH tekrar 7.60 oluncaya kadar belli bir derişimde hazırlanmış ve 0.1M NaOH çözeltisiyle titre edilmiştir. Dönüşüm miktarı reaksiyon sonunda çözeltiye geçen  $\text{H}_3\text{BO}_3$  miktarından,  $\text{B}_2\text{O}_3$  miktarına geçilerek bulunmuştur. Mineralin  $\text{B}_2\text{O}_3$ ' e göre dönüşüm kesri;

$\text{XB}_2\text{O}_3 = \frac{\text{Çözeltiye geçen } \text{B}_2\text{O}_3 \text{ miktarı}}{\text{Orijinal numunedeki } \text{B}_2\text{O}_3 \text{ miktarı}}$  eşitliği kullanılarak hesaplanmıştır.



1. Sabit sıcaklık sirkülatörü
2. Takometre (Hız Ayarlayıcı)
3. Mekanik karıştırıcı
4. Sabit sıcaklık banyosu
5. Reaktör
6. Geri soğutucu
7. Termometre

**Şekil. 3. 2** Çözme işlemlerinde kullanılan deney düzeneği

#### 4. BULGULAR

Tinkal cevherinin  $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$  çözeltilerinde çözünme hızı üzerine; tane boyutu, asit konsantrasyonu, katı-sıvı oranı, karıştırma hızı ve reaksiyon sıcaklığının etkileri incelenmiştir.

##### 4.1.Tane Boyutunun Çözünürlüğe Etkisi

Tane boyutunun etkisini incelemek için -14+30, -30+40, -40+60, -60+140 meş'lik fraksiyonlar kullanılmıştır. Denemelerde, reaksiyon sıcaklığı 293.15 K, asit konsantrasyonu 0,01 M, katı-sıvı oranı 4 g/100 mL, karıştırma hızı 500 dev/dak. olarak sabit alınmıştır. Denemelerde kullanılan cevherlerin tane boyutları için ortalama tane boyutları Çizelge 4.1' de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Elek numaraları ve ortalama tanecik çapları

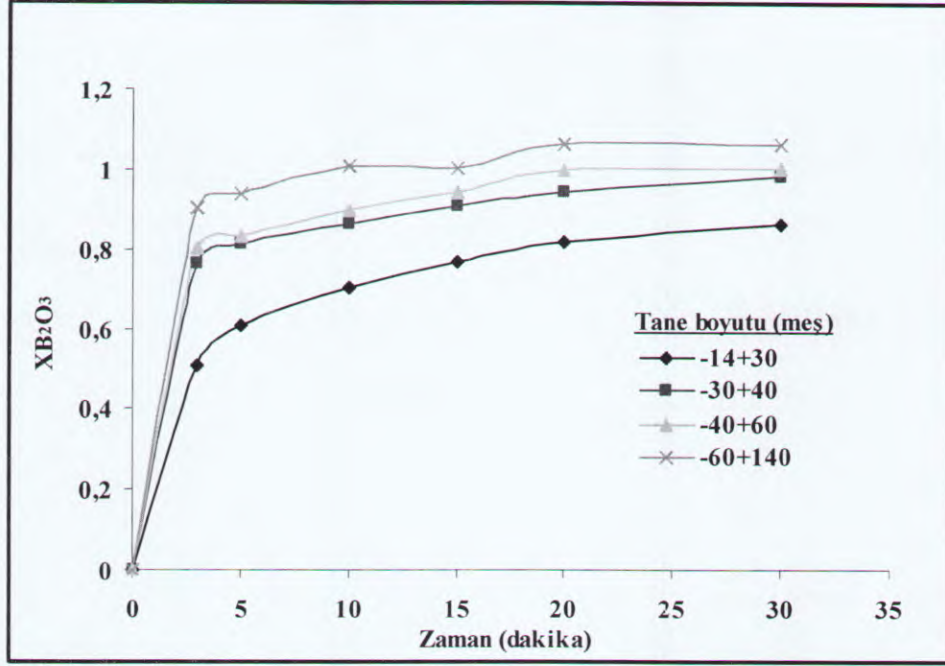
<b>Tane boyutu</b> (meş)	<b>Tane Boyutu</b> ( $\mu\text{m}$ )	<b>Ortalama tanecik çapı</b> ( $\mu\text{m}$ )
-14 + 30	-1400 + 600	1000
-30 + 40	-600 + 425	512.25
-40 + 60	-425 + 250	337.5
-60 + 140	-250 + 106	178

Dönüşüm hızı üzerine tane boyutunun etkisi araştırılmış olup sonuçlar Çizelge 4. 2' de belirtilmiştir ve şekil 4.1' de grafik edilmiştir. Çizelge ve grafikten görüldüğü gibi, tane boyutu küçüldükçe birim zamanda tinkalin borik aside dönüşü hızı artmıştır.

