

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

**ULEKSİTİN BORİK ASİT ÇÖZELTİSİNDE ÇÖZÜNME KİNETİĞİ  
KALSİNASYONU VE OPTİMİZASYONU**

DOKTORA TEZİ

HAZIRLAYAN: Mehmet Harbi ÇALIMLI  
DANIŞMAN : Prof. Dr. Mehmet TUNÇ

VAN-2015

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

**ULEKSİTİN BORİK ASİT ÇÖZELTİSİNDE ÇÖZÜNME KİNETİĞİ  
KALSİNASYONU VE OPTİMİZASYONU**

DOKTORA TEZİ

HAZIRLAYAN: Mehmet Harbi ÇALIMLI

Bu çalışma, YYÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Başkanlığı'nın **2013-FBE-D058** no'lu projesiyle desteklenmiştir

VAN-2015

## KABUL VE ONAY SAYFASI

Kimya Anabilim Dalı'nda Prof. Dr. Mehmet TUNÇ danışmanlığında, Mehmet Harbi ÇALIMLI tarafından sunulan “**Uleksitin Borik Asit Çözeltilisinde Çözünme Kinetiği, Kalsinasyonu ve Optimizasyonu**” isimli bu çalışma Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği'nin ilgili hükümleri gereğince ..../..../..... tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği / oy çokluğu ile başarılı bulunmuş ve Doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan: Prof. Dr. Mehmet Muhtar KOCAKERİM

İmza:

Üye: Prof. Dr. Mehmet TUNÇ

İmza:

Üye: Prof. Dr. Aycan GÜR

İmza:

Üye: Doç. Dr. Turan ÇALBAN

İmza:

Üye: Yrd. Doç. Ali SAVRAN

İmza:

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

İmza

.....  
Enstitü Müdürü

## **TEZ BİLDİRİMİ**

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Mehmet Harbi ÇALIMLI

## ÖZET

### ULEKSİTİN BORİK ASİT ÇÖZELTİSİNDE ÇÖZÜNME KİNETİĞİ, KALSİNASYONU VE OPTİMİZASYONU

ÇALIMLI, Mehmet Harbi  
Doktora Tezi, Kimya Anabilim Dalı  
Tez Danışmanı : Prof. Dr. Mehmet TUNÇ  
14.12.2015, 80 sayfa

Önemli bor minerallerinden biri olan uleksit, dünya bor rezervlerinin yaklaşık olarak % 72' sine sahip olan Türkiye'nin önemli yeraltı zenginlik kaynaklarından biridir. Günümüzde pek çok alanda kullanılan bor türevleri, bor minerallerinin genellikle çeşitli çözücülerle muamele edilmesiyle elde edilmektedir.

Bu çalışmada uleksitin borik asit çözeltisinde çözünme kinetiği, kalsinasyonu ve optimizasyonu incelenmiştir. Deneysel çalışmalar üç aşamadan oluşmaktadır. Birinci aşamada sıcaklık, asit konsantrasyonu, tane boyutu, katı/sıvı oranı ve karıştırma hızı parametrelerinin, uleksitin borik asit çözeltisindeki çözünme hızı üzerindeki etkileri incelenmiştir. Elde edilen deneysel sonuçlara göre uleksitin çözünme hızının; sıcaklık ve asit konsantrasyonun artması ile arttığı, tane boyutu ve katı/sıvı oranının artması ile azaldığı, ancak karıştırma hızının çözünme hızı üzerine diğer parametreler kadar etkili olmadığı tespit edilmiştir. Parametrelerin değerlendirilmesiyle çözünme olayının kimyasal reaksiyon kontrollü modele uyduğu ve reaksiyon hız ifadesinin aşağıdaki modelle gösterilebileceği belirlendi. Prosesin aktivasyon enerjisi 22,024 kJ/mol olarak hesaplandı.

$$1 - (1 - X)^{1/2} = [2.02(Rp)^{-1,013}[CA]_0^{0,4579}(K/S)^{-0,650}(K.H)^{0,0545}e^{-2649,12/T}] \cdot t$$

İkinci aşama olan kalsinasyon kısmında; kalsinasyon sıcaklığına bağlı olarak 170 °C' ye kadar çözünmenin arttığı, 300 °C' den sonra gözeneklerin kapanmasına bağlı olarak çözünmenin azaldığı görülmüştür. Numunelerin X-ray analizlerinde görülen pik sayısının 170 °C' den sonra azalması, çözünme hızını yavaşlatan cevherin yüzey alanının giderek azaldığını göstermiştir. SEM analizleri, 170 °C' den sonra maddede oluşan çatlak sayısını ve yüzey alanının azaldığını teyit etmektedir.

Üçüncü aşama olarak incelenen optimizasyon kısmında, tam faktoriyel dizayn metodu kullanılarak uygun optimum koşullarda deneyler yapılmıştır. Burada deneylerin

sonucunda bulunan değerlerin, tam faktoriyel metodu ile elde edilen modelle bulunan teorik sonuçlarla uyumlu olduğu tespit edilmiştir. Tam faktoriyel dizayn yontemiyle ölçüsüz koordinat sisteminde

$$Y_x = 0,5743875 + 0,1007375X_1 + 0,2264375X_2 - 0,169363X_3 - 0,049863X_1X_2 - 0,028063X_1X_3 - 0,018713X_2X_3 + 0,0706375 X_1X_2X_3 \text{ modeli oluşturulmuştur.}$$

Natural koordinat sisteminde oluşturulan model ise ;

$$Y_z = -0,51804 + 19,541Z_1 + 0,02237Z_2 + 0,09368Z_3 - 0,281365Z_1Z_2 - 4,677869Z_1Z_3 - 0,00336Z_2Z_3 + 0,080729Z_1Z_2Z_3 \text{ şeklinde olduğu belirlenmiştir.}$$

**Anahtar kelimeler:** Bor, Uleksit, Borik asit, Çözünme kinetiği, Kalsinasyon, Optimizasyon, Tam faktoriyel dizayn metot.

## ABSTRACT

### DISSOLUTION KINETICS OF ULEXIDE IN BORIC ACID SOLUTIONS, CALCINATION AND OTIMIZASTION

ÇALIMLI, Mehmet Harbi  
Ph. D. Thesis, Department of Chemistry  
Supervisor: Prof. Dr. Mehmet TUNÇ  
14.12. 2015, 80 pages

Ulexite, one of the important boron minerals, is one of the significant underground resources of Turkey which hold nearly % 72 of the boron reserves in the world. The boron derivations used in many fields nowadays are usually obtained by processing different dissolvers.

In this study; the dissolution kinetics of the ulexite in boric acid solutions, its calcinations and optimization were investigated. Experiments studies consisted of three parts. In the first part the effects of solution concentration, particle size, solid/liquid ratio and reaction temperature on the dissolution rate were investigated. According to obtained results of experimets; it was found that the dissolution rate increased with increasin boric acid concentration and reaction temperature. But increasing the particle size and solid/liquid ratio decreased the dissolution rate. It was found that the stirring speed wasn't changed as much as the other parameters. It was determined that the dissolution rate fit to the chemical reaction control model and the reaction model is below. The activation energy of this dissolution process was found to be 22,024 kJ/mol.

$$1 - (1-X)^{1/2} = [2.02(Rp)^{-1,013}[CA]_0^{0,4579}(K/S)^{-0,650}(K.H)^{0,0545}e^{-2649,12/T}] \cdot t$$

In the second parts, calcinations, it was seen that the dissolution rate was increased with increasing calcination temperature up to 170 °C and the process rate was decreased after 300 °C with decreasing the number of pores. In X-rays figures, decreasing the number of tall peaks after 170 °C shows that solid particles were coalesced which prevents the dissolution process. After 170 °C depending on decreasing the number of splits were seen in SEM images confirms this process.

In the last part the suitable parameters has been selected by using the solvation kinetics experiments and factorial design method, it has been performed  $2^3 = 8$  experiments. In this process the efective parameters have been selected as acid

concentration ( $X_1$ ), temperature ( $X_2$ ), solid/ liquid ratio ( $X_3$ ). The obtained complete and effective model has been shown in below;

$$Y_x = 0.5743875 + 0.1007375X_1 + 0.2264375X_2 - 0.169363X_3 - 0.049863X_1X_2 - 0.028063X_1X_3 - 0.018713X_2X_3 + 0.0706375 X_1X_2X_3.$$

$$Y_z = -0.51804 + 19.541Z_1 + 0.02237Z_2 + 0.09368Z_3 - 0.281365Z_1Z_2 - 4.677869Z_1Z_3 - 0.00336Z_2Z_3 + 0.080729Z_1Z_2Z_3.$$

**Key words:** Boric acid, Ulexite, Boron, Dissolution kinetics, Full factorial Design method.

## ÖN SÖZ

Teknoloji, sanayi, temizlik, enerji vb. alanların bir çoğunda kullanılan bor ve bor bileşiklerinin önemi her geçen gün artmaktadır. Bu bağlamda bor ile ilgili araştırmalar da gün geçtikçe önem kazanmaktadır. Bu çalışmamızda bor minerallerinden biri olan ve ticari öneme sahip olan uleksit mineralinin borik asit çözeltisindeki çözünme kinetiği, kalsinasyonu ve optimizasyonu incelenmiştir.

Bu tez çalışmamda, tez konusunun belirlenmesi ve her türlü ilgi ve yardımlarını esirgemeyen danışmanım Sayın Prof. Dr. Mehmet TUNÇ'a teşekkür ederim. Ayrıca ihtiyaç oldukça bana yardımlarını esirgemeyen Fen Fakültesi öğretim üyeleri Prof. Dr. Aycan GÜR, Yrd. Doç. Dr. Ali SAVRAN ve YYÜ Sağlık Meslek Yüksek Okulu öğretim üyesi Doç. Dr. Novroz BEŞİROV'a teşekkürü bir borç bilirim. Manevi desteğinden dolayı eşime teşekkürlerimi sunarım. Bu çalışmayı, 2013-FBE-D058 no'lu proje kapsamında destekleyen Yüzüncü Yıl Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Başkanlığı'na teşekkür ederim.

2015

Mehmet Harbi ÇALIMLI



## İÇİNDEKİLER

	<b>Sayfa</b>
ÖZET .....	i
ABSTRACT .....	iii
ÖN SÖZ.....	v
İÇİNDEKİLER.....	vii
ÇİZELGELER LİSTESİ .....	xi
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR .....	xiv
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Bor Elementinin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.....	1
1.2. Dünya Bor Rezervleri.....	4
1.2.1. Boron(Kramer) Yatakları, Kuzey Amerika .....	4
1.2.2. Sırbistan.....	4
1.2.3. Fort Cady Kalsiyum Bor Yatağı Mojave Desert, Kaliforniya.....	5
1.2.4. Death Valley Bor Yatakları/Billie Mine .....	5
1.2.5. Güney Amerika Bor Yatakları.....	5
1.2.6. Tincalayu, Arjantin(2007) .....	5
1.2.7. Salar de Surire Bor Cevheri Yatağı, Şili .....	6
1.2.8. Salar de Carcote ve Salar de Ascotan, Kuzey Şili.....	6
1.2.9. Asya Bor Yatakları .....	6
1.2.10. Rusya Bor Yatakları .....	6
1.3. Bor Elementinin Tarihçesi.....	7
1.4. Borun Kullanım Alanları .....	10
1.4.1. Savunma Sanayi .....	10
1.4.2. Cam Sanayi.....	10
1.4.3. Cam Elyafı.....	10
1.4.4. Optik Cam Elyafı.....	11
1.4.5. Seramik Sanayi.....	12
1.4.6. Temizleme ve Beyazlatma Sanayii.....	12
1.4.7. Yanmayı Önleyici (Geciktirici) Maddeler.....	12

1.4.8. Tarım .....	13
1.4.9. Metalurji .....	13
1.4.10. Nükleer Uygulamalar .....	13
1.4.11. Enerji Depolama .....	14
1.4.12. Atık Temizleme .....	14
1.4.13. Yakıt .....	14
1.4.14. Sağlık .....	15
1.4.15. Diğer Kullanım Alanları .....	15
1.5. Bor Mineralleri .....	16
1.5.1. Kalsiyum Boratlar .....	16
1.5.1.1. İnyoit.....	16
1.5.1.2. Meyerhofferit.....	16
1.5.1.3. Kolemanit .....	17
1.5.1.4. Terçit.....	17
1.5.1.5. Pandermit(Presit).....	17
1.5.2. Sodyum - Kalsiyum Boratlar .....	18
1.5.2.1. Üleksit.....	18
1.5.2.2. Probertit .....	19
1.5.3. Sodyum Boratlar .....	19
1.5.3.1. Boraks .....	19
1.5.3.2. Tinkalkonit .....	20
1.5.3.3. Kernit (Razorit) .....	20
1.5.4. Magnezyum-Kalsiyum Boratları .....	21
1.5.4.1. Hidroborasit .....	21
1.5.4.2. İnderborit .....	21
1.6. Reaksiyon Kinetiği .....	21
1.6.1. Akışkan katı reaksiyonları .....	22
1.6.1.1. İlerlerleyen dönüşüm modeli .....	23
1.6.1.2. Reaksiyona girmemiş çekirdek modeli .....	23
1.6.1.3. Sabit boyutlu küresel tanecikler için reaksiyona girmemiş	

çekirdek modeli .....	24
1.6.1.4. Homojen reaksiyon modeli.....	25
1.6.1.5. Büzülen tanecik modeli .....	25
1.6.2. Akışkan-Akışkan Reaksiyonları .....	26
2. KAYNAK BİLDİRİMLERİ .....	27
2. 1. Bor mineralleriyle yapılan farklı çözünürlük çalışmaları.....	27
3. MATERYAL ve YÖNTEM .....	33
3.1. Materyallerin Temini.....	33
3.2. Çözünme İşlemlerinde Kullanılan Parametreler.....	33
3.3. Çözünme İşlemlerinin Yapıldığı Düzenek .....	34
3.4. Çözünme İşlemlerinin Yapılışı.....	34
3.5. Reaksiyon Süresi Sonunda Elde Edilen Çözeltilerin Analizi.....	35
3.6. B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Tayini.....	35
4. BULGULAR .....	36
4.1. Borik Asit Konsantrasyonunun Dönüşüm Hızı Üzerine Etkisi.....	36
4.2. Sıcaklığın Dönüşüm Hızı Üzerine Etkisi .....	38
4.3. Tane Boyutunun Dönüşüm Hızı Üzerine Etkisi .....	40
4.4. Katı/Sıvı Oranın Dönüşüm Hızı Üzerine Etkisi .....	42
4.5. Karıştırma Hızının Dönüşüm Hızı Üzerine Etkisi.....	44
4.6. Kalsine Edilmiş Uleksitin Dönüşüm Hızı Üzerine Etkisi .....	50
4.6.1. Deneysel Kısım.....	50
4.6.2. Çözünme işlemi .....	51
4.7. Uleksitin Optimizasyon Çalışmaları.....	55
4.7.1. Optimizasyon Materyal Metodu.....	55
5. Tartışma ve Sonuç .....	62
5.1. Çözünme Reaksiyonları.....	61
5.2. Parametrelerin Değerlendirilmesi.....	63
5.2.1. Tane boyutunun etkisi .....	63
5.2.2. Borik asit konsantrasyonunun etkisi.....	64
5.2.3. Katı/Sıvı oranının etkisi.....	64
5.2.4. Karıştırma hızının etkisi .....	65
5.2.5. Reaksiyon sıcaklığının etkisi .....	65

5. 3. Parametrelerin Reaksiyon Hızı Üzerine Etkileri .....	66
5. 3. 1. Tane Boyutuna Bağımlılık.....	66
5. 3. 2. Asit Konsantrasyonuna Bağımlılık.....	68
5.3.3. Katı/Sıvı Oranına Bağımlılık.....	69
5. 3. 4. Karıştırma Hızına Bağımlılık .....	70
5. 3. 5. Reaksiyon Sıcaklığına Bağımlılık .....	71
5. 3. 6. Kalsinasyon Sıcaklığına Bağımlılık .....	73
5. 3. 7. Optimizasyon Çalışmaları ve Elde Edilen Bulgular.....	75
6. KAYNAKLAR.....	76
ÖZGEÇMİŞ.....	77

## ÇİZELGELER LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 1.1. Bor elementinin fiziksel ve kimyasal özellikleri(Anonim 2014a).....	4
Çizelge 1.2. Dünya bor rezervleri(2014) (Anonim 2014a).....	7
Çizelge 3.1. Uleksit cevherinin kimyasal analiz değerleri.....	33
Çizelge 3.2. Deneylerde kullanılan parametreler ve aralıkların değerleri.....	33
Çizelge 4.1. Çeşitli borik asit konsantrasyonlarında elde edilen $1-(1-X)^{1/2}$ değerlerinin zamanla değişimi değerleri.....	36
Çizelge 4.2. Çeşitli sıcaklıklarda elde edilen $1-(1-X)^{1/2}$ Değerlerinin zamanla değişimi.....	38
Çizelge 4.3. Çeşitli tane boyutlarında elde edilen $1-(1-X)^{1/2}$ Değerlerinin zamanla değişimi.....	40
Çizelge 4.4. Çeşitli kat/sıvı oranlarında elde edilen $1-(1-X)^{1/2}$ değerlerinin zamanla değişimi değerleri.....	42
Çizelge 4.5. Çeşitli karıştırma hızlarında elde edilen $1-(1-X)^{1/2}$ değerlerinin zamanla değişimi değerleri .....	44
Çizelge 4.6. Kalsine uleksitin çözünme kinetiği değerleri .....	48
Çizelge 4.7. Çeşitli sıcaklıklarda kalsine edilmiş uleksitin kimyasal bileşimi değerleri .....	50
Çizelge 4.8. Üç faktör için TFT-nin planı değerleri .....	57
Çizelge 4.9. TFT planı ve parametrelerin alınmış değerleri .....	61
Çizelge 5.1. Reaksiyon kinetiği için integer hız denklemleri ve regresyon katsayıları değerleri .....	66
Çizelge 5.2. Tane boyutları için $R_p$ , $\ln R_p$ , $k$ , $\ln k$ değerleri.....	67
Çizelge 5.3. Değişik Asit Konsantrasyonları için $([CA]_0)$ , $\ln[CA]_0$ , $k$ ve $\ln k_1$ değerleri.....	68
Çizelge 5.4. Değişik Katı/Sıvı Oranları İçin $k$ , $k_2$ , $\ln k_2$ ve $\ln(K/S)$ değerleri.....	70

<b>Çizelge</b>	<b>Sayfa</b>
Çizelge 5.5. Değişik karıştırma hızları için $k$ , $k_3$ , $\ln k_3$ ve $\ln (K.H)$ değerleri.....	71
Çizelge 5.6. Değişik Reaksiyon Sıcaklıkları İçin $k$ , $k_4$ , $\ln k_4$ , $T$ ve $1/T$ değerleri.....	72

## ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 3.1. Çözünme işlemlerinde kullanılan deney düzeneği.....	34
Şekil 4.1. Dönüşüm hızı üzerine konsantrasyonun etkisi.....	38
Şekil 4.2. Çeşitli borik asit konsantrasyonlarıyla elde edilen $1-(1-X)^{1/2}$ değerlerinin zamanla değişimi.....	38
Şekil 4.3. Dönüşüm hızı üzerine sıcaklığın etkisi.....	39
Şekil 4.4. Çeşitli sıcaklıklarda elde edilen $1-(1-X)^{1/2}$ değerlerinin zamanla değişimi....	39
Şekil 4.5. Dönüşüm hızı üzerine tane boyutunun etkisi.....	41
Şekil 4.6. Çeşitli tane boyutlarında elde edilen $1-(1-X)^{1/2}$ değerlerinin zamanla değişimi.....	41
Şekil 4.7. Dönüşüm hızı üzerine katı/sıvı oranının etkisi.....	43
Şekil 4.8. Çeşitli katı/sıvı oranlarında elde edilen $1-(1-X)^{1/2}$ değerlerinin zamanla değişimi.....	43
Şekil 4.9. Dönüşüm hızı üzerine karıştırma hızının etkisi.....	45
Şekil 4.10. Çeşitli karıştırma hızlarında elde edilen $1-(1-X)^{1/2}$ değerlerinin zamanla değişimi.....	45
Şekil 4.11. % 1 lık borik asit ile 1 g uleksitin 40 dak lık çözünmesinden kalan bakiyenin X- RD analizi.....	46
Şekil 4.12. % 6 lık borik asit ile 4 g uleksitin 40 dak lık çözünmesinden kalan bakiyenin X- RD analizi .....	46
Şekil 4.13. Orijinal uleksitin X-RD analizi.....	47
Şekil 4.14. % 6 lık borik asit ile 1g uleksitin 40 dak lık çözünmesinden kalan bakiyenin X-RD analizi.....	47
Şekil 4.15. Çözünme kinetiği üzerine kalsinasyon sıcaklığının etkisi.....	49
Şekil 4.16. Kalsine uleksitin $1-(1-X)^{1/2}$ değerlerinin zamanla değişimi.....	49
Şekil 4.17. Orijinal uleksitin DTA diyagramı.....	50

<b>Şekil</b>	<b>Sayfa</b>
Şekil 4.18. 100 °C de kalsine edilmiş uleksitin X- ray diyagramı.....	51
Şekil 4.19. 150 °C de kalsine edilmiş uleksitin X- ray diyagramı.....	52
Şekil 4.20. 170 °C de kalsine edilmiş uleksitin X- ray diyagramı.....	52
Şekil 4.21. 150°C de kalsine edilmiş uleksitin çözünürleştirilmesinden sonra kalan bakiyenin taramalı elektron mikroskobu(SEM) fotoğrafı.....	53
Şekil 4.22. 170 °C de kalsine edilmiş uleksitin çözünürleştirmesinden sonra kalan bakiyenin taramalı elektron mikroskobu (SEM) fotoğrafı.....	53
Şekil 4.23. 350 °C de kalsine edilmiş uleksitin çözünürleştirmesinden sonra kalan bakiyenin taramalı elektron mikroskobu (SEM) fotoğrafı.....	54
Şekil 4.24. 650 °C de kalsine edilmiş uleksitin çözünürleştirmesinden sonra kalan bakiyenin taramalı elektron mikroskobu (SEM) fotoğrafı.....	54
Şekil 4.25. Prosesin geçerliliğinin grafiksel gösterimi.....	62
Şekil 5.1. $\ln k$ 'nın $\ln R_p$ ile değişimi.....	67
Şekil 5.2. $\ln k_1$ 'in $\ln[CA]_0$ ' a karşı değişim grafiği.....	68
Şekil 5.3. $\ln k_2$ 'in $\ln(K/S)$ ' a karşı değişim grafiği.....	70
Şekil 5.4. $\ln k_3$ 'ün $\ln(K.H)$ ' a karşı değişim grafiği.....	71
Şekil 5.5. $\ln k_4$ 'ün $1/T$ ' e karşı değişim grafiği.....	72
Şekil 5.6. Farklı açılardan grafiklerin değerlendirilmesi.....	75

## SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

<b>Simgeler</b>	<b>Açıklama</b>
<b>R</b>	Üniversal gaz sabiti ( J / mol K )
<b><math>\rho</math></b>	Yoğunluk ( kg / m <sup>3</sup> )
<b><math>\mu</math></b>	Viskozite ( kg / m s )
<b>Ek</b>	Ekivalent tartısı ( kg / mol )
<b>T</b>	Mutlak sıcaklık ( K )
<b>E</b>	Aktivasyon enerjisi ( J / mol )
<b>t</b>	Reaksiyon süresi ( s )
<b>mH<sub>3</sub>BO<sub>3</sub></b>	Borik asit miktarı ( kg )
<b>dp</b>	Partikülün çapı ( m )
<b>k</b>	Hız sabiti
<b>°C</b>	Santigrat derece sıcaklığı
<b><math>\mu\text{m}</math></b>	Mikrometre
<b>r</b>	Regrasyon katsayısı
<b>A</b>	Arhenius sabiti
<b>Meş</b>	Elek çapı
<b>X<sub>B</sub></b>	Dönüşüm kesri
<b>R<sub>p</sub></b>	Tane boyutu
<b>[CA]</b>	Asit konsantrasyonu
<b>K/S</b>	Katı-sıvı oranı
<b>KH</b>	Karıştırma hızı



## 1. GİRİŞ

3A grubunun ilk elementi olan borun atom numarası 5, kütle numarası 10.811g/mol, B ile simgelenmekte ve yarı metal bir elementtir. 230 tane bor bileşiği mevcut olduğu bilinmektedir (Anonim 2014a).

Uzun yıllardır bor ve bor mineral ve bileşikleri bilinmekte ve kullanılmaktadır. Temizlik, ilaç yapımı, eritme gibi bir çok alanda bor türevleri kullanılmıştır. Bor elementinin saf hali ilk kez, 1808 yılında Fransız kimyager Baron L.J. Thenard ve J.L. Gay-Lussac ile İngiliz kimyager H. Davy tarafından üretilmiştir. Temel izotopları  $^8\text{B}$ ,  $^{10}\text{B}$ ,  $^{11}\text{B}$ ,  $^{12}\text{B}$ ,  $^{13}\text{B}$  dir. Kararlı olanları  $^{10}\text{B}$  ve  $^{11}\text{B}$ 'dir. Bunların doğada bulunma yüzdeleri sırası ile % 19.1-20.3 ve % 79.7-80.9' dir.  $^{10}\text{B}$  yüksek termal nötron tutma özelliğine sahip olduğundan nükleer enerji santrallerinde ve nükleer malzemelerde kullanılmaktadır. Ülkemizde bu izotopun yüksek oranda olduğu bor cevherleri bulunmaktadır. Bor elementi doğada saf olarak bulunmaz, metal ve ametallerle yapmış olduğu bileşikler halinde bulunur. Bu farklı özellikli bileşikler birçok sanayi alanında kullanılmaktadır (Anonim 2014b).

Bor türevleri cam, sağlık, seramik, temizlik, tarım, atık temizleme, metalurji, nükleer uygulamalar, yanmayı önleyici madde üretimi gibi kullanım alanı geniş bir yer kaplamaktadır. Haliyle bu kadar geniş bir kullanım alanına sahip olan bor türevlerinin önemi de her geçen gün artmaktadır. Ülkemiz dünya bor rezervlerinin % 70' ne sahip olduğu için bor ile ilgili araştırmaların da artması gerekmektedir.

### 1.1. Bor Elementinin Fiziksel ve Kimyasal özellikleri

Bor ilk defa 1808 yılında Gay-Lussac, Louis Jacques Thenard ve Sir Davy tarafından bor oksidin potasyum ile ısıtılmasıyla elde edilmiştir. Daha saf bor, ancak bromit veya klorit formlarının tantalyum flamenti vasıtasıyla hidrojen ile reaksiyona sokulmasıyla elde edilmektedir. Bor ismi borun tuzu olan borakstan türetilmiştir (Anonim 2014c).

3A grubunun en hafif ve ilk elementi olan ve B simgesi ile gösterilen borun temel hal elektron dizilişi  $1s^2 2s^2 2p^1$  şeklindedir. Grubun diğer elementlerinden daha

büyük iyonlaşma enerjisine sahiptir. İlk üç iyonlaşma enerjisi 800.6, 2427.1 ve 3659.7 kJmol<sup>-1</sup> 'dir.

Yüzde doksanlara kadar saf bor H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>'ün Mg ile indirgenmesi ile temin edilir. Bu işlem oldukça zordur. Temin edilen bor koyu kahve rengindedir. Çoğunlukla oksit ve bor ihtiva etmektedir.

Elektrik iletkenliği düşüktür. Sıcaklığın artması ile ısı iletkenliği artar. Kristal halinde iken kimyasal tepkime isteği yoktur. Bu halde iken ısı iletkenliği az darbelerle karşı dirençli ve sert bir yapıdadır. HCl ve HF gibi asitlerle kaynatıldığında bozulmaz. Kristal halin yüzey alanı arttırıldığında HNO<sub>3</sub> ile oksitlenme tepkimesi verir.

Doğada kütle numarası 10 ve 11 olan izotoplarının bulunma yüzdeleri sırası ile 18,8 ve 81,2'dir. Kütle numarası 8 ve 12 olanları ise radyoaktif olanlardır. Biri düzensiz yapılı ve altı tane de kristal yapılı bor türüleri mevcuttur. Bunlar allotropik yapıdadırlar.

Isı ve basınç değişimlerine karşı en kararlı poli yapısı b-rombohedraldir. Yüz beş tane bor atomu bulundurmakla en karışık yapılı olanıdır (a<sub>0</sub>=10.145 Å, a=65.28°). Temel hücre merkezdeki ikozahedron <sup>12</sup>B' nin ikozahedronlarla kuşatılarak oluşturulduğu düşünülebilir.

Elli tane bor atomundan oluşan kristal polimorf bor ancak N ve C elementleri varlığında hazırlanabilmiştir. Tane boyutu küçültülerek yani yüzey alanı arttırılarak bor elementinin kimyasal reaksiyon aktivitesi arttırılabilir. Kristal halinde iken reaksiyon isteği olmayan bu element miktron boyutunda reaksiyon kabiliyeti oldukça yüksektir. Sıcaklığın yüksek tutulması ile H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> elde edilir. Bor cevherleri asitlerle tepkimeleri sonucunda da H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> ve diğer ürünler de meydana gelir.

Alaşımalar ve metal türvlerine bor ilavesi ile söz konusu maddelerin dirençleri artar. Bor telleri, plastik ve metallerle kullanılır. Kütle numarası 10 olan bor nükleer kontrol çubuğu olarak kullanılır. Roket, yarı iletken, elektrik iletim malzemeleri ve daha bir çok malzemenin yapımında bor elementi kullanılmaktadır. Yanıcı olaması yanında oksijenle tepkimesi ile çevreye zararlı madde oluşturmaması nedeni ile yakıt pili olarak kullanılmaktadır.

HCl ve HF asitleri ile tepkime verme isteği bulunmayan kristal bor, sıcaklığın yükseltilmesi HNO<sub>3</sub> ile H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> asidini vermek üzere tepkime vermektedir. Kristal bor ametal özellik göstermektedir. Bu tepkimeler çoğunlukla yüksek sıcaklık ve yüksek asit

konsantrasyonlarında gerçekleşmektedir. Tane boyutunun arttırılması ile bu oluşumun artması gerçekleşme olasılığı daha büyüktür (Anonim 2014d).

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

Bor telleri, plastik ve metallerle kullanılır. Bunların mukavemetini arttırır. <sup>10</sup>B ısıya ait veya yavaş elektronları çok iyi absorblar ve nükleer kontrol çubuğu ve kılıf olarak kullanılır. Nötron detektörü olarak kullanıldığı gibi roket yapımında da istifade edilir. Bor ve bor bileşikleri, termoelektrik tipindeki elektrik üreticileri ve yüksek sıcaklıkta emniyetle çalışan yarı iletkenler için infrared (kırmızı ötesi) ışınlara saydam olan pencereleri yapmak için malzeme olarak kullanılır.

Bor yanıcıdır, fakat tutuşma sıcaklığı yüksektir. Buna ilaveten yanma sonucunda kolaylıkla aktarılabilecek katı ürün vermesi ve çevreyi kirletecek emisyon açığa çıkarmaması gibi bir özelliğe sahip olduğundan dolayı katı yakıt hücresi olarak kullanılmaktadır.

Kimyasal olarak ametal olan kristal bor, normal sıcaklıklarda su, hava ve hidroklorik/hidroflorik asitler ile soy davranışlar göstermekte, sadece yüksek konsantrasyonlu nitrik asit ile sıcak ortamda borik asite dönüşebilmektedir.

Söz konusu elementin yaygın olarak yer kürede bulunduğu yerler arasında karalar ve denizler sayılabilir. Karaların B içeriği aşağı yukarı 10-20 ppm'dir. Türkiye'den Kazakiztan' doğru ve Amerika'nın batı bölgelerinde bor yoğunluğu artmaktadır. Tatlı su ve denizki oranları sırası ile 0.01-1.5 ve 0.5-9.6' dır. Ekonomik değeri olan bor ve bor türevleri genelde Türkiye ve Amerika topraklarında bulunmaktadır (Anonim 2014d).

Çizelge 1.1. Bor elementinin fiziksel ve kimyasal özellikleri (Anonim 2014d).

Özellik	Değer
Atom Ağırlığı	10.811 ± 0.005 g/mol
Kaynama Noktası	2500° C
Yoğunluğu	2.34 g /cm <sup>3</sup>
Oksidasyon Sayısı	3
Elektronegatifliği	2.0
İyonlaşma Enerjisi	191 k cal /g atom
Sertliği	9.3 Mohs
Atom Yarıçapı	0.98
Buharlaştırma Isısı	128 k cal / g atom
Kristal Yapısı	Hexagonal

## 1.2. Dünya Bor Rezervleri

Eti bor web sitesinden aldığımız bilgilere göre; Türkiye, Rusya ve A.B.D önemli bor yataklarının bulunduğu ülkelerdir. A.B. D'de Majove Çölü ve And Kemerli, Türkiye de Güney-Orta Orjenik Kemerli ve Rusya'nın doğusu bor yataklarının bulunduğu yerlerdir. Bu yerler dışında dünya bor yatakları aşağıda verilmiştir.

### 1.2.1. Boron (Kramer) Yatakları, Kuzey Amerika

Rio Tinto firmasını 2010 faaliyet raporu verilerine göre yatağın toplam rezervi B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bazında 24 milyon tondur (Anonim 2014e).

### 1.2.2. Sırbistan

Jadar Bor Havzasının işletme hakkını Rio Tinto firması 2005 yılında almış olup, havzanın Li<sub>2</sub>O içeriği %1,8 ve B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içeriği ise %13,1'dir. Yatak kolemanit ve jadar minerallerinden oluşmaktadır. Rio Tinto firmasının 2010 yılı 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) Sırbistan'daki bor kaynaklarını işletmeye 2015-2016 yıllarında başlaması beklenmektedir. Kanada'da yerleşik Erinventure ve Sırbistan'da yerleşik JP PEU firmalarının ortaklaşa

geliştirmekte olduğu Sırbistan'ın güneyindeki Piskanja bor yatağında yaklaşık 2,9 milyon ton B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> olduğu tahmin edilmektedir (Anonim 2014e).

### **1.2.3. Fort Cady Kalsiyum Bor Yatağı Mojave Desert, Kaliforniya**

Fort Cady Minerals tarafından çözeltili madenciligi yöntemi ile işletilen yatak, düşük tenörlü ve derinde olması nedeniyle (~410 metre) çıkarılması, işlenmesi zor ve maliyeti de yüksektir. Bu yatakta şu anda üretim yapılmamaktadır (Anonim 2014e).

### **1.2.4. Death Valley Bor Yatakları/Billie Mine**

American Borate Company tarafından yer altı ocak işletmeciliği yöntemi ile işletilen yatak kolemanit, üleksit ve propertit içermektedir. Ancak bu yatakta şu anda üretim yapılmamaktadır (Anonim 2014 e).

### **1.2.5. Güney Amerika Bor Yatakları**

Söz konusu yatakların en önemli özelliği genelde çok geniş alanlara küçük rezervler halinde yayılmasıdır. Diğer önemli bir özellik ise; bu yatakların And dağlarının ortalama 4.000 metrenin üzerindeki yüksek bölgelerinde yer alması ve çalışma mevsiminin kısa olmasıdır. Ayrıca, bu madenlerin genelde tenörleri düşüktür. Güney Amerika rezervlerinin büyük bir bölümünü üleksit (sodyum kalsiyum borat bazdan) oluşmaktadır (Anonim 2014e).

### **1.2.6. Tincalayu, Arjantin**

Söz konusu yatak, 300 bin ton B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bazında tinkal ve kernit rezervine sahiptir (Anonim 2014e).

### **1.2.7. Salar de Surire Bor Cevheri Yatağı, Şili**

Arica'nın (Şili) 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, QuiBorax tarafından işletilmekte olup, esas olarak borik asit üretimi gerçekleştirilmektedir (Anonim 2014e).

### **1.2.8. Salar de Carcote ve Salar de Ascotan, Kuzey Şili**

SQM Salar tarafından işletilen Salar de Carcote ve Salar de Ascotan 7 milyon ton  $B_2O_3$  bazında üleksit rezervine sahiptir (Anonim 2014e).

### **1.2.9. Asya Bor Yatakları**

Asya ülkelerindeki bor rezervleri genelde magnezyum borat (Askarit) ve sınırlı bölgelerde tinkal 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 doğal bor yatakları geniş olmasına rağmen, yatakların %90' dan fazlasının tenörü %12  $B_2O_3$ 'ün altındadır. Doğal bor üretiminin büyük bir bölümü Çin'in kuzeydoğu bölgesindeki askarit yataklarından gerçekleştirilmektedir. Qinghai (Çin) bor yatakları 4.000 m yükseklikte bulduklarından ve birbiriyle ilişkili mineral grupları içerdiklerinden (bor, lityum ve potasyum) Güney Amerika da yer alan bor yataklarına benzemektedirler (Anonim 2014e).

### **1.2.10. Rusya Bor Yatakları**

Üç tane önemli datolit bor rezervleri mevcuttur. Dalgeorsk bunlardan önemli olanlardan biridir.  $B_2O_3$  tenör oranı % 9 ile 12 arasındadır.

Çizelge 1.2. Dünya bor rezervler (Anonim 2014d).

Ülke	Toplam Rezerv(Bin ton B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	Toplam Rezerv(%B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )
Türkiye	851.000	72.20
A.B.D	80.000	6.80
Rusya	100.000	8.50
Çin	36.000	3.10
Arjantin	9.000	0.80
Bolivya	19.000	1.60
Şili	41.000	3.50
Peru	22.000	1.90
Kazakistan	15.000	1.30
Sırbistan	3.000	0.30
Toplam	1.176.000	100.0

### 1.3. Bor Elementinin Tarihçesi

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

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

Türkiyede ilk işletmenin 1861 yılında çıkartılan Maadin Nizannamesi uyarınca 1865 yılında bir Fransız şirketine 20 senelik işletme imtiyazı verilmesiyle başladığı bilinmektedir (Anonim 2014f).

1850'li yılların başında, Bebek'te mermer işleri ile uğraşan Polonya'lı mülteci Henri Groppler eski ortağı fransız mühendis Camille Desmazures'e alçı taşından

yapıldığını sandığı heykeller hediye eder. Heykellerde yüksek oranda boraks olduğunu anlayan Fransız Camille Desmazes, ortağı ile birlikte Türkiye’de boraks aramaya başlar ve Balıkesir ili Susurluk ilçesi yakınlarındaki Sultançayırı mevkiinde bulurlar. Buldukları “PANDERMİT” adı verilen bir bor minerali türüdür. Esasen bu saha 13 ve 14. Yüzyıllarda romalılar tarafından işletilmiş bir sahadır. Bu pandermitin işletilmesi için 1856 yılında Sultandan 37 dönüm arazi üzerine “alçıtaşı” madeni çıkarmak üzere 20 sene süreli işletme izni alırlar.

Bor Osmanlı döneminde yabancı firmalar tarafından “ALÇITAŞI” olarak işletilmiştir. 1950 yılında Sultançayırındaki 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 ton’a yakın ihracat yapsa da 1954 yılında bor cevherinin tükendiğini ileri sürerek, Sultançayırı Ocağını kapatır. Ancak düşük tenörlü cevherlerin satışını 1961 yılına kadar sürdürerek Türkiye’deki faaliyetlerine devam eder.

14 Haziran 1935 tarihinde kurulan Etibank da Bor Madenleri ile ilgisini sürdürmektedir. MTA’nın Kütahya/Emet yöresinde Tersiyer Linyit Arama adı altında yürüttüğü çalışmalarda kolemanit yatağı bulunur. İlk jeolojik tespitlerden sonra alınan ruhsat 15 Mayıs 1958 de Etibank’a devrolunur. Etibank ruhsatı aldıktan sonra 1958 ve 1959 yıllarında aramalarını sürdürürken üretime de geçer.

Borax Consolidated Ltd. 1955 yılında yabancı sermayeyi teşvik kanunlarından yararlanmak için Türk Boraks Madencilik Anonim Şirketini kurar. Bu tarihten sonra Türkiye’de bu yeni şirket vasıtasıyla madencilik faaliyetlerini yürütecektir. Bu şirketin hisselerinin %94’ü Borax Consolidated, % 2 si Türk hissedarlar, % 4’ ü İngiliz hissedarlara verilmiştir. Bu arada başka bir kararname ile iki yabancı şirkete daha arama ve işletme izni verilir. Bunlardan biri American Potash And Chemical Co. , diğeri ise Ugin Kuhlman’dır (Anonim 2014f).

Eskişehir Kırka’da bor tuzu aramaları maden arama ruhsatı sahibi yerli madenciler adına 1950 li yılların sonlarına doğru MTA uzmanlarınca başlatılmıştır. Bu aramalar devam ederken 1961 Ağustos ayında Borax Consolidated Ltd. Maden Dairesinden kendi adına bir arama ruhsatı olarak hissesinin büyük bir kısmı kendisine ait Türk Boraks Madencilik A.Ş.’ne devir ederek aramaları başlatır. Şirket ürettiği TINKAL ürününün fiyatlarını önce 30-35 \$/ton’a bilahere 17 \$/ton’a kadar

düşürmüştür. Şirketin Maden Dairesine ruhsat için müracaatları eksiklikler nedeniyle neticelenmez. Aynı şekilde aldıkları 6 ruhsattan 5'i iptal edilir. Bu boraks yataklarının ruhsatı 1968 yılından itibaren Etibank'a geçmiştir.

Etibank tarafından bu yatakları işlemek için gerekli çalışmalara 1969 yılında başlanarak 1970 yılında tesisler kurulmaya başlanmıştır.

Balıkesir'in Bigadiç İlçesi yakınlarında da 1950 yılından beri bor tuzu (KOLEMANİT ve ULEKSİT) üretilen ihraç eden Türk Girişimcileri (Bortaş, Ali Şayakcı, Rasih-İhsan, Yakal Madencilik) vardı. 1976 yılında burada faaliyet gösteren Fransız KEMAD Ltd. (Kimya Endüstri Madenleri Ltd. Şti.) nin saha sınır anlaşmazlığı nedeniyle Bakanlar Kurulu Kararıyla 13/02/1976 da Tülü Açık İşletmesinin bulunduğu sahanın Etibank'a verilmesi ile Etibank bölgede madencilik faaliyetlerine başlamış ve 08/04/1976 tarihinde Emet Müessesesine bağlı "Etibank Bigadiç Madenleri İşletmesi Şantiyesi" kurulmuştur.

Bursa Mustafa Kemalpaşa'da Kestelek civarındaki bor tuzu yatakları (Kolemanit) MTA Enstitüsünün Linyit Araştırmaları esnasında 1954 yılında bulunmuştur. Diğer tüm bor tuzu sahalarının imtiyazı hakkında olduğu gibi 4 Ekim 1978 tarih ve 2172 sayılı Devlet'çe işletilecek Madenler ile ilgili yasa gereği 21/08/1979 tarihinde saha o tarihteki adımız ile Etibank'a devredilmiştir.

Bugün için bu görev 1983 yılında çıkartılan 2840 sayılı Devletçe işletilecek madenler kapsamında Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü tarafından yürütülmektedir. 1978 öncesi gerek yabancı gerekse yerli özel sektör, Bor üretim faaliyetlerinde, katma değeri fazla olan rafine ürün üretmek için herhangi bir yatırım yapmadan ürünleri ham cevher olarak satma yoluna giderken, Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü (Etibank) 1980 yılından günümüze kadar, yatırımlarını artırarak rafine bor üretim kapasitesini yükseltmektedir.

Ayrıca Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü olarak yeni bor ürünleri tesisleri yatırımlarımız devam etmekte olup, mevcut rafine ürün kapasitesini daha üst seviyelere yükseltmek için yoğun bir yatırım atağı süreci devam etmektedir (Anonim 2014f).

#### **1.4. Borun Kullanım Alanları**

Bor mineralleri, sanayide sayısız denecek kadar çok çeşitli işlerde kullanılmaktadır. Bor minerallerinden elde edilen boraks ve borik asit; özellikle nükleer alanda, savunma sanayisinde, jet ve roket yakıtı, sabun, deterjan, lehim, fotoğrafçılık, tekstil boyaları, cam elyafı ve genellikle kâğıt sanayinde kullanılmaktadır (Anonim 2014g).

##### **1.4.1. Savunma sanayi**

Bir bor-karbon seramik maddesi olan ve kimyasal bileşimi  $B_4C$  olduğu tahmin edilen Boron Carbide olağanüstü sertliğinden dolayı tank zırhında ve kurşun geçirmez yeleklerde kullanılmaktadır. Mohs sertlik skalasında 9,5 derecesi vardır, elmastan sonra bilinen en sert malzemelerden biridir (Anonim 2014g).

##### **1.4.2. Cam sanayi**

Bor; pencere camı, şişe camı v.b. sanayilerde ender hallerde kullanılmaktadır. Özel camlarda ise borik asit vazgeçilemeyen bir unsur olup, rafine sulu/susuz boraks, borik asit veya kolemanit/boraks gibi doğal haliyle kullanılmaktadır. Çok özel durumlarda potasyum pentaborat ve bor oksitler kullanılmaktadır. Bor, ergimiş haldeki cam ara mamulüne katıldığında onun viskozitesini, yüzey sertliğini ve dayanıklılığını artırdığından ısıya karşı izolasyonunun gerekli görüldüğü cam mamüllerine katılmaktadır (Anonim 2014g).

##### **1.4.3. Cam elyafı**

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. Binalarda yalıtım amacıyla kullanılmaya başlanmıştır. Hafifliği, fiyatının düşüklüğü, gerilmeye olan direnci ve kimyasal etkilere dayanıklılığı nedeniyle plastiklerde, sınav elyaf v.b. de, 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. Trafik işaretleri, karayolu onarımı birer örnek olarak verilebilir. Bu gibi mamullerde E camı kullanıldığından, rafine kolemanit tercih edilmektedir. E tipi cam elyafı, en çok kullanılan tür olup % 90 uygulamada tercih edilmektedir. İngiltere'de oto başına 75 kg cam yünü tüketilmektedir. Fransa'da Renault firması, üzerine poliyester paneller monte edilen metal şasi imalatına girişmiştir.  $B_2O_3$  e olan toplam talebin ABD' de % 13' ü, B. Avrupa'da % 7' si bu tür elyaftan karşılanmaktadır. Otomobillerde borun kullanılması, arabaların ağırlığını azaltmakta ve dolayısıyla yakıt tüketimini azaltmaktadır. Ayrıca, araçlarda paslanmayı geciktirmektedir (Anonim 2014g).

#### **1.4.4 Optik cam elyafı**

Işık 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 (Anonim 2014d). Borosilikat Camlar: Camın ısıya dayanmasını, cam imalatı sırasında çabuk ergimesini ve devitrifikasyonun önlenmesini sağlayan bor; yansıtma, kırma, parlama gibi özelliklerini de arttırmaktadır. Bor, camı asite ve çizilmeye karşı korur. Cam tipine bağlı olarak; cam eriğinin % 0.5 ile % 0.23'ü bor oksitten oluşmaktadır. Örneğin Pyrex' de % 13,5  $B_2O_3$  vardır. Genellikle cama boraks, kolemanit, borik asit halinde karma olarak ilave edilmektedir. Otolar, fırınlar, çamaşır makinaları, çanak/çömlek v.b. de bu tür camlar tercih edilmektedir. ABD' de bu tür cam üreten 100'e yakın firma vardır. Biri de Corning Glass Works' dur. General Electric, Andron Hocking önemliler arasında yer almaktadır (Anonim 2014g).

#### **1.4.5. Seramik sanayii**

Emayelerin vizkozitesini ve doyunlaşma ısısını azaltan borik oksit % 20' ye kadar kullanılabilir. Özellikle emayeye katılan hammaddelerin % 17-32' si borik

oksit olup, sulu boraks tercih edilir. Bazı hallerde borik oksit veya susuz boraks da kullanılır. Metalle kaplanan emaye onun paslanmasını önler ve görünüşüne güzellik katar. Çelik, alüminyum, bakır, altın ve gümüş emaye ile kaplanabilir. Emaye asite karşı dayanıklılığı artırır. Mutfak aletlerinin çoğu emaye kaplamalıdır. Banyolar, kimya sanayi teçhizatı, su tankları, silahlar v.b. de kaplanır. 1997 yılında Batı'nın seramik endüstrisinin borat tüketimi 69.000 ton civarında gerçekleşmiştir. Seramiği çizilmeye karşı dayanıklı kılan bor, % 3-24 miktarında kolemanit halinde sırlara katılır (Anonim 2014g).

#### **1.4.6. Temizleme ve beyazlatma sanayii**

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 (Anonim 2014g).

Çamaşır yıkamada kullanılan deterjanlara katılan sodyum perborat ( $\text{NaBO}_2\text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) aktif bir oksijen kaynağı olduğundan etkili bir ağartıcıdır. Perboratların çamaşır yıkamada klorlu temizleyicilerin yerini alması sıcak veya soğuk su kullanımına bağlıdır. Çünkü perboratlar ancak  $55\text{ }^\circ\text{C}$ 'nin üstünde aktif hale geçerler. Ancak, ABD'de kullanılan aktivatör (tetracetylenehidroamin) kullanımı ile bu sorun giderilmeye çalışılmıştır. 1997 yılı deterjan sanayiindeki bor tüketimi; Batı Avrupa'da 242.000 ton ve Kuzey Amerika'da ise 21.000 ton'dur. Batı Avrupa'da tüketilen borun % 35'i, Doğu Avrupa'da ise %5'i deterjan sanayiinde kullanılmaktadır. Dünya perborat talebinin %86'sı Batı Avrupa tarafından tüketilmektedir (Anonim 2014g).

#### **1.4.7. Yanmayı önleyici (Geciktirici) maddeler**

Borik asit ve boratlar selülozik maddelere, ateşe karşı dayanıklılık sağlarlar. Tutuşma sıcaklığına gelmeden selülozdaki su moleküllerini uzaklaştırırlar ve oluşan kömürün yüzeyini kaplayarak daha ileri bir yanmayı engellerler. Ateşe dayanıklı madde olarak selülozik yalıtım maddelerinin kullanımı borik asit artmasına yol açmıştır. ABD'de kullanılmakla birlikte, son yıllarda çok fazla yaygınlaşmamıştır. Bor bileşikleri

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

#### **1.4.8. Tarım**

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, alfaalfalar, meyve ağaçları, üzüm, zeytin, kahve, tütün ve pamuk sayılmaktadır. Bu gibi hallerde susuz boraks ve boraks pentahidrat içeren karışık bir gübre kullanılmaktadır. Bu da, suda çok eriyebilen sodyum pentaborat ( $\text{NaB}_5\text{O}_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) veya disodyum oktaboratın ( $\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13}$ ) mahsulün üzerine püskürtülmesi suretiyle uygulanmaktadır. Bor, sodyum klorat ve bromosol gibi bileşiklerle birlikte otların temizlenmesi veya toprağın sterilleştirilmesi gereken durumlarda da kullanılmaktadır (Anonim 2014g).

#### **1.4.9. Metalurji**

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

Bor bileşikleri, elektrolit kaplama sanayiinde, elektrolit elde edilmesinde sarf edilmektedir. Borik asit nikel kaplamada, fluoboratlar ve fluoborik asitler ise; kalay kurşun, bakır, nikel gibi demir dışı metaller için elektrolit olarak kullanılmaktadır. Alaşımlarda, özellikle çeliğin sertliğini artırıcı olarak kullanılmaktadır. Bu konuda ferrobör oldukça önem kazanmıştır. Çelik üretiminde 50 ppm bor ilavesi çeliğin sertleştirilebilme niteliğini geliştirmektedir (Anonim 2014g).

#### **1.4.10. Nükleer uygulamalar**

Atom reaktörlerinde borlu çelikler, bor karbürler ve titanbor alaşımları kullanılır. Paslanmaz borlu çelik, nötron absorbanı olarak tercih edilmektedir. Yaklaşık her bir bor atomu bir nötron absorbe etmektedir. Atom reaktörlerinin kontrol sistemleri ile soğutma havuzlarında ve reaktörün alarm ile kapatılmasında ( $^{10}\text{B}$ ) bor kullanılır. Ayrıca, nükleer atıkların depolanması için kolemanit kullanılmaktadır (Anonim 2014g).

#### **1.4.11. Enerji depolama**

Termal storage pillerindeki, sodyum sülfat ve su ile yaklaşık % 3 ağırlıktaki boraks dehidratın kimyasal karışımı gündüz güneş enerjisini depolayıp, gece ısınma amacıyla kullanılabilir. Ayrıca, binalarda tavan malzemesine konulduğu takdirde güneş ışınlarını emerek, evlerin ısınmasını sağlayabilmektedir (Anonim 2014 g). Ayrıca, bor, demir ve nadir toprak elementleri kombinasyonu (METGLAS) % 70 enerji tasarrufu sağlamaktadır. Bu güçlü manyetik ürün; bilgisayar disk sürücülerini, otomobillerde doğrusal akım motorları ve ev eşyaları ile portatif güç aletlerinde kullanılmaktadır.

Otomobil havayastıkları, antifriz bor hava yastıklarının hemen şişmesini sağlamak amacıyla kullanılmaktadır. Çarpma anında, elementel bor ile potasyum nitrat toz karışımı elektronik sensör ile harekete geçirilir. Sistemin harekete geçirilmesi ve hava yastıklarının harekete geçirilmesi için geçen toplam zaman 40 milisaniyedir. Ayrıca otomobillerde antifriz olarak ve hidrolik sistemlerde de kullanılmaktadır (Anonim 2014g).

#### **1.4.12. Atık temizleme**

Sodyum borohidrat, atık sularındaki civa, kurşun, gümüş gibi ağır metallerin sulardan temizlenmesi amacıyla kullanılmaktadır (Anonim 2014g).

#### 1.4.13. Yakıt

Sodyum tetraborat, özel uygulamalarda yakıt katkı maddesi olarak kullanılmaktadır. Daha önce Amerikan Donanması tarafından uçak yakıtı olarak kullanılmıştır.

Karboranlar için Amerikan deniz araştırma ofisi ve Amerikan ordusu tarafından katı roket yakıtı olarak kullanılması için araştırmalar yapılmıştır. Şu anda Amerikan askeri ihtiyacı ise Callery Chemical Co. tarafından işletilmekte olan tesisten karşılanmaktadır. Dibor,  $B_2H_6$  ve  $B_5H_9$  gibi bor hidratlar; uçaklarda yüksek performanslı potansiyel yakıt olarak araştırılmışlardır. Boraneler Hidrojenle karşılaştırıldığında daha yüksek performansla yanmaktadır. Fakat onlar, pahalı, toksik ve yakıldığında açığa çıkan bor oksit çevresel açıdan uygun değildir. Amerikan Hükümeti, 1950 sonlarında borlu yakıtlar için 300 milyon US \$ ayırmıştır, ancak program 1960 başlarında iptal edilmiştir (Anonim 2014g).

#### 1.4.14. Sağlık

BNCT (Boron Neutron Capture Therapy) kanser tedavisinde kullanılmaktadır. Özellikle; beyin kanserlerinin tedavisinde hasta hücrelerin seçilerek imha edilmesinde kullanılmakta ve sağlıklı hücrelere zararının minimum düzeyde olması nedeniyle tercih nedeni olabilmektedir. Ayrıca, insan vücudunda normalde bulunan bor, bazı ülkelerde tabletler şeklinde üretilmeye başlanmıştır (Anonim 2014g).

#### 1.4.15. Diğer kullanım alanları

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

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

Bor karbür ve bor nitür; döküm çeperlerinde yüksek sıcaklığa dayanıklı (refrakter) malzeme püskürtme memelerinde de aşınmaya dayanıklı (abrasif) malzeme olarak

kullanılan önemli bileşiklerdir. Araçların soğutma sistemlerinde korozyonu önlemek üzere boraks, antifriz karışımına katkı maddesi olarak da kullanılır. Tekstil sanayiinde, nişastalı yapıştırıcıların viskozitlerinin ayarlanmasında, kazeinli yapıştırıcıların çözücülerinde, proteinlerin ayrıştırılmasında yardımcı madde boru ve tel çekmede akıcılığı sağlayıcı madde, dericilikte kireç çöktürücü madde olarak boraks kullanılmaktadır (Anonim 2014g).