Çizelge 4. 2. Dönüşüm hızı üzerine tane boyutunun etkisi

Tane boyutu (mesh)	Zaman (dak.)	Dönüşüm kesri (XB <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )
-14 + 30	3	0.5083
	5	0.6077
	10	0.7023
	15	0.7658
	20	0.8196
	30	0.8645
-30 + 40	3	0.7613
	5	0.8134
	10	0.8654
	15	0.9112
	20	0.9421
	30	0.9852
-40 + 60	3	0.8012
	5	0.8314
	10	0.8976
	15	0.9432
	20	0.9987
	30	1.0064
-60 + 140	3	0.9019
	5	0.9412
	10	1.009
	15	1.0062
	20	1.0646
	30	1.0645

(M: 0.01 mol.L<sup>-1</sup>; T: 299.15 K; K/S: 4/100 g/mL; KH: 500 dev/dak.)



Şekil 4.1 Tinkal cevherinin borik aside dönüşüm hızı üzerine tane boyutunun etkisi.

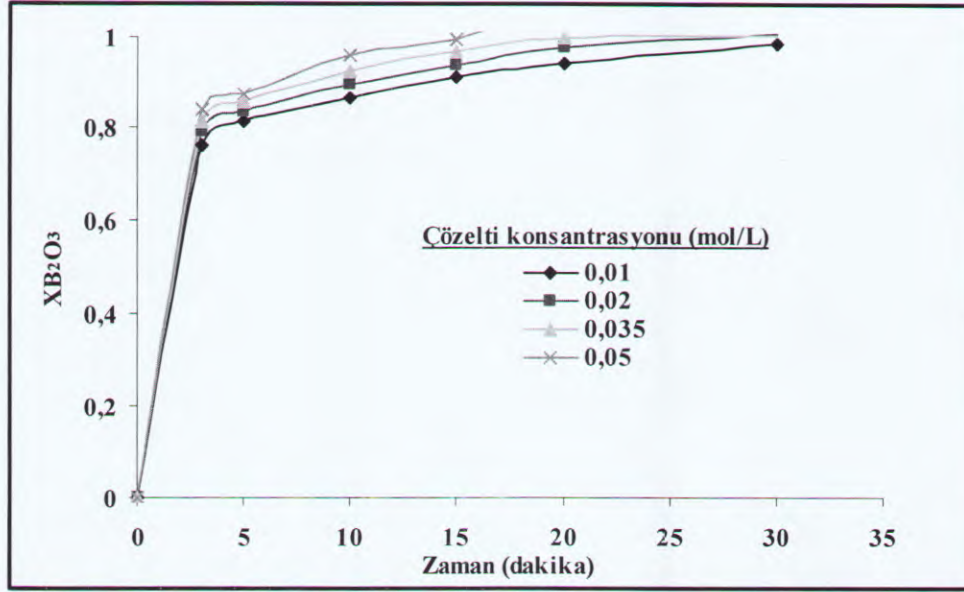
#### 4.2. Amonyum Asetat Çözeltisinin Konsantrasyonunun Çözünürlüğe Etkisi

Asit konsantrasyonunun etkisi, 0.01, 0.02, 0.035 ve 0.050 mol L<sup>-1</sup> lik asit konsantrasyonları kullanılarak incelenmiştir. Denemelerde reaksiyon sıcaklığı 299.15 K, katı-sıvı oranı 4g/100 mL, karıştırma hızı 500 dev/dak. tane boyutu -30+40 meş, olarak sabit tutulmuştur. Elde edilen sonuçlar çizelge 4.3 verilmiş olup, şekil 4.2' de grafik edilmiştir. Grafik ve çizelgeden görülebileceği gibi asit konsantrasyonunun artırılması çözünme hızını artırmaktadır.

Çizelge 4. 3 Dönüşüm hızı üzerine çözelti konsantrasyonunun etkisi

Derişim (mol/L)	Zaman (dak.)	Dönüşüm kesri (XB <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )
0.01	3	0.7613
	5	0.8134
	10	0.8654
	15	0.9112
	20	0.9421
	30	0.9852
	0.02	3
5		0.8358
10		0.8938
15		0.9411
20		0.9785
30		1.0079
0.035		3
	5	0.8586
	10	0.9258
	15	0.9681
	20	0.9984
	30	1.0049
	0.050	3
5		0.8724
10		0.9588
15		0.9962
20		1.0647
30		1.0849

(TB: -30+40 meş; T: 299.15 K; K/S: 4/100 g/mL; KH: 500 dev/dak.)



Şekil 4.2. Tinkal cevherinin borik aside dönüşüm hızı üzerine çözelti konsantrasyonunun etkisi.

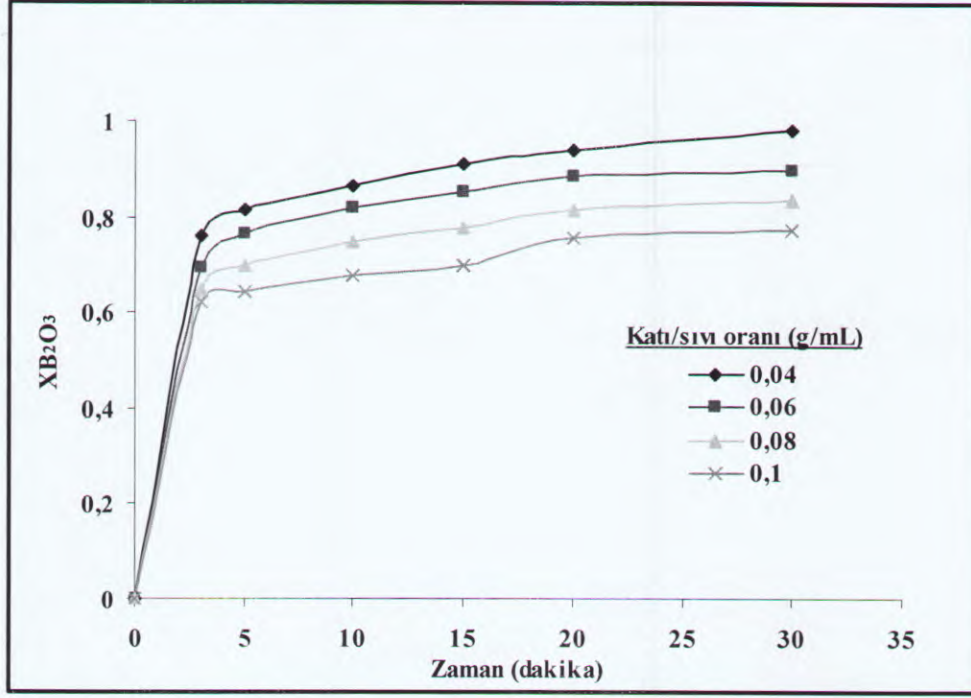
#### 4.3. Katı-Sıvı Oranının Çözünürlüğe Etkisi

Katı-sıvı oranının etkisi, 0.04, 0.06, 0.08, ve 0.1 g.mL<sup>-1</sup> lik katı-sıvı oranları kullanılarak incelenmiştir. Denemelerde reaksiyon sıcaklığı 25 °C, tane boyutu -30+40 meş, çözelti konsantrasyonu 0,01 M ve karıştırma hızı 500 dev/dak. olarak sabit tutulmuştur. Elde edilen sonuçlar çizelge 4.4' de belirtilmiş olup şekil 4,3' te grafik edilmiştir. Grafik ve çizelgeden görülebileceği gibi katı-sıvı oranının artırılması çözünme hızını azaltmaktadır.