## **1.5. Bor Mineralleri**

### **1.5.1. Kalsiyum Boratlar**

#### **1.5.1.1. İnyoit**

İnyoit yersel olarak, Kırka ve Bigadiç yataklarındaki ocaklardan bazılarında gözlenmektedir. Söz konusu mineral, bireysel tabuler kristaller ve kristal yığılımları olarak, renksizden beyaza kadar değişen tonlarda bulunmaktadır. Kristallerin az bir kısmı 2.5 cm veya daha büyüktür. Ancak, büyük bir bölümü mikroskobik boyutlarda olup, diyajeneze bağlı olarak değişimler gösterir. Yataklardaki bir kısım inyoit, meyerhofferite ve/veya kolemanite dönüşmüştür. Bazen inyoit açık, büyük kristalli özbiçimli agregatlar olarak gözlenmektedir. Belirgin olarak, meyerhofferit, kolemanit ve uleksit ile birlikte bulunmaktadır.

#### **1.5.1.2. Meyerhofferit**

Meyerhofferit, 8 cm.çapında olabilen, küçük gri-mavimsi nodüller olarak, kolemanit, inyoit ve bazen de uleksit ile birlikte bulunmaktadır. Kenar kısımlarda, killer birlikte gelişen bir merkezden yayılan iri kristallerin nodüllerin merkezindeki oyuklar, ince iğne şeklinde ışınal kristaller kapsamakta olup söz konusu kristallerde meyerhofferittir. Meyerhofferit, Türkiye'deki yataklarda, kalsiyum borat ergiyiklerinden, doğrudan doğruya çökmesiyle veya inyoitin su kaybetmesi ile (dehidrasyon) oluşmaktadır.

### 1.5.1.3. Kolemanit

Kimyasal bileşimi olan kolemanit monoklinal sistemde kristallenir. Sertliği 4.5 Mohs, özgül ağırlığı  $2.42 \text{ g/cm}^3$ 'dir. Bor içeriği %15.7,  $\text{B}_2\text{O}_3$  içeriği %50.8'dir. Başka bor minerallerinin egemen olduğu yataklarda olduğu kadar, kolemanit yataklarında da killer içinde ve cevher boşluklarında iri, parlak ve saydam kristal kümeleri şeklinde bulunur. Tıkız yumrular şeklinde cevher oluşturduğunda, yumrular, çekirdekten dışa doğru yayılan ışınal kristallerden oluşabilir veya düzensiz mineral kümeleri şeklinde görülebilir. Suda çok yavaş, fakat sıcak HCl içinde oldukça hızlı çözülür, soğuyan çözeltide bor, borik asit olarak ayrılır.

Kolemanit ısıtıldığında suyunu kaybederek toz şekline dönüşür. Bu da kolemanitin, ısıtılıp elenmesi ile içindeki ısıdan etkilenmeyen yabancı maddelerden (özellikle killerden) temizlenmesine yardımcı olur. Klinopinakoit yüzeyine göre dilinimli, renksiz, cam parıltılıdır. Üfleçte kısmen erir. Ekonomi bakımından kısmen önemli olan yatağı California'da Death Valley, Iryoeo) idi, bugün ise Anadolu'da Balıkesir, Kütahya, Eskişehir ve Bursa illerinde birçok yerde bulunmaktadır. Burada neojen yaşlı kalker, marn, kil ve tuf tabakaları içerisinde çoğunlukla 2-3 m kalınlığındaki damarlar şeklinde killerle karışık olarak bulunur.

### 1.5.1.4. Terçit

Terçit, Bigadiç yataklarında sadece bir mevkide bulunmaktadır (Mixner, 1952). Beyaz olup çok ince lifler ihtiva etmekte, ipek gibi parlamakta ve uleksit gibi görünmektedir, Bazen toprak yapısı göstermekte ve bulunuşunun ender olması nedeniyle diğer borat mineralleri arasında tektir.

### 1.5.1.5. Pandermit (Presit)

Pandermit Sultançayırı ve Bigadiç yataklarında gözlenmektedir. Bulunduğu yerin ismi verilmiştir; daha sonra Oregon, ABD'den elde edilen presitin tanımlanmasıyla pandermitin özdeşi olduğu kabul edilmiştir. Pandermitin presit ile özdeşliği kimyasal ve optikal araştırmalarla saptanmıştır. Pandermit, jips ve kil

düzeylerinin altında nodüller ve bir ton ağırlığına kadar ulaşan kütleler halinde bulunmaktadır. Beyaz renkte ve yekpare olarak görülmektedir, bazen de kireçtaşına benzemektedir. Pandermit ayrışınca kolemanit ve kalsite dönüşmektedir, genellikle kolemanit, jips ve kalsit ile birlikte bulunmaktadır. Başlıca çakıla benzer yuvarlak, “patetes” şekillerinde ve sık durumda bulunur. Triklinal sistemde kristallenmiştir. Bembeyaz renkli, mermere benzer. Sertliği 3 ve özgül ağırlığı 2.3’ tür. bor reaksiyonu gösterir; sülfatasidi ve alkol ile kızdırılarak alkol yakılırsa yeşil alev ile yanar. Anadolu’da Sultançayırı’nda jips ile birlikte bulunur ve yanlış olarak borasit adını taşır. Dışarıya Bandırma’dan gönderildiği ve buraya has bir mineral olduğu için pandermit adı verilmiştir. Aynı mineral California’da Priceit adı altında Colemanit ile birlikte çıkarılır. Pandermit bor asidi yapılıdır; bor asit ise deri ve köselecilikte, çini işleri, emaye ve sır yapımında vb. de kullanılır.

## **1.5.2. Sodyum - Kalsiyum Boratlar**

### **1.5.2.1. Üleksit**

Kimyasal bileşimi olan üleksit monoklinal sistemde kristallenir. Sertliği 2.5 Mohs, özgül ağırlığı  $1.955 \text{ g/cm}^3$ ’tür. Bor içeriği % 13.8,  $\text{B}_2\text{O}_3$  içeriği % 42.9’dur. Tek ve büyük kristaller şeklinde bulunmaz. Daha çok ipek gibi ince kılcal iğnecik kümelerinden oluşmuş beyaz yumrular şeklinde bulunur. Üleksit, yataklarda bulunan Na-Ca serisinin en önemli mineralidir. Üleksit, Emet yataklarında üç düzeyde ve her zaman masif ve karnabahar gibi nodüller halinde bulunmaktadır. Kırka yatağında lifli, konik, gül şeklinde (rosette), “pamuk kozası” (cottonball) ve sütun şeklinde gözlenmektedir. Bazen, masif ve karnabahar şeklindeki nodüllerinin tepesinde çok ince lifli üleksit kristallerinin büyümesi gözlenmektedir.

Üleksit, Emet yataklarında genellikle kolemanit ve hidroborasit ile birlikte bulunmaktadır; ancak kolemanit veya diğer minerallerden herhangi birisine dönüştüğü gözlenmiştir. Genellikle çok yumuşak görünümlüdür. Üleksitin en saf formu beyazdır, fakat kil içinde büyüyen nodül nedeniyle büyük bir kısmı gri tondadır (Helvacı ve ark., 1977).

Üleksit, genellikle, Kırka yatağındaki kil tabakalarında kurnakovit ve tunellit ile birlikte ve borat tabakalarında da boraks, kolemanit ve inyoit ile birlikte bulunmaktadır. Üleksitin konik ve gül şekilli agregatları, Kırka yatağında, boraks- kil arayüzeyindeki boraks tabakaları üzerinde borakstan türeyen ikincil mineral (pseudomorph) halinde bulunmaktadır (İnan ve ark., 1973). Lifimsi-optikal özellikleri gösteren üleksit Türkiye'deki yataklarda gözlenmemiştir. Çünkü üleksit, genellikle kil kapsamı nedeniyle saf halde görülmektedir.

### **1.5.2.2. Probertit**

Probertitin sınırlı bir dağılımı olup sadece, Kestelek yatağındaki kapalı işletmenin yapıldığı kesimde bulunmaktadır. Probertit, Kestelek'te kalsiyum-sodyum borat gövdesinin derin kısımlarında gelişmiştir (Helvacı, 1977). Probertit, kirli beyaz ve kirli açık sarımsı renklerde olup, ışınal veya lifimsi şekilli kristaller şeklinde gözlenir. Kristal boyutları 5mm ile 5cm arasında değişir ve genellikle ışınal bir yapı sunarlar. Çoğunlukla kristal araları kille doldurulmuştur. Probertit, Kestelek yatağında üleksitin ikincil minerali olarak gözlenir ve üleksit, kolemanit ve hidroborasit ile birlikte bulunur.

### **1.5.3. Sodyum Boratlar**

#### **1.5.3.1. Boraks**

Kimyasal bileşimi  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  olan boraks, monoklinal sistemde kristallenir. Sertliği 2-2.5 Mohs arasında değişir. Özgül ağırlığı  $1.715 \text{ g/cm}^3$ 'dir. bor içeriği %11.3,  $\text{B}_2\text{O}_3$  içeriği %36.5'tir. Öz biçimli tek kristaller veya kristal kümeleri şeklinde çamur ve şeyl içinde bulunabilir fakat, yüksek tenörlü tıkHz cevher kütlelerinde, özgün kristal yüzeylerini görme olasılığı çok azdır. Boraks, taze kırılmış yüzeylerde saydamdır. Fakat kısa zamanda 5 molekül suyunu kaybederek çok ince taneli, beyaz görünümlü tinkalkonite dönüşür. Suda kolaylıkla çözünür ve çözünürlüğü çözeltinin

sıcaklığının artmasıyla artar. Boraks, Kırka yatağında en bol bulunan borat mineraldir (İnan ve ark., 1973). Bu nedenle Kırka, genellikle boraks yatağı olarak adlandırılmaktadır. Boraks, Türkiye’de yalnızca Kırka yatağında gözlenmiştir. En yüksek konsantrasyonlu boraks, söz konusu yatağın merkezindedir. Taze, saf boraks renksiz ve saydamdır. Ancak ince taneli ve kil ile ara katmanlanmış olduğu bazı yerlerde, yabancı materyallerin ince bir şekilde birleşmesi nedeniyle, boraks açık pembe, sarımsı turuncu ve gri renklerde. Boraks, genellikle, 1-10 mm boyutlarındaki yarı öz biçimli ve biçimsiz kristaller halinde bulunmaktadır. Yarı öz biçimli boraks kristallerinin büyük kütleleri genellikle, gömülmeden sonra meydana gelen oyuklar içinde bulunmaktadır. Boraks, başlıca kil ile ara katmanlanmış ve tinkalkonit ve lifli ya da “pamuk yumağı” şekilli üleksit ile bulunur ve hemen hemen tek mineralli bölgelerde gözlenmektedir. Birçok yerlerde boraks kristallerinin yüzey kısımlarının üzerinde tinkalkonit ince bir film oluşturmaktadır ve boraks, boraks–kil ara yüzeylerinde üleksite dönüşüm göstermektedir

### **1.5.3.2. Tinkalkonit**

Kimyasal bileşimi  $B_2O_3 \cdot 2B_2O_3 \cdot 5H_2O$  olan tinkalkonit, rombohedral sistemde kristallenir. Sertliği 3 Mohs’u kesinlikle ölçülmez. Özgül ağırlığı  $1.88 \text{ g/cm}^3$ ’dir. Bor içeriği % 14.8,  $B_2O_3$  içeriği % 47.8’dir. tozlu tebeşir beyazı görünümündedir. Öz biçimli kristalleri bulunmaz. Kurak çöl ikliminin egemen olduğu bölgelerde, alkali su birikintilerinin kuruma yüzeylerinde bulunan bir mineraldir. Boraksın suyunu kaybetmesi veya kernitin su almasıyla oluşur. Tinkalkonitte, Kırka yatağına bağlı olup bu yatakta bağımsız kristaller oluşturmamakta fakat yalnızca boraksın ve kernitin alterasyonu olarak bulunmaktadır. Tinkalkonitin çok ince mikroskobik kristalleri, rutubet ve sıcaklığa, atmosfere bağımlı olarak boraks ve kernit kristalleri üzerinde birkaç gün içinde hızla gelişirler (İnan ve ark., 1977).

### **1.5.3.3. Kernit (Razorit)**

Kimyasal bileşimi  $Na_2B_4O_7 \cdot 4H_2O$  olan kernit, monoklinal sistemde kristallenir. Sertliği 3 Mohs, özgül ağırlığı  $1.95 \text{ g/cm}^3$ ’dir. Bor içeriği %15.8,  $B_2O_3$  içeriği

%50.9'dur. Öz biçimli tek kristaller, Kaliforniya'nın Kramer yataklarında gözlenmiştir. Kolay kırılan ve ince kılcal iğneciklere ayrılan saydam bir mineraldir. Soğuk suda yavaş da olsa çözünür. Kernit, Kramer yatakları için önemli bir mineral olmasına karşılık diğer yataklarda çok az bulunur.

#### **1.5.4. Magnezyum-Kalsiyum Boratlar**

##### **1.5.4.1. Hidroborasit**

Hidroborasit, büyük yatakların hepsinde bulunmakta ve farklı düzeylerdeki kil tabakalarında yersel olarak gözlenmektedir. Sözkonusu mineral, içlerinde, 0.5-5cm boyundaki, bir merkezden yayılan iğne şeklindeki kristallerin rastgele yönelmiş kümeler (nodüller) oluşturmaktadır. Hidroborasitin bir merkezden yayılan iğne şeklindeki kristalleri birbirini keserler ve bunların grupları konik bir görünümde dir. Bazen, hidroborasit arakatmanlanmış kil içinde ince düzeyler (seviyeler) oluşturmaktadır. İncekesitte, hidroborasitin iğne şeklindeki kristalleri lifli bir dokuya sahiptir.

##### **1.5.4.2. İnderborit**

İnderborit, çok nadir ve Kırka yataklarıyla sınırlı olarak bulunmaktadır. Sözkonusu mineral, üleksit ve özellikle kurnakovit ile yatağın içinde birlikte büyümüş olarak bulunmaktadır (Baysal, 1973). İnderborit uzunluğu birkaç cm'ye ulaşabilen kalın prizmatik kristaller şeklinde gözlenmektedir. İnderborit, kristalleri, genellikle beyaz, yarı saydam olup yarıma yüzeylerinde camsı ya da incimsi bir parlaklık göstermektedir. Renksiz ve saydam kristalleri de bulunmaktadır. İnderborit genellikle kurnakovit, üleksit ve kalsitle birlikte bulunmaktadır (Anonim 2014h).

#### **1.6. Reaksiyon Kinetiği**

Kimyasal kinetik, bir tepkimenin belli koşullarda hangi hızla ilerlediğini, tepkimelerin hangi basamakları izlediğini tepkime hızının hangi faktörlere bağlı olduğunu ve tepkime sonucunda oluşan ürünlerin oluşma şartlarını inceler. Kimyasal

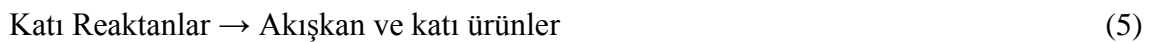
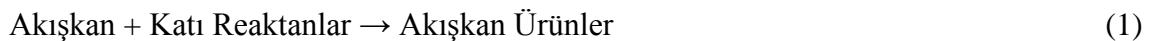
tepkimler tek fazlı (homojen tepkime) ya da birden fazla faz içeren (heterojen tepkime) ortamlarda gerçekleşebilir. Birden fazla faz içeren katı-sıvı tepkimelerinde istenen veya istenmeyen maddelerin çözüldürülerek çözeltiye alınması işlemi, liçing olarak adlandırılır.

Reaksiyon sistemleri, oluşturduğu faz durumuna göre homojen ve heterojen olmak üzere 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 kabının şekli, akışkan fazın difüzyon karakteristikleri gibi reaksiyon hızını etkileyen parametreler bulunmaktadır. Katalitik olan veya olmayan reaksiyonlar şeklinde incelenir (Eti, 2009).

### 1.6.1. 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 temasa 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 aşağıdaki gibi yazılabilir.



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.

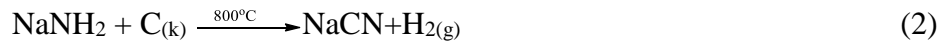
Reaksiyon gerçekleşirken katı tanecikler, kabuk teşkil eden veya etmeyen bir kül bırakır. Bu tanecikler büyük miktarlarda safsızlıklar oluşturduğu zaman veya 2 ve 3 reaksiyonlarına göre kabuk teşkil eden katı bir ürün oluşturduklarından, katı tanecikler boyutça değişmeden kalırlar. Kabuk teşkil etmeyen bir kül oluştuğunda ise boyut değişir ve küçülür. Akışkan katı reaksiyonları çok çeşitlidir ve büyük bir endüstriyel öneme sahiptirler. Katı maddenin reaksiyon esnasında boyutça önemli bir değişiklik göstermemesinin sebebi; metal sülfürlerin metal oksitler vermek üzere oksitlenmesi, indirgen atmosferde indirgenme ile oksitlerinden metallerin elde edilmesi, kalsiyum karbürün kalsiyum siyanata nitrojenasyonu, koruyucu bir yüzey oluşturmak üzere metallerin kaplanması şeklinde sıralanabilir. Katı boyutunun değişme gösterdiği akışkan tanecik reaksiyonlarının en çok bilinenleri, kömür briketleri, tahta gibi düşük kül içerikli karbonlu maddelerin reaksiyonlarıdır. Bu reaksiyonlar neticesinde ısı elde edilir. Akışkan katı reaksiyonlarının hız ifadesini türetmek için iki model bulunmaktadır. Bunların biri ilerleyen dönüşüm modeli, diğeri ise reaksiyona girmemiş çekirdek modelidir.

Katı büyüklüğünün değiştigi diğeri reaksiyonlar;

1) 750-1000°C' de elementlerden karbon disülfürün üretimi



2) Sodyum amidden sodyum siyanad üretimi



3) Sodyum sülfid ve sülfürden sodyum tiyosülfat üretimi



#### 1.6.1.1. İlerleyen dönüşüm modeli:

Bu modelde, reaktantın tanecikle reaksiyona girdiği ve daima partikülün her tarafı ile reaksiyon verdiği ve reaksiyonun tanecik içerisinde farklı noktalarda muhtemelen farklı hızlarda meydana geldiği kabul edilmektedir.

### **1.6.1.2. Reaksiyona girmemiş çekirdek modeli**

Bu modele göre reaksiyonun önce katı parçacığın dış kabuğunda meydana geldiği ve reaksiyon bölgesi katının içine doğru ilerledikçe, reaktantın tamamen ürüne dönüştüğü ve reaksiyona girmeyen bir katı kısmın kaldığı kabul edilir. Bu katı kısma “kül” denir. Bu nedenle taneciğin merkezinde reaksiyon süresince her hangi bir zamanda küçülen, reaksiyona girmemiş bir çekirdeğin kaldığı kabul edilir (Aktaş, 2008).

### **1.6.1.3. Sabit boyutlu küresel tanecikler için reaksiyona girmemiş çekirdek modeli**

Bu modele göre akışkan ile katı partikül arasında gerçekleşen reaksiyonların meydana gelme aşamaları beş kademeli olarak belirlenmiştir (Eti, 2009). Bunlar;

1. Akışkan reaktantın, akışkan ana kütesinden kül filminin yüzeyine gelinceye kadar, akışkan filminden difüzyonu.
2. Kül filmi yüzeyine gelen akışkanın, bu reaksiyon yüzeyinde katı ile reaksiyona girmesi.
3. Çekirdek yüzeyine gelen akışkanın, bu reaksiyon yüzeyinde katı ile reaksiyona girmesi.
4. Reaksiyon yüzeyinde meydana gelen gaz ve sıvı ürünlerin, kül filminden geçerek akışkan filmine difüzyonu.
5. Akışkan filmine gelen bu ürünlerin akışkan ana kütesine geri dönebilmesi için akışkan filminden akışkan ana kütesine difüzyonu.

Bu kademelerin hepsi bu tür sistemlerde bir anda bulunmaz. Gaz ürünleri oluşmaz veya reaksiyon tersinmez ise 4. ve 5. basamaklar reaksiyon direncine doğrudan katkıda bulunmazlar. Bu kademelerin her biri reaksiyonun hızı üzerine bir direnç etkisini göstermekte ve bu dirençler bir basamaktan diğerine genellikle farklılıklar göstermektedirler. Böyle hallerde yüksek direnci gösteren kademe, hızı kontrol eden kademe olur. Genel olarak, boyutu sabit kalan tanecikler için reaksiyon hızının sadece bir dirençle kontrol edildiği kabul edilir.

Model seçiminde esas olan, basamakların reaksiyon hızı üzerine gösterdikleri direnç etkisinin belirlenmesidir. Genel olarak gerek sabit boyutlu parçacıklar için gerekse küçülen tanecikler için reaksiyonun bir dirençle kontrol edildiği kabul edilir. En yüksek direnci gösteren kademe reaksiyon hızını kontrol eden kademedir. Bu kademelerden faydalanarak sistemin akışkan filmde difüzyon kontrollü, kül filmde difüzyon kontrollü veya kimyasal kontrollü olduğu belirlenebilir (Levenspiel, 1999).

Bu modelde 3 tip kontrol mümkündür.

1. Akışkan filminden difüzyon kontrollü: Eğer akışkan filmi direnci kontrol ederse, bu basamak reaksiyon hızını kontrol eder.
2. Kül filminden difüzyon kontrollü: Eğer kül filmi direnci kontrol ederse, bu basamak reaksiyon hızını kontrol eder.
3. Kimyasal reaksiyon kontrollü: Eğer akışkan doğrudan taneciğin reaksiyon yüzeyiyle temas ederse bu basamak reaksiyon hızını kontrol eder.

#### **1.6.1.4. Homojen reaksiyon modeli**

Akışkan ile katı arasında homojen bir reaksiyonun meydana geldiği durumda, akışkan taneciğin içine kolayca girer, homojen bir reaksiyon meydana gelir ve bu reaksiyonun, hızı kontrol ettiği düşünülür. Homojen reaksiyonlar için kullanılan hız denklemleriyle reaksiyon hızı bulunabilir (Levenspiel, 1999).

#### **1.6.1.5. Büzülen tanecik modeli**

Bu modelde, reaksiyon gerçekleşirken taneciğin çevresinde kül tabakası oluşmaz, tanecik zamanla küçülür ve bundan ötürü de kül filmi direnci oluşmaz. Fakat tanecik çevresinde daima bir akışkan filmi kalacaktır.

Böyle sistemlerde reaksiyonun ilerleyişi üç kademede meydana gelmektedir.

1. Akışkan reaktantın, akışkan filminden geçerek katı partikülün yüzeyine difüzyonu.
2. Akışkan reaktant ile katı arasında bir yüzey reaksiyonunun oluşması.
3. Oluşan akışkan ürünün, katı yüzeyinden tekrar akışkan filminden geçerek akışkan ana kütesine difüzyonu. Burada kül tabakası olmadığından herhangi bir direnç yoktur. Böyle sistemde her üç kademenin direnci de hızı kontrol edebilir. Böylece ya akışkan

filminden difüzyonla kontrol edilen bir sistem olacaktır, ya da kimyasal reaksiyonla kontrol edilen bir sistem olacaktır. Eger reaksiyon hızı kimyasal reaksiyon ile kontrol edilirse, böyle durumda boyutu değişmeyen taneciklerde kullanılan hız ifadeleri geçerli olacaktır. Eğer reaksiyon hızı, akışkan ürüne difüzyon ile kontrol ediliyorsa, bu takdirde partikülün yüzeyindeki filmin direnci, taneciğin boyutu ve akışkanın özelliklerine bağlı olacaktır.

### 1.6.2. Akışkan-akışkan reaksiyonları

Heterojen akışkan-akışkan reaksiyonları üç sebepten biri için gerçekleştirilir. Reaksiyon ürünü arzu edilen bir madde olduğunda, böyle reaksiyonlar çoktur ve uygulamada organik sentezlerin kullanıldığı bütün kimya endüstrileri alanlarında karşılaşılr. Bir akışkandan, istenmeyen bir bileşenin uzaklaştırılmasını kolaylaştırmak için de gerçekleştirilebilir. Örneğin çözünen bir gazın absorpsiyonu, suya uygun bir madde ilavesiyle arttırılabilir. Homojen çok basamaklı bir reaksiyon için tek fazda gerçekleştirilen reaksiyona göre daha iyi bir ürün dağılımı elde edilmesidir. Ayrı fazda bulunan maddeler daha reaksiyon meydana gelmeden önce birbiriyle temas gelmeleri gerektiğinden, hem kütle transfer hızı hem de kimyasal hız, hız ifadesine girecektir. Reaksiyona giren bileşiklerin çözünürlüğü, onların fazdan faza hareketlerini sınırlar. Bu çözünürlük, özellikle hız eşitliği ifadesinin şeklini etkiler. Çünkü reaksiyonun tek fazda meydana gelip gelmeyeceğini bu faktörler belirler.

Akışkan-akışkan sistemlerinde paralel, ters, karışık akış ve beç tipi temas ettirme şekillerinin birçok olası şekilleri düşünülebilir. A reaktantını ihtiva eden bir gaz fazı ile B reaktantını içeren bir sıvı fazın bulunduğu bir sistemde A' nın sıvı faz içinde çözüldüğü fakat B'nin gaz fazında çözünmediği kabul edilirse, A'nın reaksiyondan önce sıvı fazın içine girmesi ve bu faz içinde hareket ederek reaksiyonun tek bir faz içinde meydana gelmesi gerekir. Bu sistem için tam hız ifadesinde, reaktantları bir araya getiren kütle transferi direnci ile kimyasal reaksiyon basamağı direncinin birlikte göz önünde bulundurulması gerekir. Bu iki direncin büyüklüğü birbirine göre, büyük miktarda değişebildiğinden ve her bir hal kendi başına bir analiz gerektirdiğinden burada ele alınması gereken ilk konu bu kinetik rejimleri belirlemek ve verilen fiziksel durumu hangisine uygunsu onu seçmektir (Anonim 2014h).

## 2. KAYNAK BİLDİRİMLERİ

### 2. 1. Bor mineralleriyle yapılan farklı çözünürlük çalışmaları

Bazı araştırmacılar tarafından hidroklorik asit (Zdanovskii ve Imamutdinova, 1963), sülfürik asit (Kononova ve Nozhko, 1981) ve nitrik asit (Imamutdinova ve Bikchurova, 1967) çözeltilerinde bor minerallerinin 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.

$H_3PO_4$  çözeltilinde uleksitin çözünürlüğü incelenmiştir. Kütlece %5'lik asit çözeltilinde uleksit tanecikleri üzerinde oluşan katı bir  $H_3BO_3$  film tabakasının mineralin çözünme hızını sınırladığı tespit edilmişlerdir (Zdanovski ve Bitagrigova, 1967).

Yine  $H_3PO_4$  çözeltilinde uleksitin çözünme kinetiğinin incelendiği bir başka çalışmada 1 M asit konsantrasyonuna kadar çözünme kinetiğinin arttığı bu konsantrasyondan fazla asit konsantrasyonlarında ise çözünme kinetiğinin azaldığı belirlenmiştir. Çözünme kinetiğinin homojen ve heterojen reaksiyon modelli olmak üzere iki modelle uyduğu bulunulmuştur (Tunç, 2008).

$H_2SO_4$ ,  $H_3PO_4$  ve HCl çözeltileri içeren ortamlarda bor mineralleri ile çözünme kinetiği incelenmiştir. Asit konsantrasyonu ve sıcaklığın çözünürlük üzerine etkisi incelenmiş, diğer çalışma şartlarından bahsedilmemiştir.  $H_2SO_4$  ortamında  $CaSO_4$  oluştuğu,  $H_3PO_4$  ortamında muhtemelen kalsiyum, magnezyum, sodyum fosfatın oluştuğu, nispeten çözünebilirliği düşük olan bir bozunma ürününün, boratların çözünürlüğünü engellediğini, aynı zamanda çözünme hızlarını ayrıntılı bir şekilde tayin ettiği bulunmuştur (Imamutdinova, 1967a; 1967b).