Çizelge 4. 4. Dönüşüm hızı üzerine katı/sıvı oranının etkisi

Katı/Sıvı oranı (g/mL)	Zaman (dak.)	Dönüşüm kesri (XB <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )
0,04	3	0.7613
	5	0.8134
	10	0.8654
	15	0.9112
	20	0.9421
	30	0.9852
0,06	3	0.6929
	5	0.7665
	10	0.8181
	15	0.8511
	20	0.8884
	30	0.8976
0,08	3	0.6473
	5	0.6968
	10	0.7481
	15	0.7769
	20	0.8143
	30	0.8343
0,1	3	0.6232
	5	0.6421
	10	0.6784
	15	0.6969
	20	0.7545
	30	0.7748

(M: 0.01 mol.L<sup>-1</sup>; T: 299.15 K; TB: -30+40 meş; KH: 500 dev/dak.)



Şekil 4.3. Tinkalin borik aside dönüşüm hızı üzerine katı-sıvı oranının etkisi.

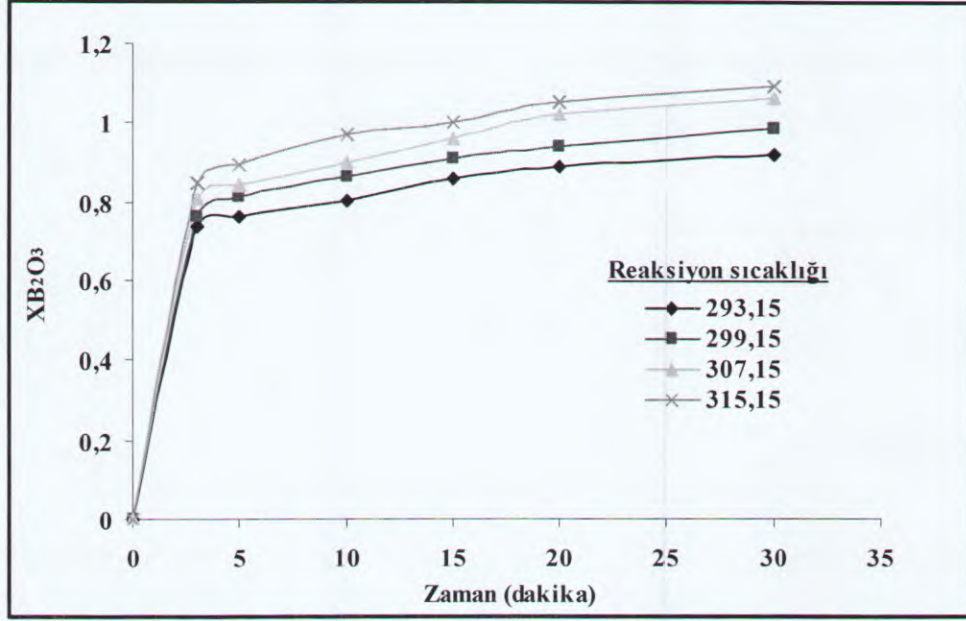
#### 4.4. Reaksiyon sıcaklığının çözünürlüğe etkisi

Reaksiyon sıcaklığının etkisi 20, 26, 34 ve 42 °C reaksiyon sıcaklıkları kullanılarak incelenmiştir. Denemelerde çözelti konsantrasyonu 0,01 M, tane boyutu -30+40 meş, katı-sıvı oranı 4 g/100 mL ve karıştırma hızı 500 dev/dak. olarak sabit tutulmuştur. Deneme sonuçları değerler çizelge 4.5' de verilmiş olup için çizilen grafik Şekil 4.4' de görülmektedir. Grafik ve çizelgenden de görülebileceği gibi reaksiyon sıcaklığı arttıkça çözünme hızı artmaktadır.

Çizelge 4. 5. Dönüşüm hızı üzerine reaksiyon sıcaklığının etkisi

Reaksiyon sıcaklığı (K)	Zaman (dak.)	Dönüşüm kesri (XB <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )
293.15	3	0.7352
	5	0.7647
	10	0.8019
	15	0.8617
	20	0.8901
	30	0.9224
299.15	3	0.7613
	5	0.8134
	10	0.8654
	15	0.9112
	20	0.9421
	30	0.9852
307.15	3	0.8072
	5	0.8465
	10	0.8989
	15	0.9597
	20	1.0243
	30	1.0646
315.15	3	0.8472
	5	0.8941
	10	0.9689
	15	1.0002
	20	1.0545
	30	1.0949

(M: 0.01 mol. L<sup>-1</sup>; TB: -30+40 meş; K/S: 04/100 g/mL; KH: 500 dev/dak.)

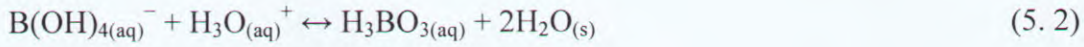


Şekil 4.4 Tinkalin borik aside dönüşüm hızı üzerine reaksiyon sıcaklığının etkisi

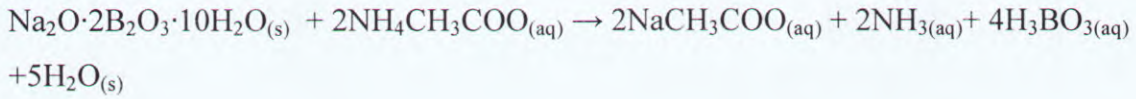
## 5.TARTIŞMA VE SONUÇ

### 5.1. Çözünme Reaksiyonları

Tinkal cevheri amonyum asetat çözeltisine ilave edildiği zaman meydana gelen muhtemel çözünme prosesi ve reaksiyonları aşağıdaki gibidir:



Toplam reaksiyon ise:



şeklinde gerçekleşir.

Amonyum asetat neredeyse nötral bir tuzdur, bu tuzun 1 molarlık çözeltisinin pH' sı 6,65 olarak bulunmuştur (Demirkan, 2008)

### 5.2.İncelenen Parametrelerin Değerlendirilmesi

Denemelerde Amonyum asetat çözeltilerinde tinkal cevherinin çözünme hızı üzerine tane boyutu, çözelti konsantrasyonu, karıştırma hızı, katı-sıvı oranı ve reaksiyon sıcaklığının etkileri incelenmiştir.

#### 5.2.1.Tane Boyutunun Etkisi

Tane boyutunun dönüşüm hızı üzerine etkisini incelemek için -14+30, -30+40, -40+60, -60+140 meş'lik fraksiyonlar kullanılmıştır. Denemelerde, reaksiyon sıcaklığı 299.15, çözelti konsantrasyonu 0,01 M, katı-sıvı oranı 4 g/100 mL, karıştırma hızı 500 dev/dak. olarak sabit alınmıştır. Çizelge 4.2 ve şekil 4.1' deki sonuçlardan görüldüğü

gibi tane boyutu küçüldükçe çözünme hızı artmaktadır. Tane boyutunun küçülmesi ile birim ağırlık başına düşen tanecik sayısı ve dolayısıyla yüzey alanı artmaktadır. Böylece akışkan reaktant ile katı tanecik arasındaki temas yüzeyi artacağından, dönüşüm kesrinin de artması beklenir.

### 5. 2. 2. Çözünme hızı üzerine çözelti konsantrasyonunun etkisi

Çözünme hızı üzerine çözelti konsantrasyonunun etkisi; 0,01, 0,02, 0,035 ve 0,050 M' lik amonyum asetat çözeltileri kullanılarak çalışılmıştır. Çalışmalarda tinkal cevherinin -30+40 meş' lik tane boyutu, sıcaklık değeri 299.15 K, karıştırma hızı 500 devir/dakika, katı/sıvı oranı değeri ise 4/100 g/mL olarak sabit tutulmuştur. Çizelge 4.3 ve Şekil 4.2' den görüldüğü gibi, artan asit konsantrasyonu ile çözünme hızı da artmıştır.

### 5.2.3. Katı-Sıvı Oranının Etkisi

Katı-sıvı oranının tinkalin dönüşüm hızı üzerindeki etkisi 0,04, 0,06, 0,08 ve 0,1 g. mL<sup>-1</sup> lik oranlarda incelenmiştir. Çalışmalarda tane boyutu -30+40 meş, reaksiyon sıcaklığı 299.15 K, çözelti konsantrasyonu 0,01 M ve karıştırma hızı 500 devir/dakika olarak sabit tutulmuştur. Çizelge 4.4' de verilmiş olan değerlerin şekil 4.3' e aktarılması ile görüldüğü gibi, katı/sıvı oranının artması ile dönüşüm hızı azalmaktadır. Ortamdaki katı miktarının artması ile birim miktar katıya dönüşen sıvı miktarı azaldığından dolayı dönüşüm hızı da bir azalma göstermiştir.