Priceite mineralinin  $H_2SO_4$  çözeltilindeki çözünme kinetiği ve mekanizmasının incelendiği başka bir çalışmada çözünme kinetiğinin 1 mol/dm<sup>3</sup> kadar artan asit

konsantrasyonu ile arttığı, bu konsantrasyondan sonra ise artan asit konsantrasyonu ile beraber çözünme kinetiğinin azaldığını belirtilmiştir (Gür, 2015).

Uleksitin sodyum hidrojen sülfat çözeltisinde çözünme kinetiğinin incelendiği başka bir çalışmada, çözünme kinetiğinin artan sıcaklık ve azalan katı/sıvı oranı ile arttığı aynı zaman da karıştırma hızının artırılması ile 100-700 rpm olduğu aralıkta çözünme miktarının da arttığını belirtilmiştir (Kavcı ve ark., 2014).

Uleksitin kalıntılarının oksalik asit çözeltisinde çözünme kinetiğinin incelendiği başka bir çalışmada, homojen ve heterojen kinetik modellerinin kullanıldığı ve reaksiyon kinetiğinin birinci dereceden hız reaksiyon kontrol modeline uyduğu ve aktivasyon enerjisinin de  $41.09 \text{ kJ mol}^{-1}$  olarak bulunduğu belirtilmiştir (Bayca ve ark., 2014).

Termal dehidrate edilmiş uleksitin amonyum asetat çözeltisinde çözünmesinin incelendiği çalışmada kalsine edilmiş numunenin çözünmesinin orijinal numuneye göre daha fazla olduğu belirtilmiştir (Demirkıran ve ark., 2014).

Perklorik asit çözeltisinde uleksitin çözünürlüğü incelenmiş ve çözünürlüğün  $\text{HNO}_3$  çözeltilerinden daha hızlı olduğu tespit edilmiştir (Imamutdinova ve Vladykina, 1969).

Sitrik asit çözeltisinde uleksitten borik asit ekstraksiyonun kinetiğinin ve modellemesinin incelendiği bir çalışmada, uleksitten  $\text{B}_2\text{O}_3$  ün tahmini miktarını belirlemek için basit matematiksel bir model geliştirildi (Çiftçi, 2012).

Uleksitin fosforik asit çözeltisindeki çözünmesinin optimizasyonunun Taguchi metoduna göre yapıldığı çalışmada çözünme yüzdesinin 100 olarak bulunduğu ve reaksiyon ürünlerinin borik asit, sodyum hidrojen fosfat ve kalsiyum hidrojen fosfat olduğu belirtilmiştir (Doğan ve Yartaşı, 2014).

Propiyonik asitin bulunduğu ortamda, kolemanitten borik asit eldesi yönteminin belirleme parametrelerinin incelendiği bir çalışmada kalsiyum propiyonat çözelti konsantrasyonun % 3 ten düşük tutulması ve reaksiyonun uygun modele göre yürümesi için ortamda serbest sülfirik asit çözeltisini bulunmaması gerektiği belirtilmiştir (Kuskay ve Bulutcu, 2011).

Karbondioksit ile doygun suda hidroborasitin çözünme kinetiğinin incelendiği bir çalışmada farklı modellerin denenmesi sonucu yaptıkları çalışmanın  $X = 1 - \exp(-kt(n))$  modeline uyduğu bulunulmuştur (Morales ve ark., 2000).

CO<sub>2</sub> ile doymun suda uleksit ve kolemanit minerallerinin çözünlüğü (Gülensoy ve Kocakerim, 1977; 1978) incelenmiştir. Çalışmalarda söz konusu minerallerin optimum çözünlme şartları incelenmiştir.

CO<sub>2</sub> ile doymun suda kolemanitin çözünlme kinetiğinin incelendiği başka bir çalışmada(Alkan ve ark., 1985), çözünlme reaksiyonunun kimyasal kontrollü olduğu bulunmuştur.

Sulu SO<sub>2</sub> ve CO<sub>2</sub> çözeltilerinde uleksitin çözünlüğü üzerine yapılan çalışmalarda, çözünlme işleminin CO<sub>2</sub> durumunda difüzyon kontrollü olduğu(Kocakerim ve ark., 1993), SO<sub>2</sub> çözeltisinde ise kimyasal reaksiyon kontrollü olduğu bulunmuştur (Alkan ve Kocakerim, 1987).

Başka bir çalışmada, CO<sub>2</sub> ile doymun suda inyoit ve indesit bor minerallerinin çözünlüğü incelenmiş olup, her iki mineral için de çözünlüğün kimyasal kontrollü olduğu bulunmuştur (Alkan ve ark., 1991).

CO<sub>2</sub> ile doymun amonyak çözeltisinde uleksitin çözünlüğü incelenmiş ve çözünlme kinetiğinin homojen yalancı birinci mertebe hız modeliyle ifade edilebileceği bulunmuştur (Künkül ve ark.,1997).

Başka bir çalışmada, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> çözeltisinde kolemanitin çözünlme kinetiği incelenmiş olup çözünlme hızının yüzey kimyasal reaksiyon kontrollü olduğu bulunmuştur (Temur ve ark., 2000).

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinde uleksitin çözünlüğünü inceleyen Tunç ve arkadaşları, CaSO<sub>4</sub> ve/veya CaSO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O ve H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> ürün tabakası boyunca H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> iyonlarının difüzyonuyla kontrol edildiğini rapor etmişler (Tunç ve ark., 2001).

HCl çözeltisinde uleksitin çözünlüğü üzerine yapılan çalışmada kütlece %1'lik asit çözeltisi üzerindeki konsantrasyonlarda, uleksit kristalleri üzerinde katı bir H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> film tabakasının, mineralin çözünlme hızını sınırladığı bulunmuştur (Zdanovskii ve Imamutdinova, 1963).

Başka bir çalışmada, sulu CH<sub>3</sub>COOH çözeltisinde kolemanitin çözünlme kinetiği incelenmiş ve artan sıcaklık ve azalan tanecik boyutu ile çözünlme hızının arttığı ancak karıştırma hızının etkisinin olmadığı gözlenmiştir (Özmetin ve ark., 1996).

Asetik asit çözeltisinde boraksın çözünlme kinetiğinin incelendiği bir başka çalışmada, çözünlme kinetiğinin akışkan filminden difüzyon kontrollü olduğu bulunulmuştur (Tunç ve ark., 2006)

Amonyum sülfat çözeltisinde uleksitin çözünme kinetiğinin incelendiği başka bir çalışmada kinetik model  $1 - 3(1 - X)^{2/3} + 2(1 - X) = 3.9 \times 10(7) (CD-0.85)-D-0.64(S/L)(-1.06)\omega(0.40)e(-10050/T)t$  olarak ifade edildiğini bulunmuştur (Künkül ve ark., 2003).

Uleksitin termal reaksiyonlarının mekanizmalarını DTA ve TG ile belirleyen çalışmada, yapısal değişim XRD ve SEM cihazları ile belirlenmiştir. Uleksitin termal bozunmasının iki aşamada 60-500 °C arasında olduğu belirlenmiştir (Özbayoğlu ve ark., 2000).

Küçük ve ark. (2005), amonyum sülfat çözeltilerindeki uleksitin optimum çözünme şartlarını çalışmışlardır. Taguchi yaklaşımını kullanmışlardır. Deneysel parametreler: reaksiyon sıcaklığı 60-80 °C, katı/sıvı oranı 0.05-0,15 g/ml, reaksiyon zaman 5-20 dk ve partikül büyüklüğü -850+600 ile -90 µm aralıkları alınmıştır. Bu şartlarda optimum değerlerin 88 °C, 0,2 g/ml, -90 µm ve 20 dk olduğu bulunmuştur. Uleksitin çözünme yüzdesi sırası ile 98,60 ve 98,36 olarak bulunmuştur.

EDTA çözeltisinde uleksitin çözünme kinetiği incelenmiş ve çözünme hızının değişen akışkan faz konsantrasyonuyla reaksiyona girmeyen büzülen tanecik modeline göre ifade edilebileceğini belirtilmiştir (Alkan ve ark., 1991).

Küçük ve ark. (2002), kil içeren kestelek kolemanitin SO<sub>2</sub> ile doyurulmuş sulardaki çözünmesi ile ilgili çalışmışlardır. Parametre olarak partikül büyüklüğü, reaksiyon sıcaklığı, katı/sıvı oranı ve karıştırma hızı seçilmiştir. Kolemanitin çözünme hızının azalan partikül büyüklüğü ve katı/sıvı oranı ile arttığı belirlenmiş olup karıştırma hızının etkin bir parametre olmadığı tespit edilmiştir. Çözünme prosesi için aktivasyon enerjisini 39,53 kJ / mol olarak bulunmuştur.

Okzalik asit çözeltisinde uleksitin çözünme kinetiğinin incelendiği bir çalışmada parametreler sıcaklık, asit konsantrasyonu, kat/sıvı oranı ve karıştırma hızı gibi parametreler alınarak incelenmiştir (Abali ve ark., 2011).

Okur ve Eymir (2004), TG ile pandermitin kalsinasyon kinetiğini incelemişlerdir. Genetik algoritma ve coats-redfem metotlarını kullanarak düşük aktivasyon enerjisine sahip tepkimelerde söz konusu metotlardan genetik algoritma metodunun daha kullanışlı olduğu sonucuna varmışlardır.

Alkan ve Doğan (2004), okzalik asit çözeltisinde kolemanitin çözünme kinetiğini incelemişler ve yapılan çalışmada, homojen ve heterojen reaksiyon modeline göre

belirlenen çözünme kinetiğinin kül filminden difüzyon kontrollü olduğu belirlenmiş olup, aktivasyon enerjisinin 9,50 kcal / mol olduğu belirlenmiştir.

Tunç ve ark. (1997), uleksitin TGA tarafından termal bozunmasının kinetik parametrelerini incelemişlerdir. Azalan partikül büyüklüğü ile aktivasyon enerjisi ve frekans faktörünün azaldığı görülmüş ve prosesin birinci dereceden olduğu bulunmuştur.

Yüksek katı/sıvı oranlarında kalsine edilmiş uleksitin amonyum klorür çözeltisindeki çözünürlüğü ve kolemanitin sülfürik asit çözeltisindeki çözünme kinetiği incelenmiştir. Çözünürlüğün azalan tanecik boyutu ve katı/sıvı oranı ve artan asit konsantrasyonu ile önemli derecede arttığı bulunmuştur(Gür, 2007). Kolemanitin H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisindeki çözünme mekanizması incelenmiş ve artan sülfat anyonları konsantrasyonu ile mineral yüzeyinde oluşan CaSO<sub>4</sub> (anhidrit) ve CaSO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O (jips)' in çözünürlüğü çok büyük ölçüde sınırladığı ve çözünme mekanizmasını kontrol ettiği bulunmuştur (Gür ve ark., 2006; 2007).

Kolemanitin borik asit çözeltisinde çözünme kinetiği incelenmiş. Reaksiyona girmemiş çekirdek etrafında oluşan ürün tabakası ile difüzyon kontrollü bir reaksiyon tespit edilmiştir (Yartaşı ve ark., 1998).

Uleksitin sülfürik asit çözeltisindeki çözünme kinetiği incelenmiş. H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> konsantrasyonunun artması ile çözünme hızının arttığı ancak, SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> konsantrasyonun artmasının olumsuz etkiye neden olduğu bulunmuştur. Bunun nedeni X-ray ve SEM ölçümleri ile ortaya çıkan, cevher yüzeyinde oluşan CaSO<sub>4</sub> ve CaSO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O katı film tabakasının H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> iyonlarının difüzyonunu güçlendirdiği ve bu olaya neden olduğu görülmüştür (Tunç ve ark., 1999).

Termogravimetrik veriler kullanılarak uleksit, tunellit ve howlit cevherlerinin dehidrasyon kinetiği, DTA ve TG metodları kullanılarak incelenmiştir. Dehidrasyon kinetik parametreleri için aktivasyon enerjisi, üstel faktör ve hız sabiti seçilmiş olup tüm örneklerde ortak bir partikül büyüklüğü kullanılmıştır. İncelemelerde dehidrasyon reaksiyonlarının birinci dereceden olduğu görülmüştür (Erdoğan ve ark., 1999).

Tekin (2004), kalsine uleksitin NH<sub>4</sub>Cl çözeltisindeki çözünme kinetiğini incelemiştir. Çalışmada kalsinasyon sıcaklığının, amonyum klorür konsantrasyonunun ve reaksiyon sıcaklığının etkileri incelenmiştir. Çözünme hızının, reaksiyon sıcaklığının

artması ile arttığı, 140 °C’de kalsine edilen örneğin en yüksek çözünme hızına sahip olduğu bulunmuştur.

Literatür çalışmaları incelendiğinde uleksitin borik asit çözeltilerinde çözünmesi ile ilgili kapsamlı bir çalışmaya rastlanılmamıştır. Bu amaçla sunulan çalışmada, uleksitin borik asit çözeltisinde çözünme kinetiği incelendi. Çalışmada partikül boyutu, reaksiyon sıcaklığı, asit konsantrasyonu, katı/sıvı oranı ve karıştırma hızının çözünme hızı üzerindeki etkileri incelendi. Çalışmanın amacı, uleksitin borik asit çözeltileri ile olan çözünme reaksiyonunu incelemek, reaksiyonun çözünme kinetiği, mekanizmasını araştırmak ve bunun yanında kalsinasyon prosesinin çözünme üzerine etkisini belirlemektir.

### 3. MATERYAL ve YÖNTEM

#### 3.1. Materyallerin Temini

Deneyisel çalışmalarda kullanılan uleksit minerali, Balıkesir-Bigadiç bölgesindeki ocaklardan temin edildi. Mineral görünür safsızlıklardan temizlendikten sonra bir kırıcı ile kırıldı ve tanecikler küresel olacak şekilde öğütüldü ve daha sonra ASTM standartlarına uygun elekler kullanılarak tane boyutları elde edildi: -30 + 40, -40 + 50, -50 + 60, -60 +80, +80 meş' lik fraksiyonlara ayrıldı. Yapılan analizlerde uleksit cevherinin kimyasal analizi Çizelge 3.1 'de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Uleksit cevherinin kimyasal analizi

Bileşen	% Bileşimi
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	42.44
CaO	13.84
Na <sub>2</sub> O	7.24
H <sub>2</sub> O	35.63
Safsızlıklar	0.85

#### 3.2. Çözünme İşlemlerinde Kullanılan Parametreler

Çözünme işlemlerinde kullanılan parametreler ve değerleri çizelge 4.2'de verildiği gibidir. Bu parametreler, 3-40 dakika arasında değişen reaksiyon sürelerinde yapılan denemelerle incelenmiştir.

Çizelge 3.2. Deneylerde kullanılan parametreler ve aralıkları

Parametreler	Değerleri
Tanecik Boyutu (meş)	-30 + 40, -40 + 50, -50 + 60, -60 +80*, -80
Asit Konsantrasyonu (%)	1, 3, 4, 6*
Katı/Sıvı Oranı (g/ml)	0.5, 1*, 2, 4
Karıştırma Hızı(devir/dakika)	200, 300, 400*, 500
Reaksiyon Sıcaklığı (°C)	, 30, 40*, 50, 60, 70

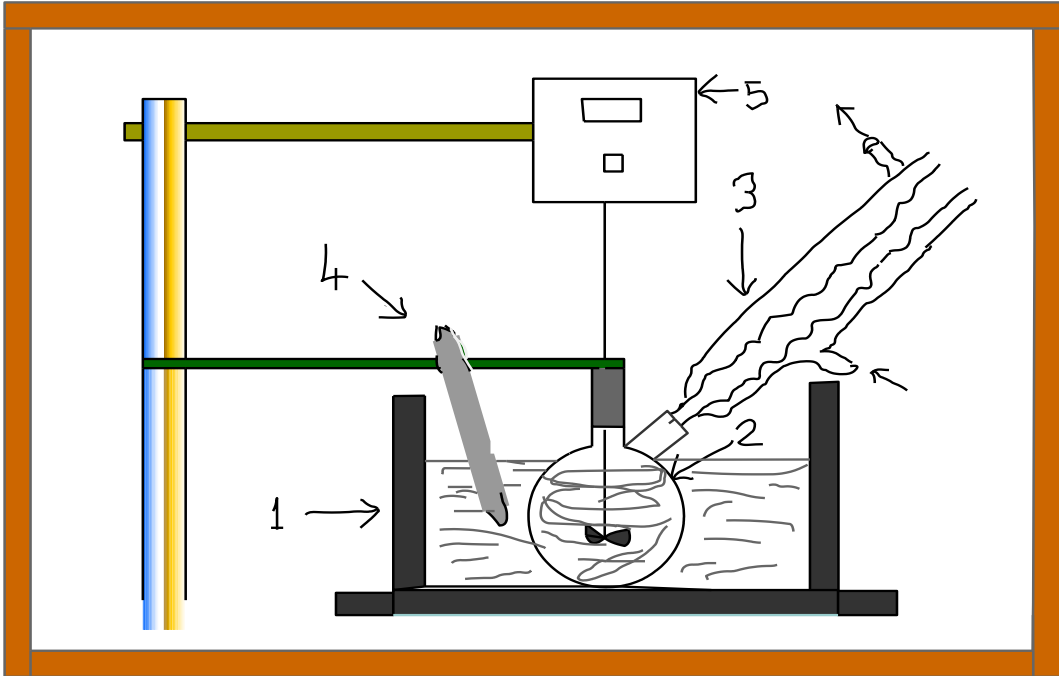
\*: Diğer parametreler kullanıldığı zaman sabit tutulan değerlerdir.

### 3. 3. Çözünme İşlemlerinin Yapıldığı Düzenek

Çözünme işlemleri atmosfer basıncında ve 250 mL' lik dibi yuvarlak bir balonda yapılmıştır. Karıştırma işlemlerinde mekanik karıştırıcı kullanılmış ve deneylerin yapıldığı ortamın reaksiyon sıcaklığının sabit tutulması gerektiği için sabit sıcaklık sirkülatörü kullanılmıştır. Kullanılan deney düzeneği şekil 3.1' deki gibidir.

### 3. 4. Çözünme İşlemlerinin Yapılışı

Çözünme işlemlerinde her defasında bilinen konsantrasyonlarda reaksiyon kabına 100 mL  $H_3BO_3$  çözeltisi konulmuştur. Reaksiyon kabı ve muhtevası reaksiyon sıcaklığına getirildikten sonra belirli miktarlarda katı uleksit borik asit çözeltisine eklenmiştir; istenilen süre boyunca kap muhtevası, sabit bir hızda karıştırılmıştır. Belirlenen süre sonunda karıştırma işlemi durdurulmuş reaksiyon kabı muhtevasından bir kısım alınarak G4 cam kroze ile vakum altında birkaç saniye içerisinde süzme işlemi yapılmıştır.



Şekil 3.1. Çözünme işlemlerinde kullanılan deney düzeneği.

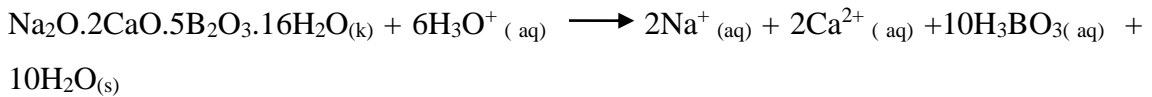
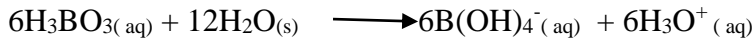
1. Sabit sıcaklık sirkülatörü
2. Reaktör
3. Geri soğutucu
4. Termometre
5. Mekanik Karıştırıcı

### 3. 5. Reaksiyon Süresi Sonunda Elde Edilen Çözeltilerin Analizi

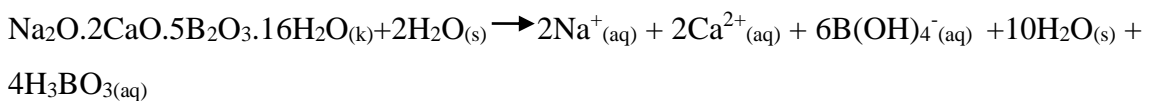
Reaksiyon sonunda elde edilen karışım süzülmüştür. Süzüntüden bir miktar alınarak saf su ile belirli bir hacime kadar seyreltilmiştir. Seyreltilen karışımdan belli hacimde numune alınarak B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tayini yapılmıştır. Mineralden çözeltiliye geçen bor miktarı potansiyometrik metod ile tayin edilmiştir.

### 3.6. B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Tayini

Çözelti süzildükten sonra kalsiyum tayini yapılarak çözelti ortamına geçen B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> miktarı stokiyometrik yoldan aşağıdaki denkleme göre yapılmıştır. Uleksit ile borik asit arasında aşağıdaki tepkimeler gerçekleşir.



Toplu reaksiyon aşağıdaki gibi bulunur.



Kalsiyum tayini yapılırken 100 mL' lik çözeltiden 10 mL alınarak 50 ml'ye seyreltildi. Bu seyreltilmiş çözeltiden 5 ml alınarak pH sı 12 olana kadar baz ilave edildi. Bu durumdaki çözeltiliye müreksil indikatörü ilave edilerek pembe renk mora dönünceye kadar 0,02M'lık EDTA ile titrasyonu yapıldı.

Eşdeğer gram sayılarının eşitliğinden mineralin B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>' e göre dönüşüm kesri aşağıdaki formülden hesaplandı.

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

## 4. BULGULAR

### 4.1. Borik Asit Konsantrasyonunun Dönüşüm Hızı Üzerine Etkisi

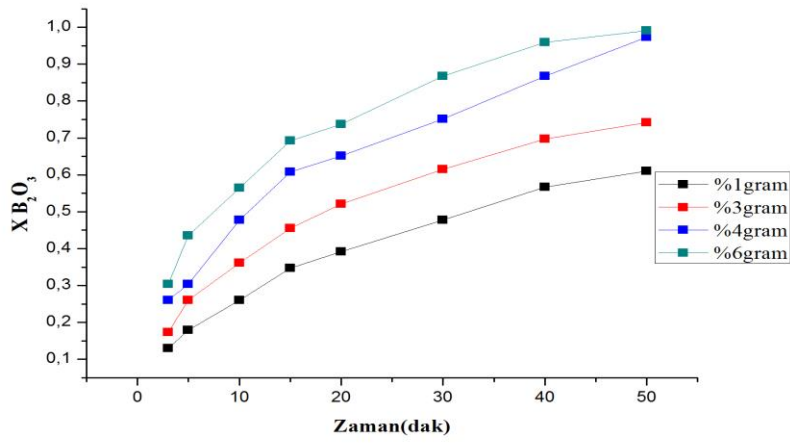
Borik asit konsantrasyonu ; % 1, % 3, % 4, % 6'lık alınarak çözünürlük üzerine asit konsantrasyonunun etkisi incelenmiştir. Denemelerde uleksit örneğinin -60+80 meş'lik fraksiyonu kullanılmış, reaksiyon sıcaklığı 40 °C, katı/sıvı oranı 1/100 g/mL, karıştırma hızı 400 devir/dakika değerlerinde sabit tutulmuştur. Deneylerden elde edilen sonuçlar çizelge 4.1 de verilmiş olup bu değerler şekil 4.1 de grafik edilmiştir. Çizelge ve grafikten görüldüğü gibi artan asit konsantrasyonlarıyla çözünme hızı da artmaktadır.

Çizelge 4.1. Çeşitli borik asit konsantrasyonlarında elde edilen  $1-(1-X)^{1/2}$  değerlerinin zamanla değişimi.

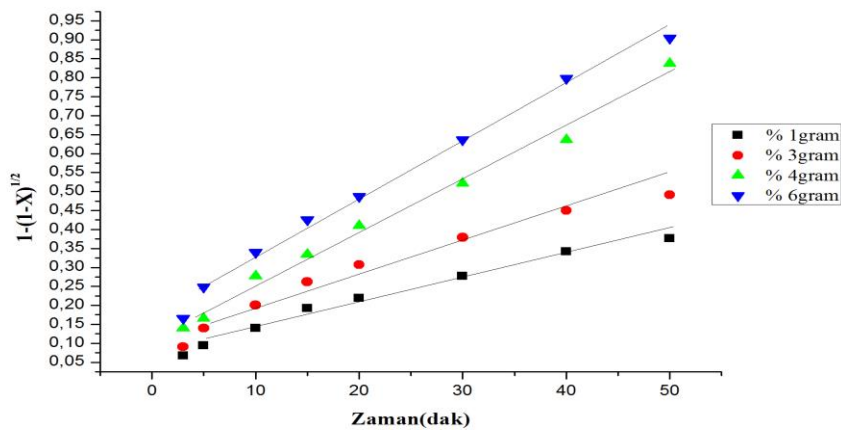
Borik Asit Konsantrasyonu % gram	Zaman(Dak)	Çözeltiliye Geçen $B_2O_3$ (g)	% $B_2O_3$	Dönüşüm Kesri $X_{B_2O_3}$	$1-(1-X)^{1/2}$	r	k	R <sup>2</sup>
1	3	0,0522	5,2047	0,1303	0,0674	0,9976	0,0048	0,9952
	5	0,0716	7,1351	0,1787	0,0937			
	10	0,1044	10,4001	0,2607	0,1402			
	15	0,1393	13,8814	0,3477	0,1923			
	20	0,1566	15,6143	0,3911	0,2196			
	30	0,1915	19,0842	0,4780	0,2775			
	40	0,2263	22,6333	0,5669	0,3418			
	50	0,2437	24,3740	0,6105	0,3759			
3	3	0,0696	6,9224	0,1734	0,0908	0,9981	0,0066	0,9962
	5	0,1044	10,3942	0,2603	0,1399			
	10	0,1446	14,4151	0,3611	0,2007			
	15	0,1824	18,1763	0,4553	0,2619			
	20	0,2089	20,7882	0,5207	0,3076			
	30	0,2463	24,5440	0,6148	0,3793			
	40	0,2785	27,8564	0,6977	0,4502			
	50	0,2959	29,5970	0,7414	0,4914			
4	3	0,1044	10,3905	0,2603	0,1399	0,9926	0,0079	0,9648
	5	0,1218	12,1102	0,3035	0,1654			
	10	0,1915	19,0801	0,4773	0,2770			
	15	0,2437	24,2482	0,6074	0,3734			
	20	0,2611	26,0062	0,6515	0,4096			
	30	0,3009	29,9879	0,7512	0,5012			
	40	0,3482	34,6532	0,8680	0,6366			
	50	0,3899	38,8623	0,9735	0,8372			

Çizelge 4.1. Çeşitli borik asit konsantrasyonlarında elde edilen  $1-(1-X)^{1/2}$  değerlerinin zamanla değişimi (devamı).

	3	0,1218	12,1100	0,3034	0,1653			
	5	0,1741	17,3130	0,4346	0,2480			
	10	0,2263	22,5500	0,5638	0,3395			
	15	0,2785	27,6520	0,6929	0,4458			
6	20	0,2959	29,5240	0,7368	0,4869	0,9910	0,0105	0,9821
	30	0,3482	34,6300	0,8675	0,6360			
	40	0,3830	38,3021	0,9594	0,7985			
	50	0,3969	39,5563	0,9908	0,9041			



Şekil 4.1. Dönüşüm hızı üzerine konsantrasyonun etkisi.

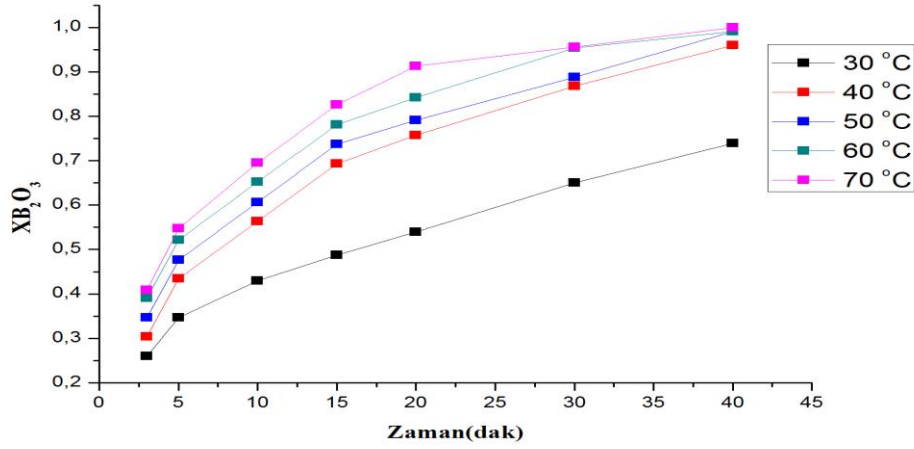


Şekil 4.2. Çeşitli borik asit konsantrasyonlarıyla elde edilen  $1-(1-X)^{1/2}$  değerlerinin zamanla değişimi.

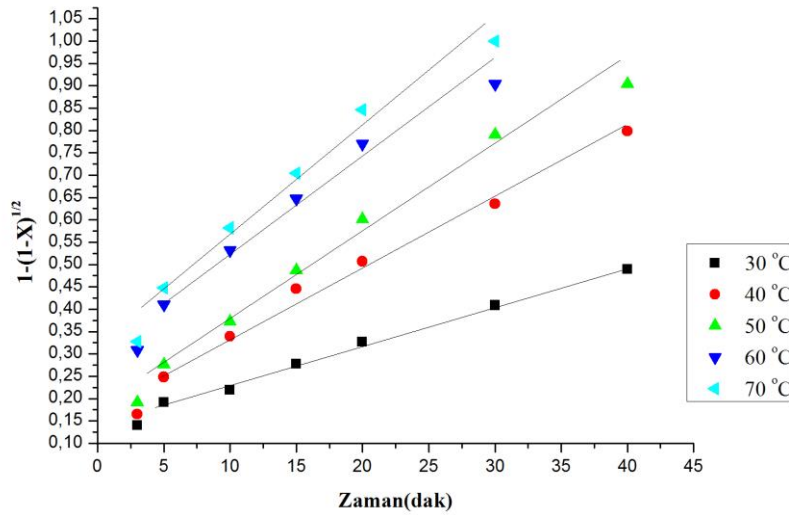
#### 4. 2. Sıcaklığın Dönüşüm Hızı Üzerine Etkisi

Çizelge 4.2. Çeşitli sıcaklıklarda elde edilen  $1-(1-X)^{1/2}$  Değerlerinin zamanla değişimi.

Reaksiyon Sıcaklığı(°C)	Zaman (dak.)	Çözeltiliye Geçen B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (g)	% B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Dönüşüm Kesri X <sub>B<sub>2</sub>O<sub>3</sub></sub>	$1-(1-X)^{1/2}$	r	k	R <sup>2</sup>
30	3	0,1044	10,3880	0,2602	0,1398	0,9910	0,0089	0,9818
	5	0,1393	13,8190	0,3462	0,1914			
	10	0,1567	15,5765	0,3901	0,2190			
	15	0,1915	19,0450	0,4770	0,2768			
	20	0,2089	20,7242	0,5191	0,3265			
	30	0,2611	25,9600	0,6504	0,4087			
	40	0,2960	29,4937	0,7388	0,4889			
40	3	0,1218	12,1100	0,3034	0,1653	0,9920	0,0105	0,9840
	5	0,1741	17,3130	0,4346	0,2480			
	10	0,2263	22,5500	0,5638	0,3395			
	15	0,2785	27,6520	0,6929	0,4458			
	20	0,2959	29,5240	0,7368	0,5069			
	30	0,3482	34,6300	0,8675	0,6359			
	40	0,3830	38,3021	0,9594	0,7985			
50	3	0,1393	13,8190	0,3462	0,1914	0,9931	0,0124	0,9863
	5	0,1915	19,0350	0,4768	0,2766			
	10	0,2437	24,2004	0,6062	0,3724			
	15	0,2959	29,4200	0,7371	0,4872			
	20	0,3134	31,1680	0,7807	0,6017			
	30	0,3830	38,1684	0,9561	0,7904			
	40	0,3969	39,5563	0,9908	0,9040			
60	5	0,2089	20,8310	0,5218	0,3084	0,9946	0,0170	0,9893
	10	0,2617	26,0260	0,6519	0,4100			
	15	0,3134	31,1684	0,7807	0,5317			
	20	0,3307	32,8073	0,8218	0,6478			
	30	0,3899	38,8623	0,9735	0,8372			
	40	0,3969	39,5563	0,9908	0,9040			
	70	5	0,2194	21,8634	0,5476			
10		0,2785	27,7528	0,6952	0,4479			
15		0,3307	32,9546	0,8255	0,5822			
20		0,3656	36,4324	0,9126	0,7043			
30		0,3934	39,2093	0,9821	0,8662			
40		0,3969	39,5563	1	1			



Şekil 4.3. Dönüşüm hızı üzerine sıcaklığın etkisi.



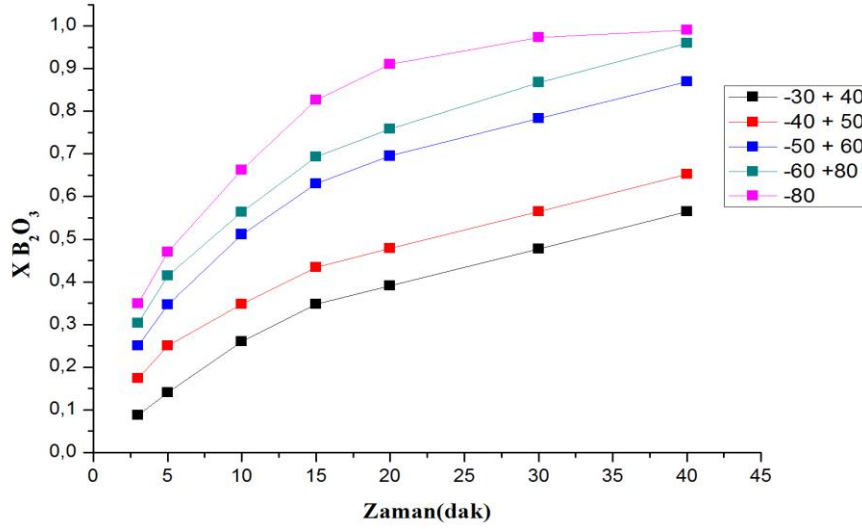
Şekil 4.4. Çeşitli sıcaklıklarda elde edilen  $1-(1-X)^{1/2}$  değerlerinin zamanla değişimi.

Sıcaklığın reaksiyona etkisi; 30, 40, 50, 60 ve 70 °C lik sıcaklıklar alınarak deneyler yapılmıştır. Bu denemelerde -60 +80 meş'lik fraksiyonu kullanılmış ve karıştırma hızı 400 devir/dak. da, borik asit konsantrasyonu % 6 olarak ve katı/sıvı oranı 1/100 g/mL olarak sabit tutulmuştur. Elde edilen sonuçlar çizelge 4.2' de verilmiş olup bu sonuçlardan şekil 4.3' deki grafik elde edilmiştir. Çizelge ve grafikten görüldüğü gibi reaksiyon sıcaklığının artmasıyla dönüşüm hızında bir artma olmaktadır.

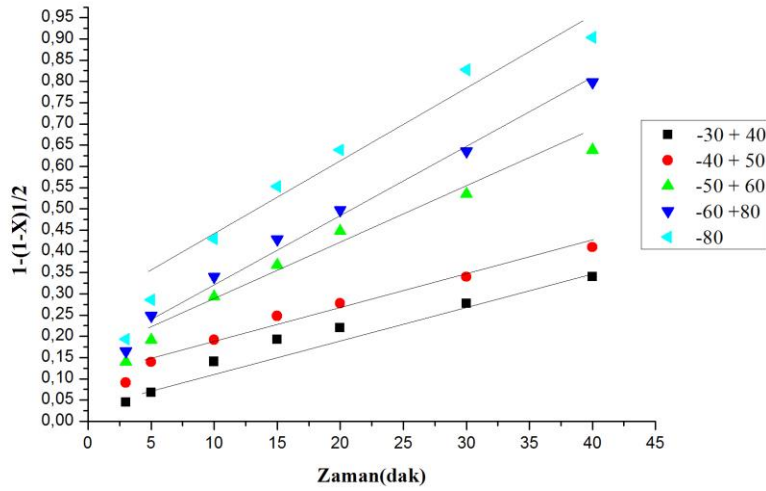
### 4. 3. Tane Boyutunun Dönüşüm Hızı Üzerine Etkisi

Çizelge 4.3. Çeşitli tane boyutlarında elde edilen  $1-(1-X)^{1/2}$  Değerlerinin zamanla değişimi.

Tane Boyutu (meş)	Zaman(Dak)	Çözeltiliye Geçen $B_2O_3$ (g)	% $B_2O_3$	Dönüşüm Kesri $X_{B_2O_3}$	$1-(1-X)^{1/2}$	r	k	$R^2$
-30 +40	3	0,0350	3,4800	0,0872	0,0446	0,9944	0,0049	0,9888
	5	0,0522	5,1900	0,1302	0,0673			
	10	0,1044	10,4095	0,2607	0,1402			
	15	0,1393	13,8520	0,3470	0,1919			
	20	0,1566	15,6143	0,3911	0,2196			
	30	0,1915	19,0421	0,4771	0,2768			
	40	0,2263	22,5540	0,5649	0,3404			
-40 +50	3	0,0696	6,9301	0,1736	0,0909	0,9966	0,0063	0,9932
	5	0,1044	10,3710	0,2599	0,1397			
	10	0,1393	13,8532	0,3470	0,1919			
	15	0,1741	17,3492	0,4346	0,2480			
	20	0,1915	19,0842	0,4780	0,2775			
	30	0,2263	22,5301	0,5643	0,3399			
	40	0,2611	26,0239	0,6519	0,4100			
-50 +60	3	0,1044	10,3801	0,2601	0,1398	0,9977	0,0083	0,9955
	5	0,1393	13,8222	0,3462	0,1914			
	10	0,2003	19,9639	0,5001	0,2929			
	15	0,2405	23,9719	0,6005	0,3679			
	20	0,2785	27,7422	0,6948	0,4475			
	30	0,3134	31,2632	0,7831	0,5342			
	40	0,3482	34,6985	0,8692	0,6383			
-60 +80	3	0,1218	12,1100	0,3034	0,1653	0,9928	0,0101	0,9768
	5	0,1741	17,3130	0,4346	0,2480			
	10	0,2263	22,5500	0,5638	0,3395			
	15	0,2785	27,6520	0,6929	0,4483			
	20	0,2959	29,5240	0,7368	0,4869			
	30	0,3482	34,6300	0,8675	0,6360			
	40	0,3830	38,3021	0,9594	0,7985			
-80	3	0,1393	13,9320	0,3489	0,1931	0,9967	0,0126	0,9933
	5	0,1951	19,5123	0,4902	0,2859			
	10	0,2611	26,0239	0,6519	0,4100			
	15	0,3307	32,9636	0,8257	0,5525			
	20	0,3830	38,3020	0,9594	0,6985			
	30	0,3899	38,8623	0,9735	0,8372			
	40	0,3969	39,5563	0,9908	0,9040			



Şekil 4.5. Dönüşüm hızı üzerine tane boyutunun etkisi.



Şekil 4.6. Çeşitli tane boyutlarında elde edilen  $1-(1-X)^{1/2}$  değerlerinin zamanla değişimi.

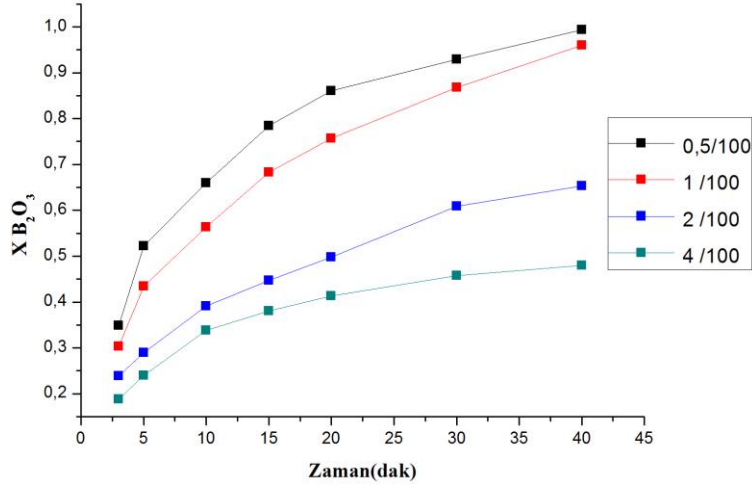
Uleksitin dönüşüm hızı üzerine tanecik boyutunun etkisi; -30+40, -40+50, -50+60, -60+80, +80 meş'lik fraksiyonları kullanılarak incelendi. Denemelerde borik asit konsantrasyonu % 6, reaksiyon sıcaklığı 40 °C, katı/sıvı oranı 1/100 g/mL ve karıştırma hızı 400 devir/dak da sabit tutulmuştur. Deneylerden elde edilen sonuçlar çizelge 4.3' de

verilmiş olup bu değerler Şekil 4.5' de grafik edilmiştir. Grafikten görüldüğü gibi tane boyutu küçüldükçe dönüşüm hızı artmaktadır.

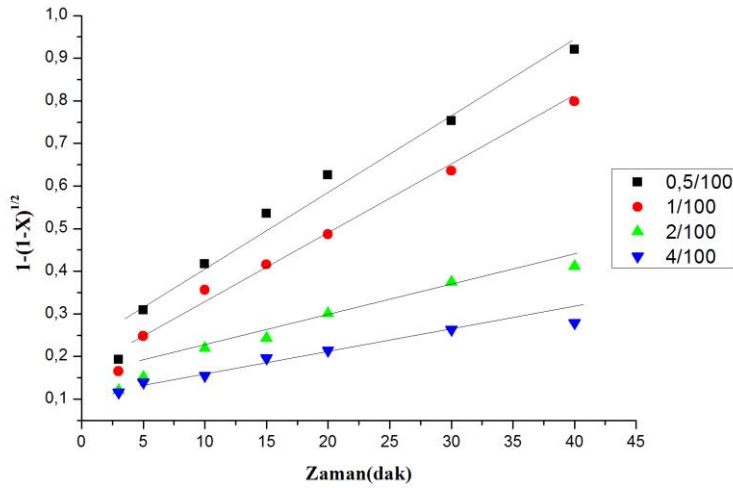
#### 4.4. Katı/Sıvı Oranın Dönüşüm Hızı Üzerine Etkisi

Çizelge 4.4. Çeşitli kat/sıvı oranlarında elde edilen  $1-(1-X)^{1/2}$  değerlerinin zamanla değişimi.

Katı/Sıvı Oranı (g/ml)	Zaman(Dak)	Çözeltiliye Geçen $B_2O_3$ (g)	% $B_2O_3$	Dönüşüm Kesri $X_{B_2O_3}$	$1-(1-X)^{1/2}$	r	k	$R^2$
0,5/100	3	0,0696	13,9100	0,3485	0,1928	0,9994	0,0108	0,9988
	5	0,1044	20,8510	0,5225	0,3089			
	10	0,1318	26,3415	0,6598	0,4167			
	15	0,1566	31,2801	0,7838	0,5350			
	20	0,1718	34,3359	0,8601	0,6259			
	30	0,1855	37,0740	0,9287	0,7329			
	40	0,1984	39,6670	0,9936	0,9200			
1 /100	3	0,1218	12,1100	0,3034	0,1654	0,9924	0,0068	0,9849
	5	0,1741	17,3130	0,4346	0,2481			
	10	0,2263	22,5500	0,5638	0,3566			
	15	0,2785	27,6520	0,6929	0,4458			
	20	0,2959	29,5240	0,7368	0,4869			
	30	0,3482	34,6300	0,8675	0,6360			
	40	0,3830	38,3021	0,9594	0,7985			
2 /100	3	0,1915	9,5501	0,2393	0,1201	0,9940	0,0050	0,9880
	5	0,2238	11,1704	0,2798	0,1513			
	10	0,3132	15,6326	0,3915	0,2199			
	15	0,3418	17,0601	0,4273	0,2432			
	20	0,3830	19,0872	0,4781	0,3012			
	30	0,4875	24,3100	0,6089	0,3746			
	40	0,5223	26,0693	0,6530	0,4109			
4 /100	3	0,3482	9,5622	0,2177	0,1155	0,9909	0,0029	0,9819
	5	0,3830	13,9002	0,2395	0,1394			
	10	0,5571	13,9022	0,3483	0,1544			
	15	0,5920	14,7866	0,3701	0,2063			
	20	0,6616	16,5133	0,4137	0,2343			
	30	0,7312	18,2533	0,4572	0,2625			
	40	0,7660	19,1342	0,4793	0,2784			



Şekil 4.7. Dönüşüm hızı üzerine katı/sıvı oranının etkisi.



Şekil 4.8. Çeşitli katı/sıvı oranlarında elde edilen  $1-(1-X)^{1/2}$  değerlerinin zamanla değişimi.

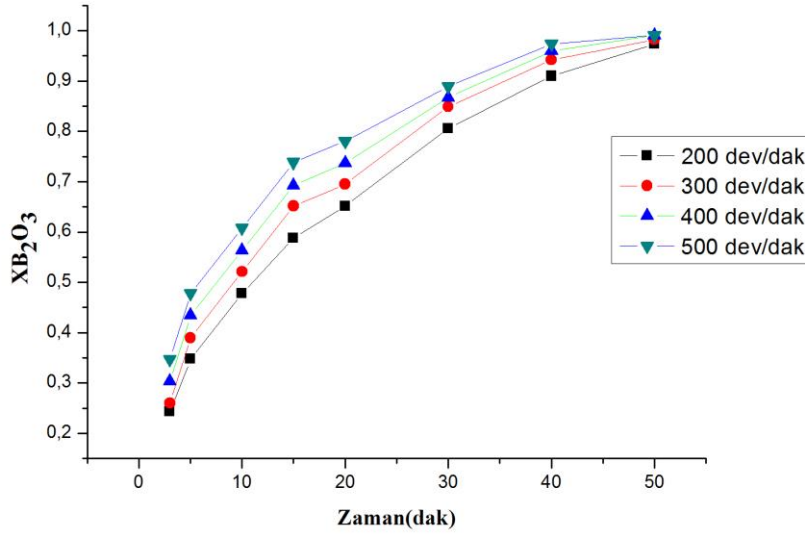
Katı/sıvı oranı; 0,5/100, 1/100, 2/100 ve 4/100 g/mL oranlarında alınarak bu oranın reaksiyonun dönüşüm hızına etkisi incelenmiştir. Denemelerde cevherin -60+80 lik meş'lik fraksiyonu kullanılmış, reaksiyon sıcaklığı 40 °C, borik asit konsantrasyonu % 6 ve karıştırma hızı 400 devir/dakika değerlerinde sabit tutulmuştur. Yapılan deneyler neticesinde elde edilen sonuçlar Çizelge 4.4' de verilmiş olup, bu değerlerden

şekil 4.7' deki grafik elde edilmiştir. Çizelge ve grafikten görüldüğü gibi katı/sıvı oranı küçüldükçe dönüşüm hızı da artmaktadır.

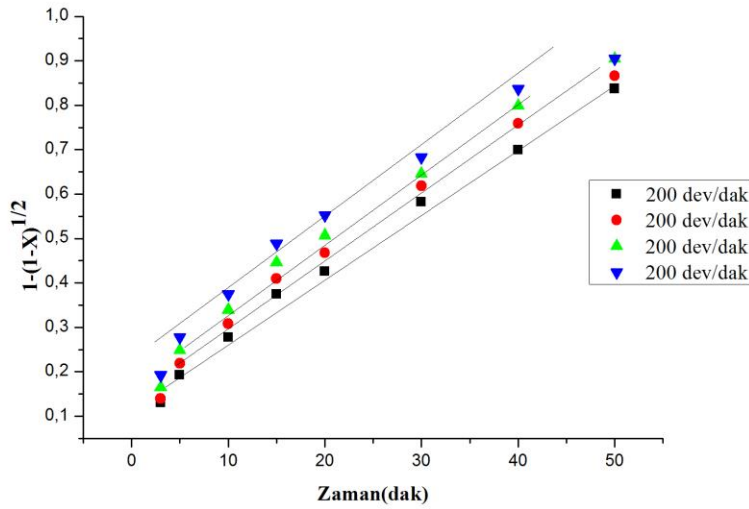
#### 4.5. Karıştırma Hızının Dönüşüm Hızı Üzerine Etkisi

Çizelge 4.5. Çeşitli karıştırma hızlarında elde edilen  $1-(1-X)^{1/2}$  değerlerinin zamanla değişimi.

Karıştırma Hızı (dev/dak)	Zaman(dak)	Çözeltiliye Geçen $B_2O_3$ (g)	% $B_2O_3$	Dönüşüm Kesri $X_{B_2O_3}$	$1-(1-X)^{1/2}$	r	k	$R^2$
200	3	0,0974	9,7155	0,2433	0,1301	0,9903	0,0101	0,9806
	5	0,1393	13,8814	0,3476	0,1922			
	10	0,1915	19,0832	0,4780	0,2775			
	15	0,2437	24,2850	0,6083	0,3741			
	20	0,2611	26,0189	0,6517	0,4265			
	30	0,3307	32,9546	0,8255	0,5823			
	40	0,3645	36,3228	0,9098	0,6996			
50	0,3899	38,8623	0,9735	0,8372				
300	3	0,1044	10,4035	0,2606	0,1401	0,9907	0,0899	0,9688
	5	0,1566	15,6054	0,3900	0,2189			
	10	0,2089	20,8171	0,5214	0,3081			
	15	0,2611	26,0189	0,6517	0,4098			
	20	0,2785	27,7528	0,6952	0,4479			
	30	0,3482	34,6985	0,8692	0,6383			
	40	0,3774	37,6083	0,9420	0,7591			
50	0,3934	39,2093	0,9821	0,8662				
400	3	0,1218	12,1100	0,3034	0,1653	0,9910	0,0911	0,9821
	5	0,1741	17,3130	0,4346	0,2480			
	10	0,2263	22,5500	0,5638	0,3395			
	15	0,2785	27,6520	0,6929	0,4458			
	20	0,2959	29,5240	0,7368	0,4869			
	30	0,3482	34,6300	0,8675	0,6360			
	40	0,3830	38,3021	0,9594	0,7985			
50	0,3969	39,5563	0,9908	0,9041				
500	3	0,1392	13,8714	0,3474	0,1921	0,9926	0,0106	0,9852
	5	0,1392	19,0832	0,4780	0,2775			
	10	0,2437	24,2850	0,6083	0,3741			
	15	0,2959	29,4867	0,7386	0,4887			
	20	0,3134	31,1634	0,7806	0,5316			
	30	0,3522	35,0971	0,8791	0,6523			
	40	0,3899	38,8540	0,9732	0,8363			
50	0,3969	39,5563	0,9908	0,9041				



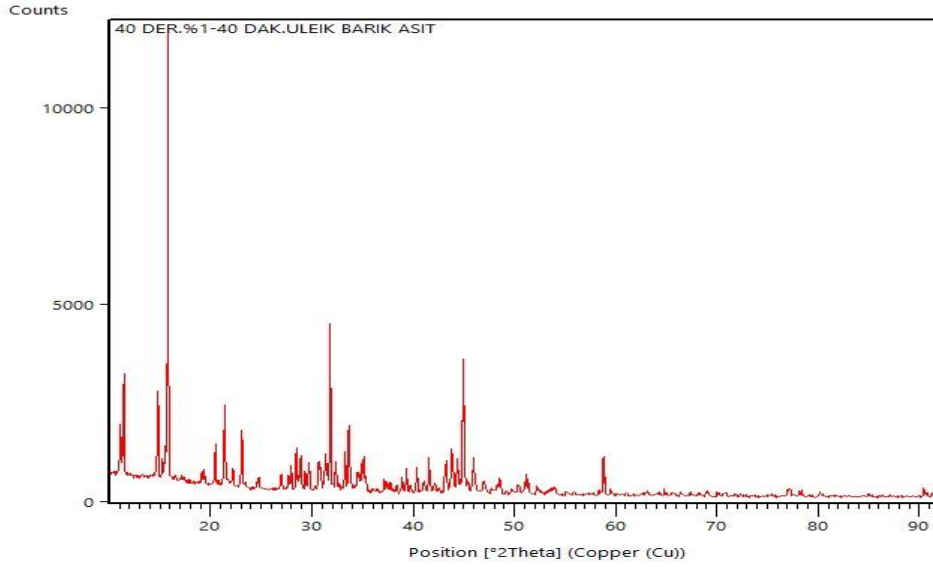
Şekil 4.9. Dönüşüm hızı üzerine karıştırma hızının etkisi.



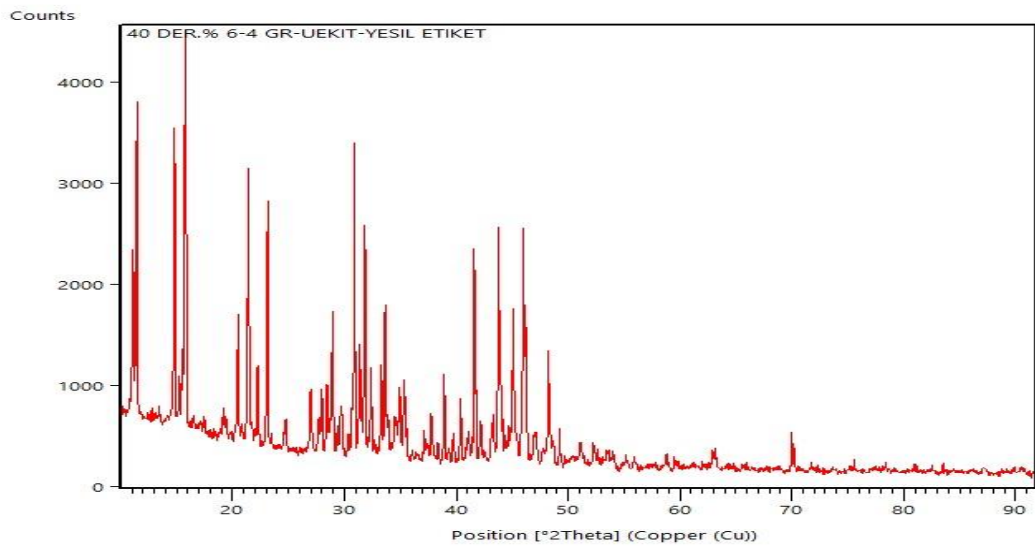
Şekil 4.10. Çeşitli karıştırma hızlarında elde edilen  $1-(1-X)^{1/2}$  değerlerinin zamanla değişimi.

Karıştırma hızı; 200, 300, 400, 500 devir/dakika alınarak dönüşüm hızına karıştırma hızının etkisi incelenmiştir. Denemelerde tane boyutu -60 +80 mes, reaksiyon sıcaklığı 40 °C, borik asit konsantrasyonu % 6 lik ve katı/sıvı oranı 1/100 g/mL olarak sabit tutulmuştur. Yapılan deneyler neticesinde elde edilen sonuçlar Çizelge 4.5 te

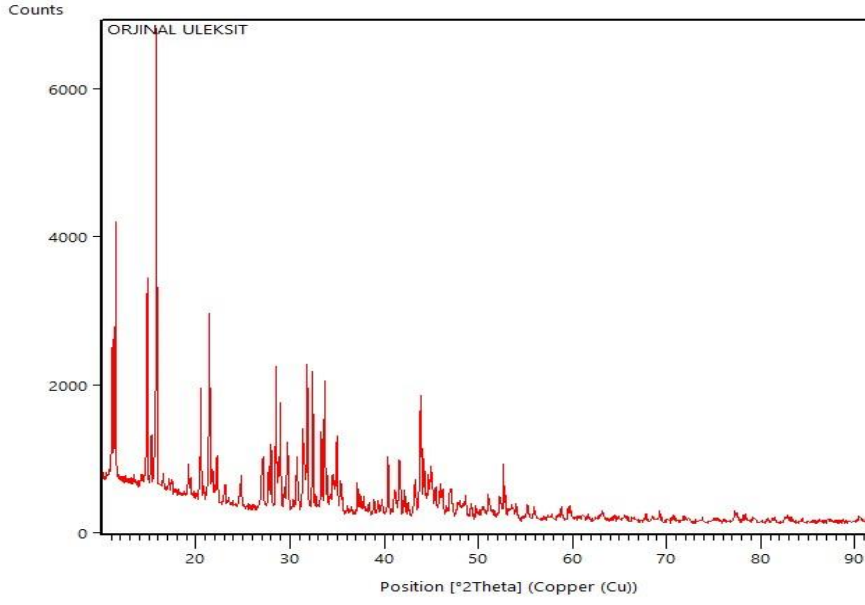
verilmiş olup bu değerlerden Şekil 4.9' deki grafik elde edilmiştir. Çizelge ve grafikten görüldüğü gibi reaksiyonun karıştırma hızı arttıkça dönüşüm hızında çok fazla bir artma olmamaktadır.