### 5.2.4. Karıştırma Hızının Etkisi

Karıştırma hızının dönüşüm hızı üzerine etkisi 300, 500 ve 700 dev/dak. değerleri için incelenmiştir. Çalışmalarda tane boyutu -30+40 meş, reaksiyon sıcaklığı 299.15 K, çözelti konsantrasyonu 0,01 M ve katı/sıvı oranı değeri ise 4/100 g/mL olarak sabit tutulmuştur. Çalışılan aralıkta karıştırma hızı tinkalin dönüşüm kesri üzerinde

herhangi bir önemli etkiye sahip olmadığı tespit edilmiştir. Tinkalin çözündürülmesi sırasında tam süspansiyonun sağlanabildiği bir karıştırma hızının (500 dev/dak.) yeterli olduğu görülmektedir.

#### 5.2.5. Sıcaklığın Etkisi

Tinkalin çözündürülmesi üzerine reaksiyon sıcaklığının etkisi 293.15, 299.15, 307.15 ve 315.15 K için incelenmiştir. Çalışmalarda tane boyutu -30+40 meş, katı/sıvı oranı 4/100 g/mL, karıştırma hızı 500 devir/dakika ve çözelti konsantrasyonu 0.01 M olarak sabit tutulmuştur. Çizelge 4.5 ve şekil 4.4' de görülebileceği gibi sıcaklığın artması ile beraber moleküllerin ortalama kinetik enerjilerinin artması ve birim zamanda birim çarpışma sayısı artmasından dolayı birim zamanda borik asite dönüşen tinkalin miktarı hızlı bir şekilde artma göstermektedir.

## KAYNAKLAR

- Adams, R. M., 1964. *Boric acids, Boron, Metallo-Boron Compounds and Boranes*. John Wiley and Sons, Inc., New York. 64–80.
- Alkan, M., Kocakerim, M.M., 1987. Dissolution kinetics of colemanite in SO<sub>2</sub>-saturated water. *Hydrometallurgy*, **19**, 385–392.
- Alkan, M., Oktay, M., Kocakerim, M. M., Karagölge, Z., 1991. Dissolution kinetics of some borates mineral in CO<sub>2</sub>-saturated water. *Hydrometallurgy*, **26**, 255–262.
- Alkan, M., Kocakerim, M. M., Çolak, S., 1985. Dissolution kinetics of colemanite in water saturated by carbon dioxide. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **35A**, 382-386.
- Anonim, 2002. *Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı Özel İhtisas Komisyon Raporu*. Şubat, Ankara.
- Anonim, 2004. *2. Uluslararası Bor Sempozyumu Raporu*. 23–24 Eylül, Eskişehir.
- Anonim, 2000. *U.S. Geological Survey Minerals Year*.
- Anonim, 1980. *Türkiye Sınai Kalkınma Bankası A.Ş. "Bor ve Bor Bileşikleri"*. Kimya Sektör Araştırması. 19 Şubat, Ankara.
- Aristarain, L. F., Hurlbut, O. S., 1972. *Boron mineral and deposits*. Part I- Uses, distribution and economic minerals of boron. Part II-Geological environments and classification of boron deposits, No:8, 165-220.
- Baykal, E. D., 2003. *Hidrotermal ve Mikrodalga Enerjiyle, Lityum İçeren Boratlı Fosfatlı Bileşiklerin Sentezlenmesi, Kristal Yapı ve Termokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi*. Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi. Ağustos, Balıkesir.
- Bower, J. G., 1978. *Boron, elemental*. Kirk-Othmer Enc. of Chem. Tech., John Wiley and Sons, Inc., New York, Vol. 4, 62-66.
- Bozkır, S. M., Çeviri 1995. " *Bor Ekonomisi*". Roskill Information Services Ltd. Clampham Road London, 145, pp, 192.

- Braman, R. S., 1968. **Boron determination**. Enc. of Chemical Analysis, Editor: Sneell, F. D., John Wiley and Sons, Inc., New York, Vol. 7, 385–423.
- Brinkmann, R., 1971. G., 2001. **The geology of western Anatolia Geology and History of Turkey**. Petrol. Explo. Soc., Libya. 171–190.
- Carr. M., 2000. **Borates Refining the art of continious strand glass fiber: Glass**. Vol. 77, no. 10, 331.
- Ceyhun, I., Kocakerim, M.M., Saraç, H. and Çolak, S., 1999. Dissolution Kinetics Of Colemanite In Chlorine Saturated Water. **Theoretical Foundations Of Chemical Engineeringf 33(3)**, 253-257.
- Cook, S., 2000. **Virtually vitreous: Borax Pioneer**. No. 18, 12.
- Demirkıran, N., 2008. A study on dissolution of ulexite in ammonium acetate solutions **Chemical Engineering Journal**, **141**, 180–186
- Ekmekyapar, A., Baysal, A., Künkül, A., 1997. Dehydration Kinetics of tincal and Borax by Thermal Analysis. **Ind. Eng. Chem. Res.**, 36(9), 3487-3490.
- Ediz, N., Özday, H., 2001. “Bor mineralleri ve ekonomisi”. **D. P. Ü. FBE. Dergisi**, sayı:2, Kütahya. 4–7.
- Eraslan, K., Karabaş, E., F., 2002. “**Borlu yakıt sistemleri**” I. Uluslararası Bor Sempozyumu Kitabı, 149-159s, Kütahya.
- Gmelin, A., 1981. “**Handybook of İnorganic Chemistry, Boron Supplement**”. Vol. 2, 242.
- Greenwood, N. N., 1975. **Boron, Pergamon Press**. 327.
- Gülensoy, H., Kocakerim, M.M., 1977. Solubility of ulexite mineral in CO<sub>2</sub> containing water. **Bull. Min Res. Explor. Insl Turk.**, **89**: 36-41.
- Gülensoy, H., Kocakerim, M.M., 1978. Solubility of ulexite mineral in CO<sub>2</sub>-containing water and geological formation of this mineral. **Bull. Miner. Res. Exploration Inst.**, Turkey.
- Gür, A., **Yüksek katı/sıvı oranlarında kolemanitin sülfürik asit çözeltilerinde çözünme kinetiği**. Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enst. Kimya Anabilim Dalı Doktora Tezi, Van–2002.

- Gür, A., Yıldız, A., Ceylan, H., 2006. Dissolution kinetics of calcined ulexite in ammonium chloride solutions. *Asian journal of chem.* **18**, 2006.
- Gür, A., 2006. Dissolution kinetics of calcined ulexite in ammonium chloride solutions at high solid - to - liquid ratios. *Acta phys. Chim. Sin.* **22**, 1287.
- Gür, A., 2007. The investigation of dissolution mechanism of colemanite in sulphuric acid solutions. *Korean journal of chemical engineering* **24**, 588-591.
- Harben, P. W., 1995. *Borates: The Industrial Minerals Handybook*. Metals Bulletin PLC, London. 29.
- Harben, P. W., Dickson, E. M., 1985. "Borates: Economic geology and production" (J. M. Barker and S. J. Lefond, Eds.), AIME, New York. 4.
- Helvacı, C., 2004. Türkiye Borat Yatakları: Jeolojik Konumu, Ekonomik Önemi ve Bor Politikası. **5. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu**, 13-14 Mayıs, İzmir.
- Imamutdinova, V. M., 1967. Rates of dissolution of native borates in  $H_3PO_4$  solutions. *Zh. Prikl. Khim.* **40**, 2596-2598.
- Imamutdinova ve Bikchurova, 1967. Kinetics of dissolution of borates in  $HNO_3$  solutions. *Zh. Prikl. Khim.*, 40,(7), 1616-1618.
- Imamutdinova ve Vladykina (1969), Rate of decomposition of native borates in perchloric acid solutions. *Zh. Prikl. Khim.*, 42,(5), 1172-1175.
- Jacobson, C. A., 1961. *Boron reactions*. Enc. of Chemical Reactions. Reinhold Pub. Co., New York, Vol. 1, 657-699.
- Kalacheva, V.G., Karazhanov, N.A., Kim, G.E., Katsdavid, G.G., 1980. Treatment Of Borate Ores by Oxalic Acid. *Khim. Prom-st*, **6**:355-6.
- Kemp, H.P., 1956. *The Chemistry of borates: Part I. Borax Consolidated Ltd.*, London.
- Kocakerim ve ark., 1993. Dissolution kinetics of ulexite in  $CO_2$ -saturated water. *Canadian Metallurgical Quarterly*, **32** (4), 393-396.
- Kononova ve Nozhko., 1981. Nature of the sulfuric acid dissolution of magnesium borates. *Zh. Prikl. Khim.*, **54**(2), 397-399.