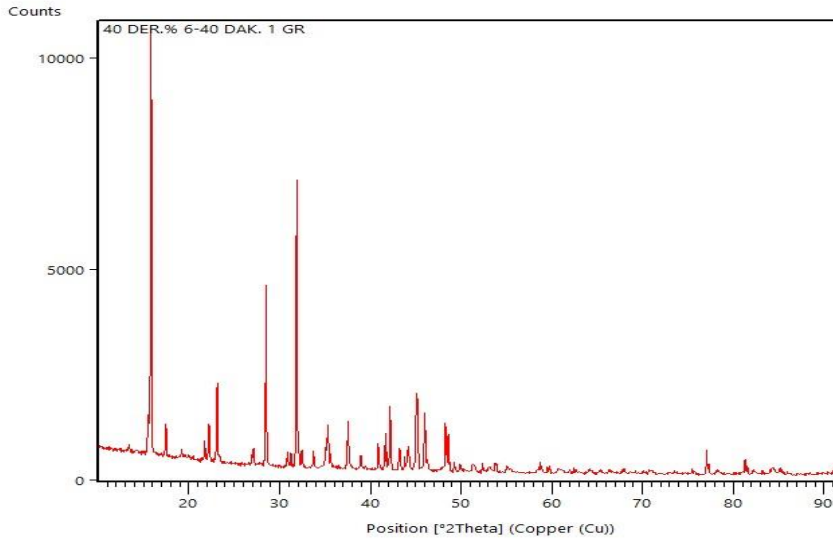
Şekil 4.11. % 1' lık borik asit ile 1g uleksitin 40 dak lık çözünmesinden sonra kalan bakiyenin X-RD analizi.



Şekil 4.12. % 6' lık borik asit ile 4 g uleksitin 40 dak. lık çözünmesinden sonra kalan bakiyenin X-RD analizi.



Şekil 4.13. Original uleksitin X-RD analizi.

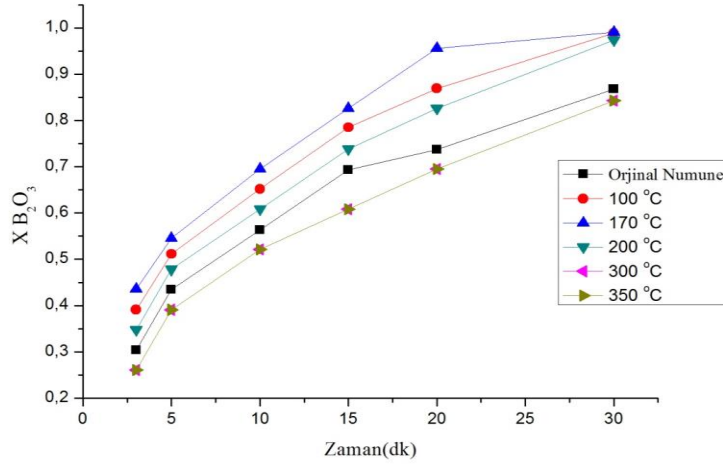


Şekil 4.14. % 6 lık borik asit ile 1g uleksitin 40 dak.' lık çözünmesinden sonra kalan bakiyenin X-RD analizi.

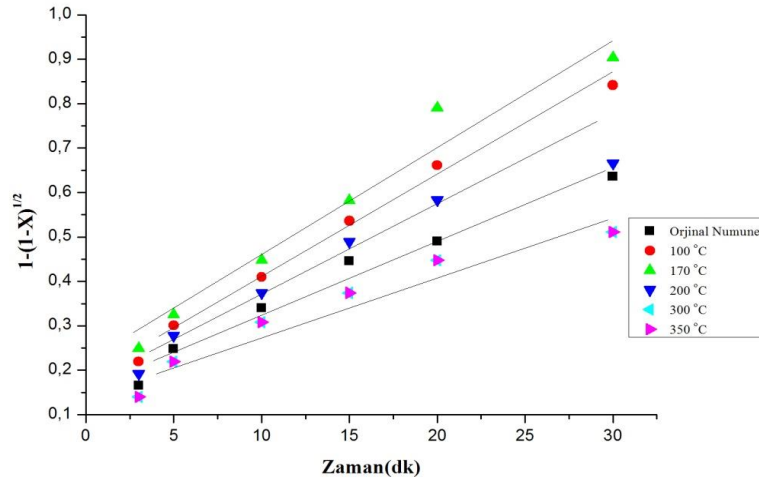
#### 4.6. Kalsinasyon Sıcaklığının Dönüşüm Hızı Üzerine Etkisi

Çizelge 4.6. Kalsine uleksitin çözünme kinetiği.

Kalsinasyon Sıcaklığı(°C)	Zaman(dak)	Çözeltiliye Geçen B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (g)	% B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Dönüşüm Kesri X <sub>B<sub>2</sub>O<sub>3</sub></sub>	1-(1-X) <sup>1/2</sup>	r	k	R <sup>2</sup>
Orjinal Numune	3	0,1218	12,1100	0,3034	0,1653	0,9928	0,0037	0,9856
	5	0,1741	17,3130	0,4346	0,2480			
	10	0,2263	22,5500	0,5638	0,3395			
	15	0,2785	27,6520	0,6929	0,4458			
	20	0,2959	29,5240	0,7368	0,4869			
	30	0,3482	34,6300	0,8675	0,6359			
100	3	0,1566	15,6054	0,3909	0,2195	0,9977	0,0040	0,9954
	5	0,2089	20,8171	0,5115	0,3010			
	10	0,2611	26,0189	0,6517	0,4098			
	15	0,3134	31,3421	0,7850	0,5363			
	20	0,3482	34,6985	0,8692	0,6383			
	30	0,3959	39,4519	0,9882	0,8914			
170	3	0,1741	17,4100	0,4361	0,2460	0,9904	0,0039	0,9808
	5	0,2263	22,5510	0,5449	0,3253			
	10	0,2785	27,7528	0,6952	0,4479			
	15	0,3307	32,9546	0,8255	0,5822			
	20	0,3830	38,1664	0,9560	0,7902			
	30	0,3969	39,5515	0,9907	0,9036			
200	3	0,1393	13,8814	0,3477	0,1923	0,9985	0,0041	0,9970
	5	0,1915	19,0832	0,4780	0,2775			
	10	0,2437	24,2850	0,6083	0,3741			
	15	0,2959	29,4867	0,7386	0,4887			
	20	0,3308	32,9445	0,8257	0,5825			
	30	0,3899	38,8600	0,9735	0,8372			
300	3	0,1044	10,4035	0,2606	0,1401	0,9931	0,0037	0,9863
	5	0,1566	15,6053	0,3909	0,2195			
	10	0,2089	20,8067	0,5212	0,3080			
	15	0,2437	24,2850	0,6083	0,3741			
	20	0,2785	27,7528	0,6952	0,4479			
	30	0,3865	38,5151	0,8425	0,6031			
350	3	0,1044	10,4035	0,2606	0,1401	0,9931	0,0037	0,9863
	5	0,1566	15,6053	0,3909	0,2195			
	10	0,2089	20,8067	0,5212	0,3080			
	15	0,2437	24,2850	0,6083	0,3741			
	20	0,2785	27,7528	0,6952	0,4479			
	30	0,3865	38,5151	0,8425	0,6031			



Şekil 4.15. Dönüşüm hızı üzerine kalsinasyon sıcaklığının etkisi.



Şekil 4.16. Kalsine uleksitin  $1-(1-X)^{1/2}$  değerlerinin zamanla değişimi.

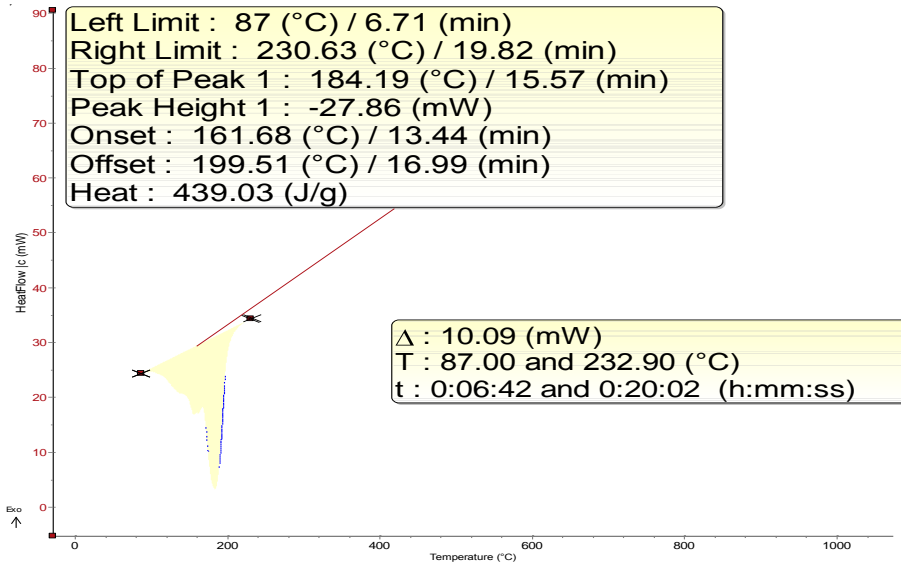
Çalışmanın bu kısmı ikiye ayrılır. Birinci kısma uleksit numunesinde mevcut olan kristal suyunun uçurulduğu deneysel kısım, ikinci kısma ise kristal suyu uçurulmuş uleksit numunesinin borik asitte çözüldüğü çözme kısmını adlarını verdik.

#### 4. 6. 1. Deneysel Kısım

Uleksitin kalsinasyon işlemi bir sıcaklık kontrol edici ile techiz edilmiş bir kül fırınında, statik metotlar kullanılarak yapıldı. 1 g numune porselen krozeeye konulduktan sonra 3 saat süreyle belirlenen sıcaklıklara maruz bırakıldı. Belirlenen süre sonunda numune fırından çıkarılarak 30 dakikalık süre için desikatörde soğutulduktan sonra ağırlık kaybı tartıldı. Uleksitin yapısal değişimini gözlemlemek için TGA ve X - Işını analizleri yapıldı.

Çizelge 4.7. Çeşitli sıcaklıklarda kalsine edilmiş uleksitin kimyasal bileşimi.

Kalsinasyon sıcaklığı	% Bileşim				
	Ağırlık Kaybı(%)	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	CaO	H <sub>2</sub> O
Orijinal numune		42.95	7.65	13.84	35.56
80 °C	3,0121	44,28	7,88	14,26	33,55
100 °C	8,1428	46,70	8,31	15,05	29,93
160 °C	19,6212	54,05	9,63	17,43	18,89
200 °C	23,2234	55,28	9,84	17,85	17,03
300 °C	24,8612	57,42	10,22	18,49	13,87
350 °C	27,8847	59,85	10,60	19,18	10,37

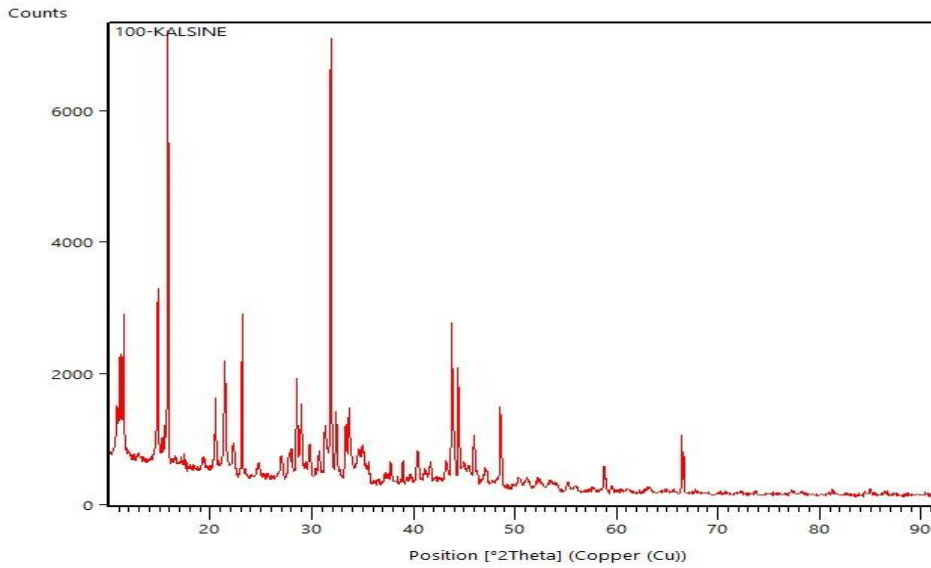


Şekil 4.17. Orijinal uleksitin DTA diyagramı.

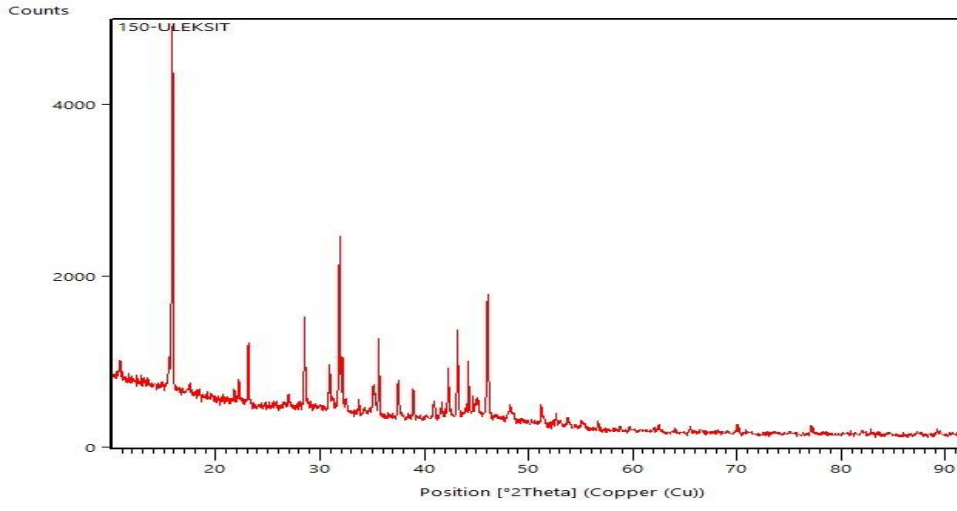
#### 4. 6. 2. Çözünme işlemi

Kalsine edilmiş uleksit numunesinin çözünme işlemi, çözeltinin buharlaşma kaybını önlemek için bir geri soğutucu, reaksiyon sıcaklığını kontrol etmek için bir termostat ve bir mekanik karıştırıcı ile techiz edilmiş 250 mL'lik cam bir reaktörde gerçekleştirildi. Orijinal numune, 100 °C, 160 °C, 200 °C, 300 °C ve 350 °C sıcaklıklarda kalsine edilmiş numune; 40 °C sıcaklık, 400 rpm karıştırma hızı, % 6 lık borik asit konsantrasyonu, -60 + 80' mesh tane boyutu ve 0,01' lik katı/sıvı oranı ortak parametrelerinde çözünme işlemi gerçekleştirildi.

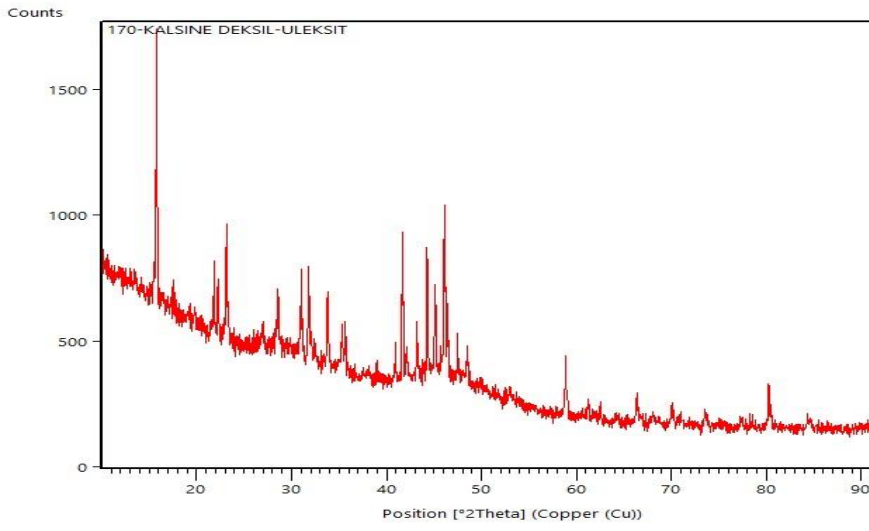
Çözünen uleksit mineralinin çözeltideki analizi volimetrik olarak yapıldı. Burada  $B_2O_3$  ün miktarını bulmak için kalsiyum tayini yapıldı. Bu tayini müreksil indikatörü yardımı ile yapıldı. Çözme işlemlerindeki bulguları çizelge 4.6 ve şekik 4.18 de görülmektedir.



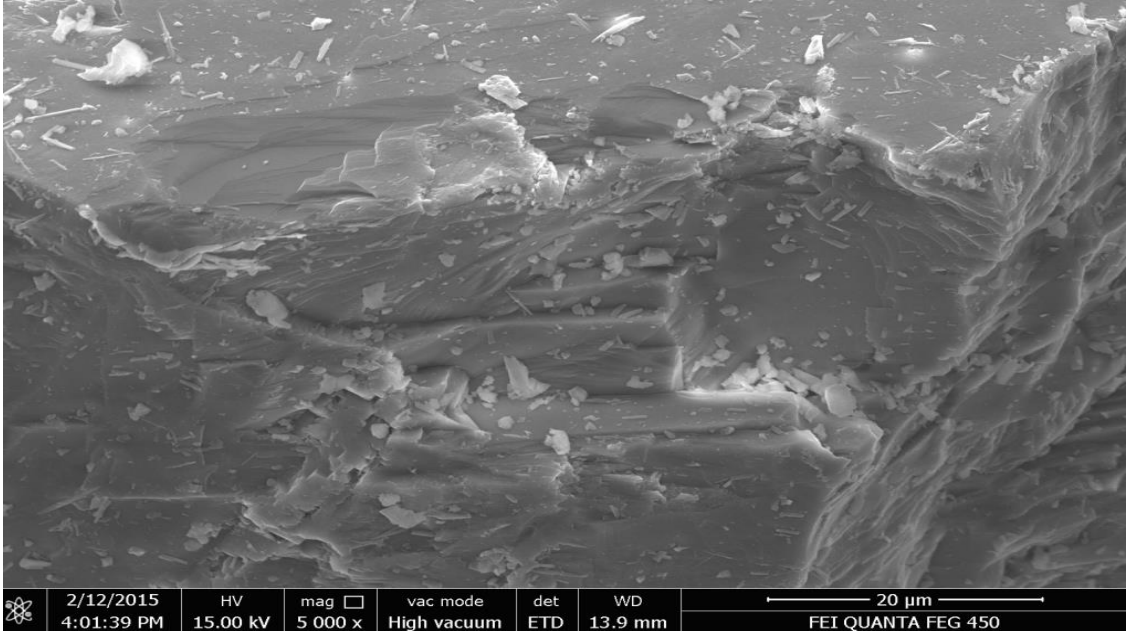
Şekil 4.18. 100 °C de kalsine edilmiş uleksitin X- ray diyagramı.



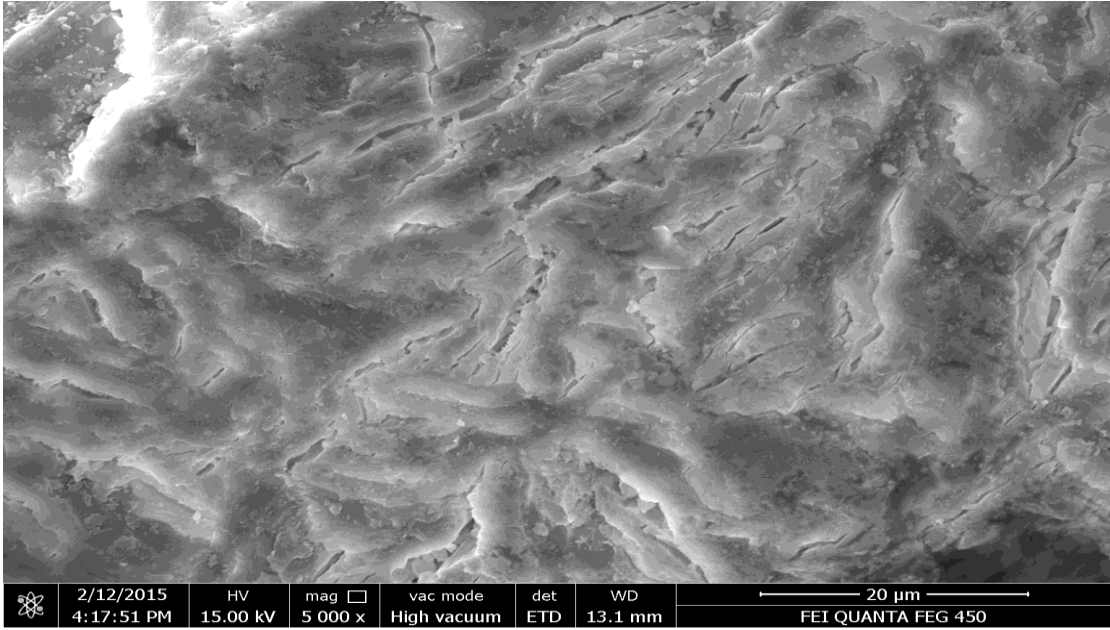
Şekil 4.19. 150 °C de kalsine edilmiş uleksitin X- ray diyagramı.



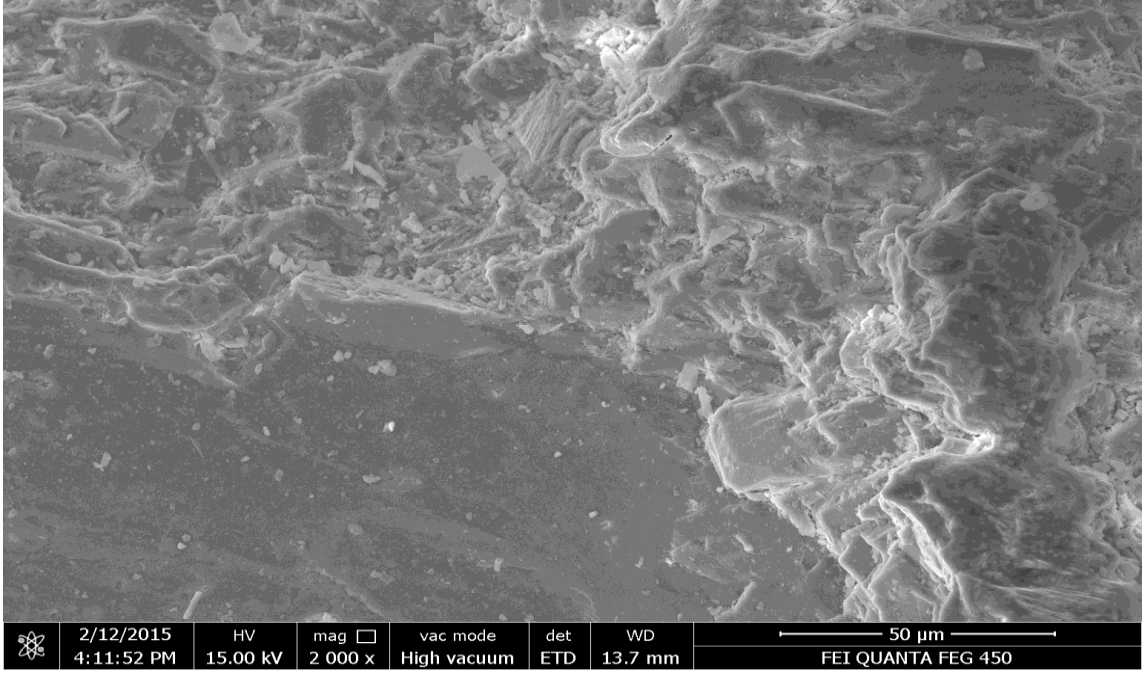
Şekil 4.20. 170 °C de kalsine edilmiş uleksitin X- ray diyagramı.



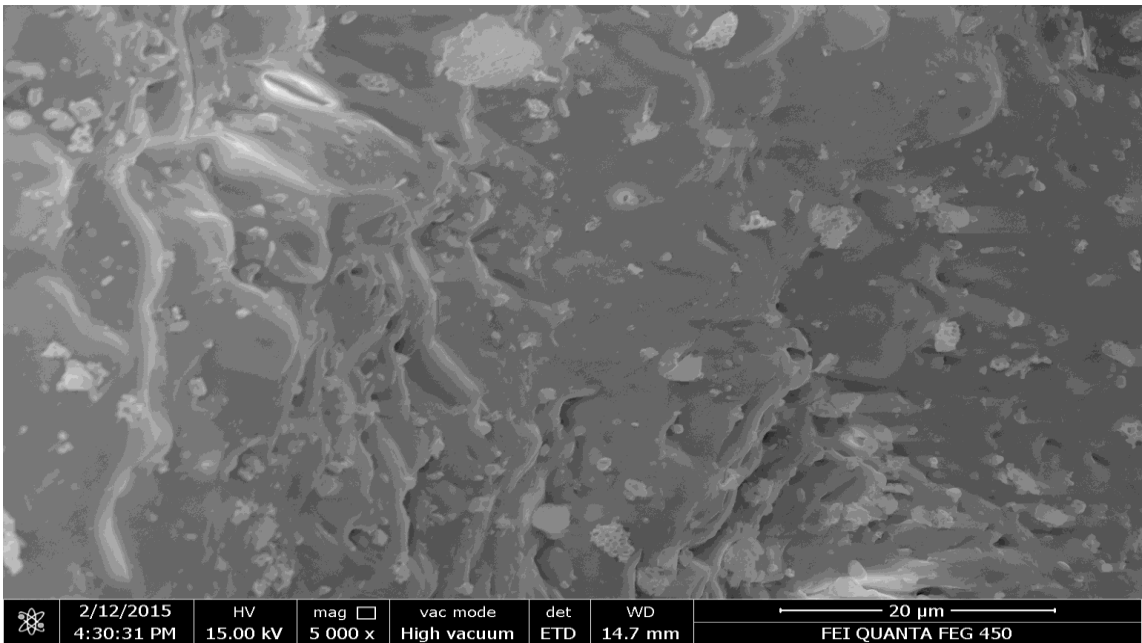
Şekil 4.21. 150 °C de kalsine edilmiş uleksitin çözünürleştirilmesinden sonra kalan bakiyenin taramalı elektron mikroskobu (SEM) fotoğrafı.



Şekil 4.22. 170 °C de kalsine edilmiş uleksitin çözünürleştirilmesinden sonra kalan bakiyenin taramalı elektron mikroskobu (SEM) fotoğrafı.



Şekil 4.23. 350 °C de kalsine edilmiş uleksitin çözünürleştirilmesinden sonra kalan bakiyenin taramalı elektron mikroskobu (SEM) fotoğrafı.



Şekil 4.24. 650 °C de kalsine edilmiş uleksitin çözünürleştirilmesinden sonra kalan bakiyenin taramalı elektron mikroskobu (SEM) fotoğrafı.

#### 4. 7. Uleksitin H3BO3 Çözeltilerinde Çözünmenin Optimizasyonu

Bu çalışmada tam faktoriyel metodu (tam faktoriyel tasarım metodu) kullanılmıştır. Kullanılan fullfactorial desing metodu ile klasik regrasyon analizindeki ve regrasyon denklemlerinin katsayıları arasındaki korelasyonun bulunması sırasında ortaya çıkan eksiklikleri ortadan kaldırmak mümkündür. Yapılan çalışmada deney planı, problemin belirlenmesi ve deneysel sonuçlar göz önüne alınarak belirlenmiştir. Çalışma birkaç aşamadan oluşmaktadır. Her bir aşamadan sonra alınan sonuçlar deneyin sonraki aşamasının belirlenmesine yardımcı olmaktadır. Böylece, deneyin optimum olarak kontrol edilmesi sağlanmaktadır. Deneysel tasarım metodu ile bütün değişen parametreler aynı zamanda değiştirililebilmekte ve değişkenler arasındaki ilişkiler değerlendirilebilmektedir. Diğer araştırma yöntemlerinden farklı olarak bu yöntemde, değişkenler arasındaki ilişkilerin incelenebilmesi, deneylerin verimliliğini önemli derecede arttırmaktadır.

##### 4. 7. 1. Materyal Metod

Tam faktöryel tasarım (TFT) metodunda değişkenlerin maksimum ve minimum seviyelerinde bütün kombinasyonları dikkate alınmaktadır. TFT yönteminin uygulanmasında sık sayıda değişkenin seviyeleri için yapılacak deneylerin sayısı

$$N = n^k \quad (1)$$

formülü ile bulunur. Yapılan bu çalışmada, 3 değişken değerimiz vardır,  $k=3$ 'tür. Bu 3 faktör maksimum ve minumundan oluşan iki seviyede değişirse, yapılması gereken deneylerin sayısı  $N=2^3 = 8$  olacaktır.

Yapılan bu çalışmada  $Z_1$ ,  $Z_2$  ve  $Z_3$  ten oluşan üç değişken olduğunu varsayalım. Bu faktörlerin değişme aralıkları aşağıdaki gibidir:

$$\left. \begin{aligned} Z_1^{\min} \leq Z_1 \leq Z_1^{\max} \\ Z_2^{\min} \leq Z_2 \leq Z_2^{\max} \\ Z_3^{\min} \leq Z_3 \leq Z_3^{\max} \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

Görüldüğü gibi, her bir  $Z_k$  kendi  $Z_k^{\min}$  ve  $Z_k^{\max}$  gibi minimum ve maksimum değerleri arasında değişmektedir:  $Z_k [Z_k^{\min}, Z_k^{\max}]$ ,  $k=1,2,3$ . daha önce belirtildiği gibi, faktörlerin sayısı 3 olduğu için, matematiksel modelin alınması için 8 deney yapılmalıdır.

Önce aşağıdaki hesaplamalar yapılır:

$$\left. \begin{aligned} Z_k^0 &= \frac{Z_k^{\max} + Z_k^{\min}}{2}, k = 1, 2, 3 \\ \Delta Z_k &= \frac{Z_k^{\max} - Z_k^{\min}}{2}, k = 1, 2, 3. \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

Burada  $Z_1^0$ ,  $Z_2^0$  ve  $Z_3^0$  noktalarına deney planının merkezi denir.  $\Delta Z_k$  - uygun değişkenin değiştirilebilir değeri. Yapılan 8 deneyin ölçsüz ve natural koordinat sistemlerindeki değerleri Çizelge 4.9'de gösterilmiştir. Burada  $Z_i$ -lerin minimum değerleri -1 ile, maksimum değerleri ise +1 ile gösterilmiştir. Bu plana uygun olarak 8 deney yapılır ve her deneyde elde edilen  $Y_{\text{exp}}$  çıkış maddesi değerleri Çizelge 4.9'e eklenir.

Bundan sonra ölçsüz koordinat sisteminde

$$Y_x = a_0 + a_1 X_1 + a_2 X_2 + a_3 X_3 + a_{12} X_1 X_2 + a_{13} X_1 X_3 + a_{23} X_2 X_3 + a_{123} X_1 X_2 X_3 \quad (4)$$

şeklinde matematiksel model oluşturulur. Modelin  $a_0$ ,  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $a_3$ ,  $a_{12}$ ,  $a_{13}$ ,  $a_{23}$  ve  $a_{123}$  katsayı değerleri

$$a_j = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N X_{ji} Y_i \quad (5)$$

formülü ile hesaplanır.

Çizelge 4.8. Üç faktör için TFT' nin planı.

Deney No	Ölçüsüz koordinat sistemi (factors in dimension less system of coordinates)			Natural koordinat sistemi (factor in natural scale)			Y <sup>tec</sup>
	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	Z <sub>1</sub>	Z <sub>2</sub>	Z <sub>3</sub>	
1.	-1	-1	-1	Z <sub>1</sub> <sup>min</sup>	Z <sub>2</sub> <sup>min</sup>	Z <sub>3</sub> <sup>min</sup>	Y <sub>1</sub>
2.	1	-1	-1	Z <sub>1</sub> <sup>max</sup>	Z <sub>2</sub> <sup>min</sup>	Z <sub>3</sub> <sup>min</sup>	Y <sub>2</sub>
3.	-1	1	-1	Z <sub>1</sub> <sup>min</sup>	Z <sub>2</sub> <sup>max</sup>	Z <sub>3</sub> <sup>min</sup>	Y <sub>3</sub>
4.	1	1	-1	Z <sub>1</sub> <sup>max</sup>	Z <sub>2</sub> <sup>max</sup>	Z <sub>3</sub> <sup>min</sup>	Y <sub>4</sub>
5.	-1	-1	1	Z <sub>1</sub> <sup>min</sup>	Z <sub>2</sub> <sup>min</sup>	Z <sub>3</sub> <sup>max</sup>	Y <sub>5</sub>
6.	1	-1	1	Z <sub>1</sub> <sup>max</sup>	Z <sub>2</sub> <sup>min</sup>	Z <sub>3</sub> <sup>max</sup>	Y <sub>6</sub>
7.	-1	1	1	Z <sub>1</sub> <sup>min</sup>	Z <sub>2</sub> <sup>max</sup>	Z <sub>3</sub> <sup>max</sup>	Y <sub>7</sub>
8.	1	1	1	Z <sub>1</sub> <sup>max</sup>	Z <sub>2</sub> <sup>max</sup>	Z <sub>3</sub> <sup>max</sup>	Y <sub>8</sub>

Daha sonra deney merkezinde, yani  $Z_1^0$ ,  $Z_2^0$  ve  $Z_3^0$  noktasında üç paralel deney yapılır ve onlara uygun olarak  $Y_1^0$ ,  $Y_2^0$  ve  $Y_3^0$  çıkış parametrelerinin değerleri hesaplanır. Sonra bu çıkış parametrelerinin ortalama değerleri bulunur:

$$\bar{Y}^0 = \frac{\sum_u^3 Y_u^0}{3} \quad (6)$$

Daha sonra

$$S_1^2 = \frac{\sum_u^3 (Y_u^0 - \bar{Y})^2}{3} \text{ ve} \quad (7)$$

$$S_{a_m} = \frac{S_1^2}{\sqrt{8}} \quad (8)$$

Değerleri hesaplanır. Hesaplanmış 6, 7, ve 8 değerleri dakkate alınarak Styudent kriteri kullanılarak .

$$t_m = \frac{|a_m|}{S_{a_m}} \quad (9)$$

formülü ile (4) deki matematiksel modelin (5) deki formül ile bulunan değerleri  $P = 0,05$  koşulu kullanılarak bu değerler için özel Styudent kriteri tablosundan  $f=2$ ,  $t_p(f) = 4,3$  olduğu bulunur. (9) deki formül kullanılarak her bir  $t_m$  değeri 4,3'ten büyük ise, bu

değerler (4) deki modelde kullanılır. Geri kalan yani 4,3'ten küçük olan değerler ise kullanılmaz. Bundan sonra (4) deki matematiksel modelde değişiklikler olabilir.

Daha sonra yeni modelin geçerliliği Fisher kriteri ile kontrol edilir:

$$F = \frac{S_2^2}{S_1^2} \quad (10)$$

Burada 
$$S_2^2 = \frac{\sum_{i=1}^8 (Y_i - \bar{Y}_i)^2}{N} \quad (11)$$

Ölçüsüz koordinat sisteminde alınmış 4'ü deki matematiksel model, gerçek süreci tam olarak sağlayamamaktadır. Naturel sürecin geçerli matematiksel modelini oluşturmak için 4 modelinde, aşağıdaki değişken değiştirme formülü kullanılır:

$$X_j = \frac{Z_j - Z_j^0}{\Delta Z_j}, \quad j=1, 2, 3. \quad (12)$$

Belirli matematiksel çevirmelerden sonra natural koordinat sisteminde aşağıdaki şekilde matematiksel model alınır:

$$Y_z = b_0 + b_1 Z_1 + b_2 Z_2 + b_3 Z_3 + b_{12} Z_1 Z_2 + b_{13} Z_1 Z_3 + b_{23} Z_2 Z_3 + b_{123} Z_1 Z_2 Z_3 \quad (13)$$

Burada  $b_0, b_1, b_2, b_3, b_{12}, b_{13}, b_{23}$  ve  $b_{123}$  (12) deki formül ile değerlerinin değiştirilmesi sonucu alınmış yeni değerlerdir.

Yapılan bu çalışma ile fullfactorial desing metodu kullanılarak



sürecinin matematiksel modeli oluşturulmuştur.

Sürecin oluşturulacak matematiksel modeli

$Y_z = b_0 + b_1 Z_1 + b_2 Z_2 + b_3 Z_3 + b_{12} Z_1 Z_2 + b_{13} Z_1 Z_3 + b_{23} Z_2 Z_3 + b_{123} Z_1 Z_2 Z_3$  şeklinde olacaktır.

Burada:

$Z_1$  – Borik asit konsantrasyonu, mol/mL ile;

$Z_2$  – sıcaklık, °K ile;

$Z_3$  – katı/sıvı oranı g/mL cinsinden ifade edilmektedir.

reaksiyon süresi tüm denemelerde 5 dakika olarak sabit tutulmuştur.

$Z_1, Z_2$  ve  $Z_3$  parametrelerinin değişme aralıkları aşağıdaki gibi olmaktadır:

$$\begin{array}{l}
 0,01 \leq Z_1 \leq 0,06 \\
 30 \leq Z_2 \leq 70 \\
 0,5 \leq Z_3 \leq 4
 \end{array}
 \left. \vphantom{\begin{array}{l} 0,01 \leq Z_1 \leq 0,06 \\ 30 \leq Z_2 \leq 70 \\ 0,5 \leq Z_3 \leq 4 \end{array}} \right\} \quad (15)$$

Çizelge 4.8’de verilen değerlere uygun olarak TFT geniş planı ve parametrelerin kullanılan değerleri Çizelge 4.9’de gösterilmiştir.

$$a_j = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N X_{ji} Y_i$$

formülünü kullanarak ölçsüz koordinat sisteminde oluşturulacak matematiksel modelin değerleri (16) sisteminde gösterildiği gibi bulunmuştur.

$$\begin{array}{ll}
 a_0 = 0,5743875 & a_{12} = -0,049863 \\
 a_1 = 0,1007375 & a_{13} = -0,028063 \\
 a_2 = 0,2264375 & a_{23} = -0,018713 \\
 a_3 = -0,169363 & a_{123} = 0,0706375
 \end{array}
 \left. \vphantom{\begin{array}{ll} a_0 = 0,5743875 & a_{12} = -0,049863 \\ a_1 = 0,1007375 & a_{13} = -0,028063 \\ a_2 = 0,2264375 & a_{23} = -0,018713 \\ a_3 = -0,169363 & a_{123} = 0,0706375 \end{array}} \right\} \quad (16)$$

Böylece, ölçsüz koordinat sisteminde aşağıdaki matematiksel modeli oluşturulmuştur:

$$\begin{aligned}
 Y_x = & 0,5743875 + 0,1007375X_1 + 0,2264375X_2 - 0,169363X_3 - 0,049863X_1X_2 - \\
 & -0,028063X_1X_3 - 0,018713X_2X_3 + 0,0706375 X_1X_2X_3
 \end{aligned} \quad (17)$$

(17) modelinin değerlerini Student kriteri ile değerlendirmek için TFT planının merkezi olan  $(Z_1^0, Z_2^0, Z_3^0)$  noktasında 3 paralel deney yapılmıştır. Bizim deney planımızın merkezi (0.025; 20; 1,75) koordinatlarından oluşan noktadır. Bu merkezi noktada yapılan 3 paralel deneyin sonucu aşağıdaki gibi bulunmuştur:

$$Y_1^0 = 0.29903; \quad Y_2^0 = 0.30902; \quad Y_3^0 = 0.30401 \quad (18)$$

$$\text{Buradan} \quad \bar{Y}^o = \frac{Y_1^0 + Y_2^0 + Y_3^0}{3} = 0.30402 \quad (19)$$

$$S_1^2 = \frac{\sum_{u=1}^3 (Y_u^0 - \bar{Y})^2}{3} \text{ formülü kullanılarak } S_1^2 = 0,0000166334 \text{ olarak bulunur.}$$

$$S_{a_m} = \frac{S_1^2}{\sqrt{8}} \text{ formülünden } S_{a_m} = \frac{S_1^2}{\sqrt{8}} = \frac{0.0000166334}{2,828} = 0,00000588167 \text{ olarak bulunur.}$$

Bulunan  $S_{a_m}$  çok küçük bir sayı olduğundan (9) formülü ile değerleri bulunan  $t_m$  sayılarının hepsi  $t_p(f)=4,3$  sayısından büyük olmuştur. Bu ise bulunmuş bütün  $a_0, a_1, a_2, a_3, a_{12}, a_{13}, a_{23}$  ve  $a_{123}$  katsayı değerlerinin kullanılabilir olduğunu göstermektedir. Böylece,

$$Y_x = 0,5743875 + 0,1007375X_1 + 0,2264375X_2 - 0,169363X_3 - 0,049863X_1X_2 - 0,028063X_1X_3 - 0,018713X_2X_3 + 0,0706375 X_1X_2X_3 \quad (17)$$

modelinin bütün katsayı değerleri kullanılabilir olarak kabul edilmiştir. Örnek olarak  $a_0$  katsayısının değeri hesaplanabilir.

$$t_0 = |a_0| / S_{a_m} = 3,06395 / 0,000189 = 15959,81 \gg 4,3 \text{ (kullanılabilir)}$$

$$t_{123} = |a_{123}| / 0,000189 = 0,376693 / 0,000189 = 1993,084656 \gg 4,3 \text{ (kullanılabilir)}$$

Diğer katsayı değerlerindeki kullanılabilir olup olmadığı bu yöntemle belirlenmiştir. Bundan sonra (17) matematiksel modelin geçerliliği Fisher kriteri ile (10) ve (11) formülleri kullanılarak kontrol edilmiştir.

Natural koordinat sisteminde prosesin matematiksel modelini oluşturmak için (12) formülünden aşağıdaki gibi yararlanılmıştır:

$$\left. \begin{aligned} X_1 &= \frac{Z_1 - Z_1^0}{\Delta Z_1} = \frac{Z_1 - 0,035}{0,25} \\ X_2 &= \frac{Z_2 - Z_2^0}{\Delta Z_2} = \frac{Z_2 - 50}{20} \\ X_3 &= \frac{Z_3 - Z_3^0}{\Delta Z_3} = \frac{Z_3 - 2,25}{1,75} \end{aligned} \right\} \quad (20)$$

(20) Formülündeki değişken değerlerin değiştirilmesinden sonra (17) modeli kullanarak belirli matematiksel sadeleştirmeler yapılarak natural koordinat sisteminde aşağıdaki matematiksel model oluşturulmuştur:

$$Y_z = -0.51804 + 19.541Z_1 + 0.02237Z_2 + 0.09368Z_3 - 0.281365Z_1Z_2 - 4.677869Z_1Z_3 - 0.00336Z_2Z_3 + 0.080729Z_1Z_2Z_3. \quad (21)$$

(21) modelini kullanarak hesaplanmış  $Y_{z_i}^{\text{model}}$  değerleri Çizelge 4.9'ün son sütununa eklenmiştir.

Yapılmış deney sonuçlarının ölçsüz koordinat sisteminde oluşturulmuş (17), ayrıca natural koordinat sisteminde oluşturulmuş (21) matematiksel modellerinin değerleri ile uygunluğu şekil 4.25' de verilmiştir.

Şekilden görüldüğü gibi, hem ölçsüz koordinat sisteminde, hem denatural koordinat sisteminde elde edilen çıkış maddelerinin değerleri birbirine çok yakındır. Bu nedenle oluşturulmuş matematiksel model kullanılarak proses daha geniş parametrelerde araştırılabilir.

Çizelge 4.9. TFT planı ve parametrelerin alınmış değerleri.

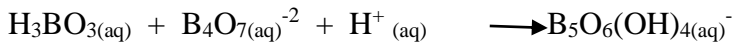
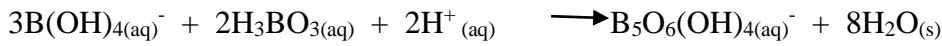
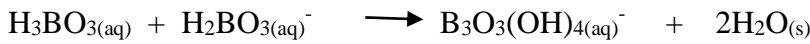
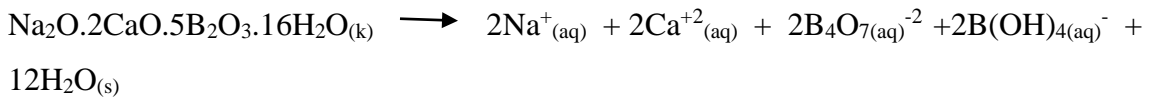
Deney numara-ları	Daraltılmış kordinat sistemindeki parametreler								Doğal kordinat sistemi					
	$X_0$	$X_1$	$X_2$	$X_3$	$X_{1^*}$	$X_{1^*}$	$X_{2^*}$	$X_{1^*}$	$Y^{\text{exp}}$	$Y_x^{\text{mod}}$	$Z_1$	$Z_2$	$Z_3$	$Y_z^{\text{mod}}$
1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	0,25	0,249	0,01	30	0,5	0,249
2	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	0,75	0,748	0,06	30	0,5	0,748
3	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	0,98	0,981	0,01	70	0,5	0,980
4	1	1	1	-1	1	-1	-1	-1	0,99	0,997	0,06	70	0,5	0,997
5	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	0,15	0,145	0,01	30	4	0,145
6	1	1	-1	1	-1	1	-1	-1	0,25	0,249	0,06	30	4	0,249
7	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	0,52	0,519	0,01	70	4	0,519
8	1	1	1	1	1	1	1	1	0,71	0,706	0,06	70	4	0,706



şekil 4.25. Prosesin geçerliliğinin grafiksel gösterimi:  $Y_{exp}$  –deneysel olarak elde edilmiş değerler;  $Y_{xmodel}$  ölçsüz kordinat sistemindeki matematiksel modelle hesaplanmış değerler;  $Y_z$  model –naturel koordinat sisteminde oluşturulmuş matematiksel değerlerdir.

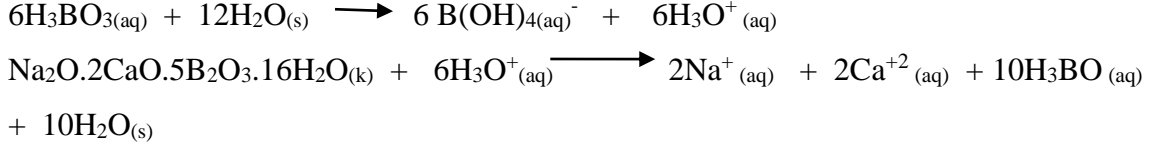
## 5. Tartışma ve Sonuç

### 5. 1. Çözünme Reaksiyonları

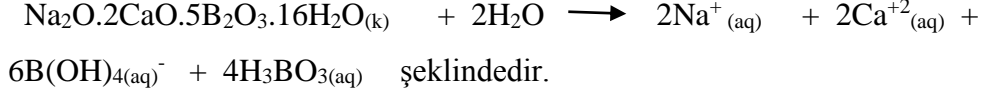


Kristallendirmede  $Ca(H_2BO_3)_2$ ,  $CaB_2O_4$ ,  $Ca[B_2O_6(OH)_4]_2$ ,  $Ca[B_3O_3(OH)_4]_2$ ,  $NaH_2BO_3$ ,  $Na_2B_2O_4$ ,  $NaB_5O_6(OH)_4$ ,  $NaB_3O_3(OH)_4$  ürünlerinden biri veya birkaçı oluşabilir. Bunların varlığı ancak XRD ile belirlenebilir (Yartaşı ve ark.1998)

Ahmet Yartaşı ve arkadaşlarının kolemanitin borik asit zltesindeki çözünmesini incelediği çalışmada borik asit zltesinde yukarıdaki maddelerin oluştuğu XRD ile belirlenmiştir. Bizim bu çalışmamızdaki reaksiyonlar aşağıda verilmiştir (Yartaşı ve ark.1998)



Toplam reaksiyon ;



Titrasyonu kalsiyum tayini ile yaptık. Kalsiyum tayininde 0,02M EDTA kullanılır.

Hesaplamamızda:  $g_{\text{B}_2\text{O}_3} = M_{\text{edta}} \cdot V_{\text{harcanan(edta)}}$ . Seyreltme Fak.  $\text{MA}_{\text{B}_2\text{O}_3} 5/2000$  formülünü kullandık. Buradan bulunan  $\text{B}_2\text{O}_3$  miktarından yüzde  $\text{B}_2\text{O}_3$  ve toplam uleksitteki %  $\text{B}_2\text{O}_3$  miktarı hesaplandı. Toplam uleksitin içindeki (1g uleksit)  $\text{B}_2\text{O}_3$  %39,92 bulunmuştur. Deneysel %  $\text{B}_2\text{O}_3$  ve toplam değer  $\text{B}_2\text{O}_3$  kullanılarak X  $\text{B}_2\text{O}_3$  oranı bulunmuştur.  $X_{\text{B}_2\text{O}_3} = \frac{\text{Çözeltiye geçen \% B}_2\text{O}_3}{\text{Orijinal örnekteki \% B}_2\text{O}_3}$

## 5. 2. Parametrelerin Değerlendirilmesi

Yapılan çalışmada uleksitin borik asit çözeltilerinde çözünme hızına etki eden parametreler; büyüklüğü, asit konsantrasyonu, sıcaklık, katı/sıvı oranı ve karıştırma hızı olarak seçilip bunların etkileri araştırıldı.

### 5. 2. 1. Tane boyutunun etkisi

Uleksitin dönüşüm hızı üzerine tanecik boyutunun etkisi; -30+40, -40+50, -50+60, -60+80, -80 meş' lik fraksiyonları kullanılarak incelendi. Denemelerde borik asit konsantrasyonu % 6' lık, reaksiyon sıcaklığı 40 °C, katı/sıvı oranı 1/100 g/mL ve karıştırma hızı 400 devir/dak.'da sabit tutulmuştur. Deneylerden elde edilen sonuçlar çizelge 4.3'de verilmiş olup bu değerlerden 4.5' deki grafik edilmiştir. Grafikten görüldüğü gibi tane boyutu küçüldükçe dönüşüm hızı artmaktadır. Tane boyutunun küçülmesi ile birim ağırlık başına düşen tanecik sayısı ve dolayısıyla yüzey alanı artmaktadır. Böylece akışkan reaktant ile katı taneciğin temas yüzeyi arttığından dönüşüm hızının da yüzey alanı ile orantılı olarak artması beklenen bir sonuçtur.

### 5. 2. 2. Borik asit konsantrasyonunun etkisi

Borik asit konsantrasyonu ; % 1, % 3, % 4, % 6' lık alınarak çözünürlük üzerine asit konsantrasyonunun etkisi incelenmiştir. Denemelerde uleksit örneğinin -60+80 meş' lik fraksiyonu kullanılmış, reaksiyon sıcaklığı 40 °C, katı/sıvı oranı 1/100 g/mL, karıştırma hızı 400 devir/dakika değerlerinde sabit tutulmuştur. Deneylelerden elde edilen sonuçlar çizelge 4.1' de verilmiş olup bu değerlerden şekil 4.1' deki grafik edilmiştir. Çizelge ve grafikten görüldüğü gibi artan asit konsantrasyonlarıyla çözünme hızı da artmaktadır. Bu durumun nedeni, artan asit konsantrasyonu ile çözelti ortamında daha fazla  $H_3O^+$  iyonunun oluştuğu ve bu iyonların da daha fazla cevheri çözerek reaksiyon ortamında daha fazla borik asit oluşturduğunu göstermektedir.

### 5. 2. 3. Katı/Sıvı oranının etkisi

Katı/sıvı oranı; 0,5/100, 1/100, 2/100 ve 4/100 g/mL oranlarında alınarak bu oranın reaksiyonun dönüşüm hızına etkisi incelenmiştir. Denemelerde cevherin -60+80 lik meş' lik fraksiyonu kullanılmış, reaksiyon sıcaklığı 40 °C, borik asit konsantrasyonu % 6, karıştırma hızı 400 devir/dakika değerlerinde sabit tutulmuştur. Yapılan deneyler neticesinde elde edilen sonuçlar çizelge 4.4' de verilmiş olup, bu değerlerden şekil 4.7' de grafik elde edilmiştir. Çizelge ve grafikten görüldüğü gibi katı/sıvı oranı küçüldükçe dönüşüm hızı da artmaktadır. Katı/sıvı oranının artması ile ortamdaki katı miktarı artmakta ve böylece birim miktar katıya düşen çözücü miktarı azaldığından dönüşüm hızının azalması beklenen bir sonuçtur.

### 5. 2. 4. Karıştırma hızının etkisi

Karıştırma hızı; 200, 300, 400 ve 500 devir/dakika alınarak dönüşüm hızına karıştırma hızının etkisi incelenmiştir. Denemelerde tane boyutu -60 +80 meş, reaksiyon sıcaklığı 40 °C, borik asit konsantrasyonu % 6'lık ve katı/sıvı oranı 1/100 g/mL olarak sabit tutulmuştur. Yapılan deneyler neticesinde elde edilen sonuçlar çizelge 4.5' te

verilmiş olup bu değerlerden Şekil 4.9' daki grafik elde edilmiştir. Çizelge ve grafikten görüldüğü gibi karıştırma hızı arttıkça dönüşüm hızının az da olsa arttığı, fakat diğer parametrelere göre fazla değişmediği görülmektedir.

### 5. 2. 5. Reaksiyon sıcaklığının etkisi

Sıcaklığın reaksiyona etkisi; 30, 40, 50, 60 ve 70 °C' lerde alınarak deneyler yapılmıştır. Bu denemelerde -60 +80 meş'lik fraksiyonu kullanılmış ve karıştırma hızı 400 devir/dak., borik asit konsantrasyonu % 6, katı/sıvı oranı 1/100 g/mL de sabit tutulmuştur. Elde edilen sonuçlar çizelge 4.2' de verilmiş olup bu sonuçlardan şekil 4.3 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 anlaşılacağı gibi, sıcaklığın artması çözünme hızı üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğu görülmektedir.

### 5. 3. Parametrelerin Reaksiyon Hızı Üzerine Etkileri

Uleksit cevherinin borik asit çözeltisinde çözünme kinetiği, elde edilen deneysel veriler yardımıyla incelenmiştir. Bir katı ile sıvı arasındaki katalitik olmayan reaksiyon kinetiği, ilerleyen dönüşüm modeli ve reaksiyona girmemiş büzülen tanecik modeli gibi iki ideal modelden biriyle sunulabilir (Levenspiel, 1999).

Mevcut proses şu üç adımdan biriyle kontrol edilebilir: Akışkan filminden difüzyon, kül (veya ürün) filminden difüzyon ve reaksiyona girmemiş çekirdek yüzeyinde meydana gelen kimyasal reaksiyon (Levenspiel, 1999). Bu prosesin hangi hız denklemi ile kontrol edildiğini bulmak için, kontrol mekanizmalarına göre reaksiyon hız denklemleri denenmiş ve ilgili regresyon katsayıları çizelge 5.1' de verilmiştir.