- Kum ve ark., 1994. Dissolution kinetics of calcined colemanite in ammonium chloride solution. *Hydrometallurgy*, 36, 259–268.
- Künkül, A., Yapıcı, S., Kocakerim, M.M., Çopur, M., 1997. Dissolution kinetics of ulexite in ammonia solutions saturated with CO<sub>2</sub>. *Hydrometallurgy* 44, 135–145.
- Levenspiel, O., 1999. *Chemical Reaction Engineering*. John Wiley and Sons, New York, 566-586.
- Mardanenko, V.K., Karazhanov, N.A., 1973. Mechanism of the Decomposition of Borates in Formic Acid Solutions. *TrInst.Khim.Nefti Prir.Solei, Akad. Nauk Kaz. SSR.*, 80(10):52723.
- Maya, L., 1976. Identification of polyborate and fluopolyborate ions in solution by Raman Spectroscopy. *Inorganic Chem., Vol. 15* (9), 261–282.
- Nouruzova, G. K., Benkovskii, V.G., 1973. Kinetics of the Decomposition of Natural Borates in Aqueous Solutions of Dicarboxylic and Hydrocarboxylic Acids. *TrInst.Khim.NeftiPrir.Solei,Akad.NaukKaz.SSR*, 80(10):52724.
- Özmetin, C., Kocakerim, M. M., Yapıcı, S., Yartaşı, A., 1996. A semi-empirical kinetic model for dissolution of colemanite in aqueous CH<sub>3</sub>COOH solution. *Ind. Eng. Chem. Res.* 35 (7), 2355 –2359.
- Ross, V. F., Edwards, J. O., 1967. *The structural chemis of the borates, The Chemistry of Boron and its Compounds*. Editor: Muetterties, E. L., John Wiley and Sons, Inc., New York, 155-207.
- Serpek, E., 2003. Bor mucizesi I: Bor nedir, kimlerdendir?. *PiVOLKA*, 2(3), 10–11.
- Sprague, R.W., 1992. *Boron*. Metals and Minerals Annual Review, Metals Minerals, pt. 2; 106.
- Şener, S., Özbayoğlu, G., Demirci, Ş., 2000. Changes in the structure of ulexite on heating. *Thermochimica Acta.* 362, 107-112.
- Temur, H., Yartaşı, A., Kocakerim, M. M., Çopur, M., 2000. The kinetics of dissolution of colemanite in H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> solution. *Ind. Eng. Chem. Res.* 39, 4114–4119.
- Topal, A., 2001. ‘‘Petrol Orada İse Bor’da Burada’’ *Yeni Avrasya Dergisi* Mart

2001/3.

Travis, N. J., Cocks, E. J., 1984. *The Tincal Trail, A history of borax*. Harap, London, 311.

Tunç, M., Kocakerim, M. M., Yapıcı, S., 2001. Dissolution mechanism of ulexite in  $H_2SO_4$  solution. *Hydrometallurgy* 51, 359-370.

Zdanovskii ve Imamutdinova (1963), Rate of solution of natural borates in HCl solutions. *Zh. Prikl. Khim.*, 36 (8), 1675-1678.

Zdanovskii ve Biktagirova (1967), Mechanism of decomposition of calcium borates in  $H_3PO_4$  solutions. *Zh. Prikl. Khim.*, 40,(129), 2559-2663.

### ÖZGEÇMİŞ

1984 yılında Van' da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Van' da okudu. 2007 yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Fatih Eğitim Fakültesi Fen Bilgisi Öğretmenliği Bölümü' nü bitirdi. Şubat 2008' de Y.Y.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Fizikokimya bilim dalında yüksek lisansa başladı. Halen kimya anabilim dalında akademik çalışmalarına devam etmektedir.