Uleksit cevheri ile borik asit arasındaki reaksiyonun kinetiği homojen ve heterojen reaksiyon modelleri kullanılarak grafiksel ve istatistiksel olarak incelenmiştir. çizelge 5.1' de, akışkan filminden difüzyon kontrolü kinetik modeline ait  $R^2$  değerinin

0,9821 gibi yüksek bir değer olması, akışkan filminden difüzyon kontrollü modeli ile kontrol edildiği tespit edilmiştir.

Çizelge 5.1. Reaksiyon kinetiği için integer hız denklemleri ve regresyon katsayıları.

Hız denklemleri	Hız Kontrol şekilleri	R <sup>2</sup>
$kt = 1 - 3(1 - X)^{2/3} + 2(1 - X)$	Sabit boyutlu taneler için kül (veya ürün) filminden difüzyon kontrollü.	0,9447
$kt = 1 - (1 - X)^{1/3}$	Kimyasal reaksiyon kontrollü.	0,9799
$kt = 1 - (1 - X)^{1/2}$	Büzülen küre için akışkan filminden difüzyon kontrollü (büyüktaneler).	0,9821
$kt = 1 - (1 - X)^{2/3}$	Büzülen küre için akışkan filminden difüzyon kontrollü (küçüktaneler).	0,9818
$kt = -\ln(1 - X)$	Homojen 1. Mertebe reaksiyon modeli.	0,7277

### 5.3.1. Tane Boyutuna Bağımlılık

Dönüşüm hızına etki eden  $-30+40$ ,  $-40+50$ ,  $-50+60$ ,  $-60+80$ ,  $-80$ , meş' lik tane boyutları ile yapılan deneylere ait sonuçlardan yararlanılarak şekil 4.6' de  $1 - (1 - X)^{1/2}$  değerleri  $t'$  ye karşı grafik elde edilmiştir. Şekil 4.6' deki doğruların eğiminden, her bir fraksiyon için ayrı ayrı görünür hız sabitleri ( $k$ ) değerleri hesaplanmıştır. Başlangıç hızı ile tane boyutu arasındaki bağıntının,

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

$R_p$  : 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 edilmiş (Şekil 5.1) olup elde edilen doğrunun eğiminden  $a = -0,9412$  olarak bulunmuştur.

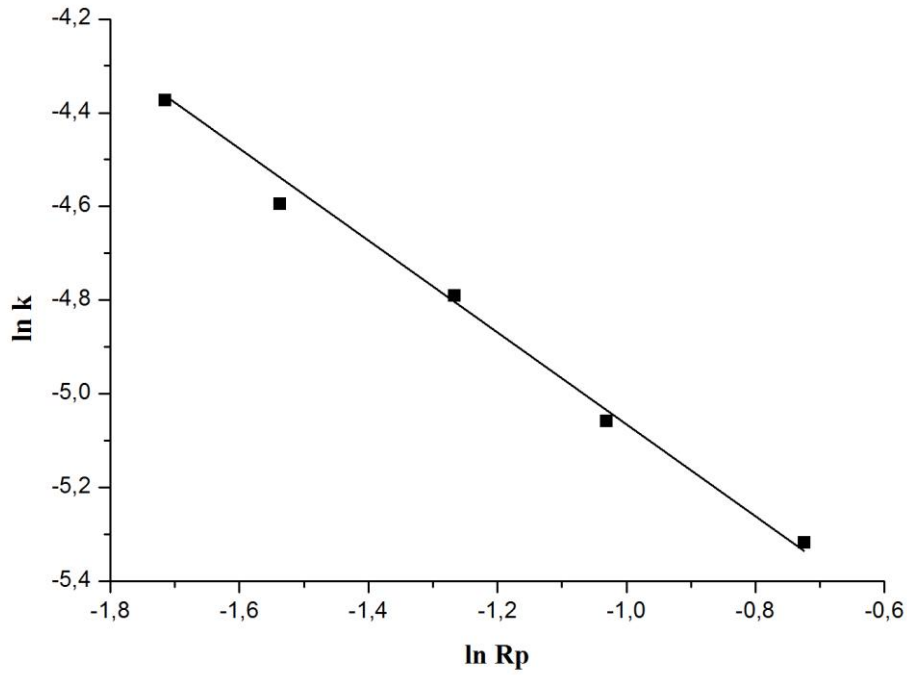
Hesaplanan değerler Çizelge 5.2 de verilmiştir. Buna göre;

$$k = k_1 (R_p)^{-0,9412}$$

bağıntısı yazılabilir. Buradaki  $k_1$  sabiti, tane boyutuna bağlı değildir.

Çizelge 5.2. Tane boyutları için Rp, lnRp, k, lnk değerleri.

Rp	lnRp	k	ln k	a
0,485	-0,72361	0,0049	-5,31852	
0,357	-1,03002	0,0063	-5,05910	
0,282	-1,26585	0,0083	-4,79150	-0,9412
0,215	-1,53712	0,0101	-4,59522	
0,180	-1,71480	0,0126	-4,37406	



Şekil 5.1. lnk'nın lnRp ile değişimi.

### 5. 3. 2. Asit Konsantrasyonuna Bağlılık

Asit konsantrasyonunun dönüşüm hızı üzerine etkisi incelenirken % 1, % 3, % 4, 6 % borik asit çözeltileri ile yapılan deney sonuçlarından yararlanılarak  $1-(1-X)^{1/2}$  değerleri  $t^{\gamma}$  ye karşı grafik edilmiş (şekil 4.2) ve grafikteki doğrularının eğiminden her bir asit konsantrasyonu için görünür hız sabitleri (k) çizelge 5.3' de hesaplanmıştır. Reaksiyon hız sabiti ( $k_1$ ) ile asit konsantrasyonu arasında,

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

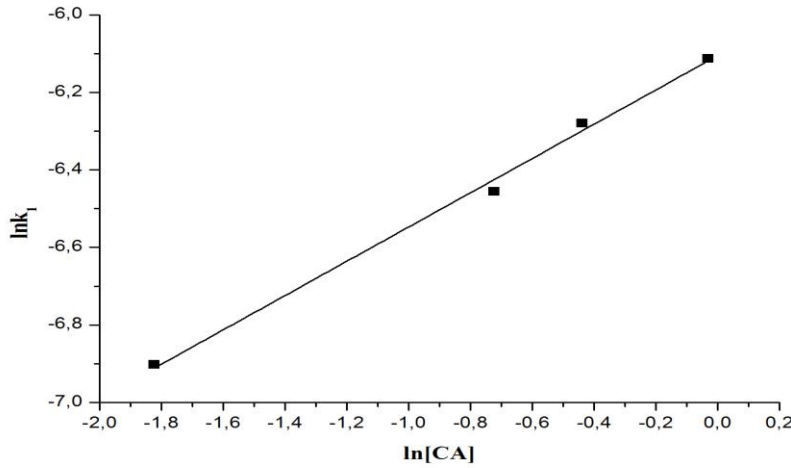
şeklinde bir ilişkinin olduğunu kabul ederek,  $\ln k_1$  değerlerine karşı  $\ln[CA]_0$  değerleri grafik edilmiş (Şekil 5.2.) ve elde edilen doğrunun eğiminden  $b = 0,4420$  olarak bulunmuştur. Buna göre,

$$k_1 = k_2(Rp)^{-0,9412}[CA]_0^{0,4420}$$

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

Çizelge 5.3. Değişik Asit Konsantrasyonları için ( $[CA]_0$ ),  $\ln[CA]_0$ ,  $k$  ve  $\ln k_1$  değerleri.

$[CA]_0$	$\ln[CA]_0$	$k$	$k_1=k/(Rp)a$	$\ln k_1$	$b$
0,1617	-1,82201	0,0048	$1,011 \times 10^{-3}$	-6,9027	
0,4852	-0,72319	0,0066	$1,570 \times 10^{-3}$	-6,4566	
0,6458	-0,43727	0,0079	$1,873 \times 10^{-3}$	-6,2801	0,4420
0,9704	-0,03005	0,0105	$2,212 \times 10^{-3}$	-6,1134	



Şekil 5.2.  $\ln k_1$ 'in  $\ln[CA]_0$ ' a karşı değişim grafiği.

### 5.3.3. Katı/Sıvı Oranına Bağlılık

Dönüşüm hızı üzerine , 0,5/100, 1/100, 2/100, 4/100 g/mL lik katı/sıvı oranları ile yapılan deneylere ait sonuçlardan Çizelge 4.4'den yararlanılarak  $1-(1-X)^{1/2}$  değerleri  $t$ 'ye karşı grafik elde edilmiştir. Şekil 4.8 daki doğruların eğiminden her bir katı/sıvı oranı için görünür hız sabitleri  $k$  Çizelge 5.4 te verilmiştir. Reaksiyon hız sabiti  $k_2$  ile katı/sıvı oranı arasında,

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

şeklinde bir ilişkinin olduğu kabul edilerek  $\ln k_2$  değerlerine karşı  $\ln(K/S)$  değerleri grafik edilmiş Şekil 5.3 ve elde edilen doğrunun eğiminden

$$c = -0,64501 \text{ olarak bulunmuştur.}$$

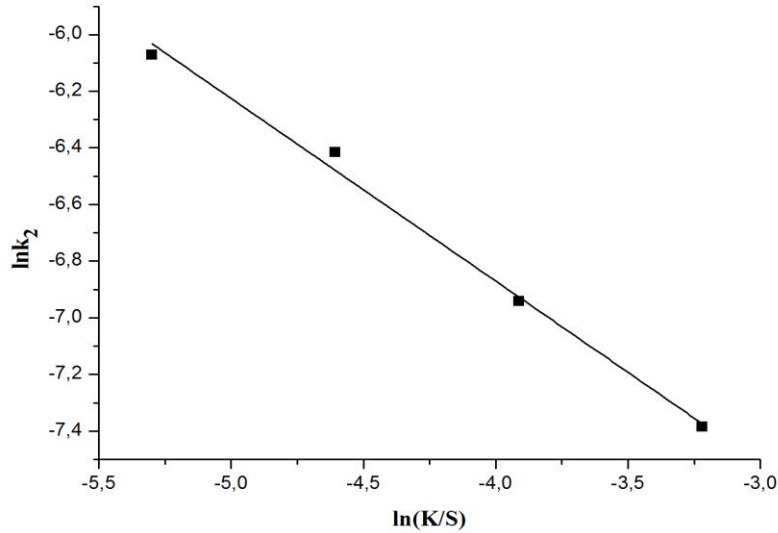
Buna göre,

$$k_2 = k_3(Rp)^{-0,9412}[CA]_0^{0,4420}(K/S)^{-0,6450}$$

şeklinde bir eşitlik elde edilir. Buradaki  $k_3$ ; tane boyutu, asit konsantrasyonu ve katı/sıvı oranından bağımsızdır.

Çizelge 5.4. Değişik Katı/Sıvı Oranları İçin  $k$ ,  $k_2$ ,  $\ln k_2$  ve  $\ln(K/S)$  Değerleri.

K/S	$\ln K/S$	$k$	$k_2 = k/(Rp)^a[CA]_0^b$	$\ln k_2$	$c$
0,005	-5,29832	0,0108	0,002307	-6,0715	
0,01	-4,60517	0,0068	0,001636	-6,4151	
0,02	-3,91202	0,0050	0,000960	-6,9416	-0,6450
0,04	-3,21888	0,0029	0,006196	-7,3863	



Şekil 5.3.  $\ln k_2$ 'in  $\ln(K/S)$ ' a karşı değişim grafiği.

### 5. 3. 4. Karıştırma Hızına Bağımlılık

Dönüşüm hızı değişiminin, 20,9439, 31,4159, 41,8879, 52,3598 radyan/saniye' lik karıştırma hızları ile yapılan deneylere ait sonuçlardan yararlanılarak  $1-(1-X)^{1/2}$  değerleri  $t'$  ye karşı grafik edilmiştir Şekil 4.9' daki doğruların eğiminden herbir karıştırma hızı değeri için görünür hız sabitleri (k) Çizelge 5.5' da hesaplanmıştır. Reaksiyon hız sabiti  $k_3$  ile karıştırma hızları arasında,

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

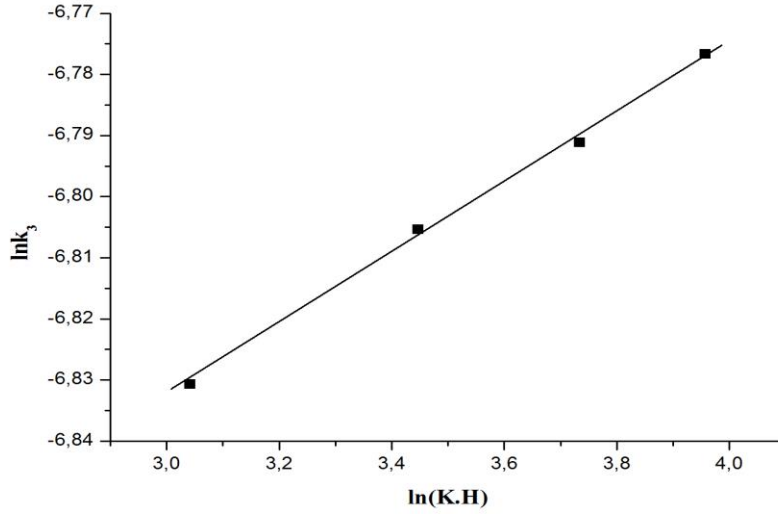
şeklinde bir ilişkinin olduğunu kabul ederek  $\ln k_3$  değerlerine karşı  $\ln(KH)$  değerleri grafik edilmiş Şekil 5.4' de elde edilen doğrunun eğiminden  $d = 0,0582$  olarak bulunmuştur. Buna göre,

$$k_3 = k_4(Rp)^{-0,9412}[CA]_0^{0,4420}(K/S)^{-0,6450}(K.H)^{0,05809}$$

şeklinde bir eşitlik bulunmuştur. Buradaki  $k_4$ ; tane boyutu, asit konsantrasyonu, katı/sıvı oranı ve karıştırma hızından bağımsızdır.

Çizelge 5.5. Değişik karıştırma hızları için k,  $k_3$ ,  $\ln k_3$  ve  $\ln(KH)$  değerleri.

Devir(radyan/saniye)	$\ln KH$	k	$k_3=k/(Rp)^a[CA]^b(K/S)^c$	$\ln k_3$	d
20,9439	3,041847	0,0101	0,00108	-6,8307	
31,4159	3,447314	0,0899	0,00110	-6,8054	
41,8879	3,734997	0,0918	0,00112	-6,7912	0,05809
52,3598	3,958139	0,0107	0,00114	-6,7767	



Şekil 5.4.  $\ln k_3$ 'ün  $\ln(K.H)$ ' a karşı değişim grafiği.

### 5. 3.5. Reaksiyon Sıcaklığına Bağımlılık

Dönüşüm hızı üzerine reaksiyon sıcaklığının etkisi incelenirken 303, 313, 323, 333, 343 K lik sıcaklıkları ile yapılan deneylere ait sonuçlardan yararlanılarak  $1-(1-X)^{2/3}$  değerleri  $t$ 'ye karşı grafik elde edilmiştir (Şekil 4.4)' daki doğruların eğiminden her bir reaksiyon sıcaklığı için görünür hız sabitleri ( $k$ ) (Çizelge 5.6)' da hesaplanmıştır. Reaksiyon hız sabiti  $k_4$  ile reaksiyon sıcaklığı arasındaki değişimi veren Arrhenius denklemi,

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

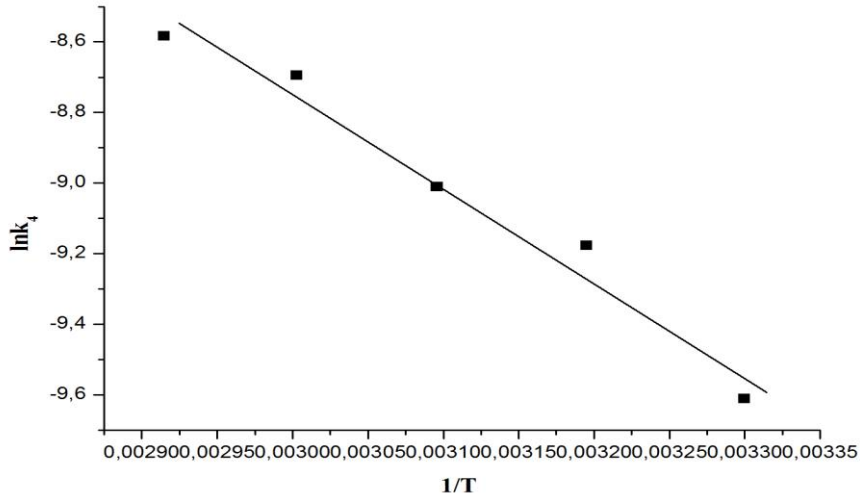
şeklinde bir ilişkinin olduğunu kabul ederek  $\ln k_4$  değerlerine karşı  $1/T$  değerleri grafik edilmiş (Şekil 5.5) ve elde edilen doğrunun eğiminden aktivasyon enerjisi ve Arrhenius sabiti bulunmuştur. Bu sonuçlara göre incelenen parametrelerin etkisini gösteren a, b, c, d, E ve  $k_0$  değerlerinin yerine konulmasıyla, uleksit cevherinin benzoik asit çözeltilerindeki dönüşümü temsil eden hız ifadesi,

$$1 - (1-X)^{1/2} = k_4 (Rp)^{-0,9412} [CA]_0^{0,4420} (K/S)^{-0,6450} (K.H)^{0,05809} e^{-2649,1226/T}$$

şeklinde bir matematiksel model elde edilmiştir.

Çizelge 5.6. Değişik Reaksiyon Sıcaklıkları İçin k, k<sub>4</sub>, lnk<sub>4</sub>, T ve 1/T Değerleri.

T(K)	1/T(K)	k	k <sub>4</sub> =k/(Rp) <sup>a</sup> [CA] <sub>0</sub> <sup>b</sup> (K/S) <sup>c</sup> (K.H) <sup>d</sup>	ln k <sub>4</sub>	-E/R
303	0,00330	0,0068	6,6954.10 <sup>-5</sup>	-9,6115	
313	0,003195	0,0105	1,0337.10 <sup>-5</sup>	-9,1772	
323	0,003096	0,0124	1,2208.10 <sup>-4</sup>	-9,0108	-2649,12
333	0,003003	0,0170	1,6737.10 <sup>-4</sup>	-8,6953	
343	0,002915	0,0190	1,8706.10 <sup>-4</sup>	-8,5840	

Şekil 5.5. lnk<sub>4</sub>'ün 1/T' e karşı değişim grafiği.

Yapılan deneylerde kullanılan parametrelerin ortak olan değerleri; tane boyutu - 60+80 meş, borik asit konsantrasyonu % 6, karıştırma hızı 400 dev/dak., katı/sıvı oranı 1/100 g/mL, reaksiyon sıcaklığı 40 °C olup parametrelerin reaksiyon hızı üzerine etkisini ifade eden eşitliğin,

$$1-(1-x)^{1/2} = kt$$

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

şeklinde ifade edilebileceği düşünülerek parametrelerin etkisini gösteren a,b,c,d ve -E/R değerleri sırasıyla; -1,013 0,4579 -0,650 0,0545 -2649,1226 bulunmuştur.

Bu değerlerin yerine konulmasıyla, uleksit cevherinin borik asit çözeltilerindeki dönüşümünü temsil eden hız ifadesi;

$$1- (1-X)^{1/2} = [2.02(Rp)^{-1,013}[CA]_0^{0,4579}(K/S)^{-0,650}(K.H)^{0,0545}e^{-2649,12/T}].t$$

Şeklinde bir matematiksel model olarak elde edilmiştir.

Bu çalışmada tane boyutu, katı/sıvı oranının azalması, asit konsantrasyonu ve reaksiyon sıcaklığının artmasıyla çözünme hızının arttığı, karıştırma hızının ise çözünme hızına önemli etkide bulunmadığı gözlemlendi. Ortak parametrelerin sabit tutulduğu bütün deneylerde en iyi çözünmenin 40 dakikada 70 °C' lik sıcaklıkta gerçekleştiği bulundu.

### 5.3.6. Kalsinasyon Sıcaklığına Bağımlılık

Kalsinasyon işlemi sırasında uleksit cevheri, dehidrasyon sıcaklığına bağlı olarak hidrate su muhtevasını kaybeder. Kalsinasyon sıcaklığı ile numunedeki kütle kaybı çizelge 4.6' da verilmektedir. Bu grafikten görüldüğü gibi 87 °C civarında mineralin hidrate su muhtevasını kaybetmeye başladığı 161 °C ile 199 °Clik sıcaklıklar arasında hidrate suyun çoğunu kaybettiği ve artan sıcaklıkla beraber ağırlık kaybının yavaş yavaş devam ettiği görülmektedir. TGA diyagramı kütle kaybı ölçümlerinin bulgularını teyid eder. Mineraldeki yapısal değişimler 100 °C' den sonra başladı. Cevherdeki yapısal değişimler TGA diyagramında görüldüğü gibi 160-170 °C civarındaki belirgin bir pik ile tamamen belirginleşmeye başlamıştır.

Orijinal numunenin X-ışınları difraktogramları artan dehidrasyon sıcaklığı ile azalan pikleri gösterir. 170 °C' de yüksek piklerin azaldığı gözlenmiştir. Bu durum mineralde kristalde gözenekli bir yapının oluşmaya başladığı izlenimini vermektedir. Sinterleşme katı maddelerin ısıtılması ile erime sıcaklıklarının altında katı taneciklerinin bir birine yapışması ile oluşan bir mekanizmadır. Bu olay 170 °C dereceye kadar katının yapısının sabit olduğu gözlenmektedir. Sinterleşme olayı bu sıcaklığın üzerinde meydana gelmektedir. Sinterleşme olayı, cevherin yüzey alanını ve gözenekli yapısına etki ederek çözünme işlemini güçleştirmektedir.

Yapılan çözünme işleminin amacı, reaksiyon hızı üzerine kalsine edilmiş numunenin etkisini incelemektir. Şekil 15' te 40 °C de yapılan çözünme işlemine ait grafik görülmektedir. 170 °C' ye kadar artan kalsinasyon sıcaklığı ile çözünme hızının arttığı görülmektedir. Bu sıcaklığın üzerindeki sıcaklıklarda artan kalsinasyon sıcaklığı ile çözünme hızının azaldığı görülmektedir. 300 °C ve üzerindeki sıcaklıklardaki çözünme hızının, orjinalinden daha az olduğu görülmektedir. Bu durum, sinterleşmenin

olması ile gözeneklerin kapanması çözünme hızının azalmasına etki eder şeklinde açıklanabilir. Orijinal numunede gözenek sayısı ısıtılmış numuneye oranla azdır. Isıtılmayla beraber gözenek sayısında artma gözlenmeye başlar. 170 °C civarlarına kadar çözünme hızının artması gözenek sayısının arttığını göstermektedir. Bu sıcaklığın üzerine çıkıldığında sinterleşme denilen gözenek yapısında büzülmelerin oluşması ile beraber, asidin cevherin içine nüfus etmesinin güçleşmesiyle çözünme hızının azalmasına neden olmaktadır.

Kinetik analizler, heterojen akışkan katı reaksiyon modelleri (Levenspiel, 1972) düşüncesinden hareketle yapıldı. Prosesin bu modellerden hangilerine uyup uymadığı ile ilgili yapılan çalışmalar, modeller denendi ve denemeler sonucu prosesin kimyasal reaksiyon kontrolü  $[1-(1-X)^{1/2}]$  modeline uyduğu görülmüştür.

### 5.3.7. Optimizasyon Çalışmaları ve Elde Edilen Bulgular

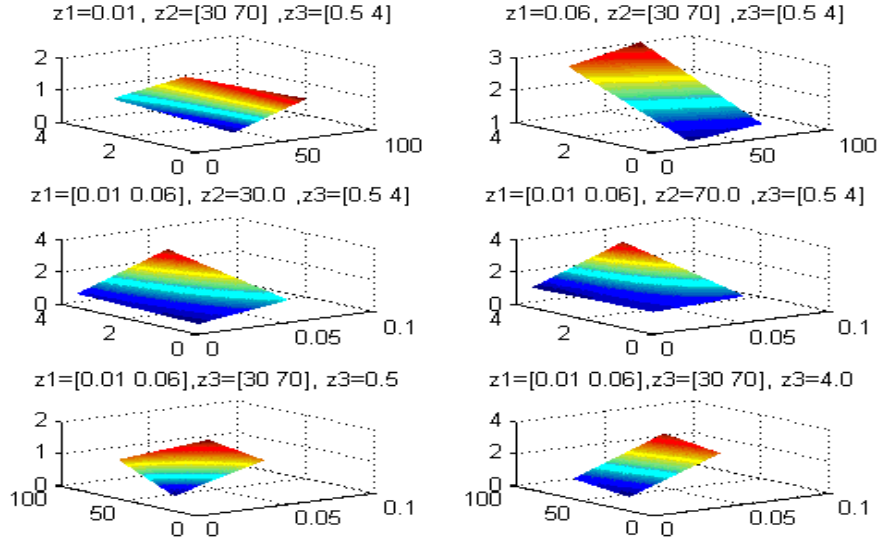
Birçok alanda proseslerin optimum gerçekleşme şeklinin bulunması, büyük önem taşımaktadır. Birçok değişkene bağlı olarak gerçekleşen kimyasal proseslerin optimum gerçekleşme şartlarının tespit edilerek prosesin matematiksel modelinin oluşturulması, bu prosesin otomatik olarak kontrol edilebilmesine imkan vermektedir. Bu çalışmada kimyasal prosesin gerçekleştirilmesi sırasında reaksiyon süresi 40 dakika, karıştırma hızı 400 devir/dakika, tanecik boyutu ise 0,29 mm olarak sabit tutulmuştur. Full factorial desing yöntemiyle ölçüsüz koordinat sisteminde

$$Y_x = 0,5743875 + 0,1007375X_1 + 0,2264375X_2 - 0,169363X_3 - 0,049863X_1X_2 - 0,028063X_1X_3 - 0,018713X_2X_3 + 0,0706375 X_1X_2X_3 \text{ modeli oluşturulmuştur.}$$

Natural koordinat sisteminde oluşturulan model ise ;

$$Y_z = -0,51804 + 19,541Z_1 + 0,02237Z_2 + 0,09368Z_3 - 0,281365Z_1Z_2 - 4,677869Z_1Z_3 - 0,00336Z_2Z_3 + 0,080729Z_1Z_2Z_3 \text{ şeklinde olmuştur.}$$

Her iki model sonucu elde edilen ürün miktarı deneysel sonuçlarla uygunluk göstermektedir. Bu da oluşturulan matematiksel modelin gerçekliğini kanıtlamaktadır. Bu matematiksel model kullanılarak proses istenen şekilde kontrol altına alınabilir.



Şekil 5.6. Farklı açılardan grafiklerin değerlendirilmesi.

## 6. KAYNAKLAR

- Abali, Y., Bayca, S.U., Mistincik, E., 2011. Leaching kinetics of ulexite in oxalic acid. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, **47**: 139-148.
- Alkan, M., Doğan, M., 2004. Dissolution kinetics of colemanite in oxalic acid solution. *Chem. Eng. Process*, **43**: 867-72
- 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., Kocakerim, M.M., Çolak, S., 1985. Dissolution kinetics of colemanite in water saturated by CO<sub>2</sub>. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **35A**: 382-386.
- 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**: 255-265.
- Anonim 2014a. <http://www.etimaden.gov.tr/bor-elementi-73s.htm>. Erişim tarihi: 12.05.2014
- Anonim 2014b. <http://www.boren.gov.tr/tr/bor/bor-elementi>. Erişim tarihi: 17.05.2014.
- Anonim 2014c. <http://www.etiholding.gov.tr>. Erişim tarihi: 17.05.2014.
- Anonim 2014d. <http://bor.balikesir.edu.tr/bor.html>. Erişim tarihi: 20.06.2014.
- Anonim 2014e. <http://www.etimaden.gov.tr/bor-193s.html>. Erişim tarihi: 13.07.2015
- Anonim 2014 f. <http://tr.wikipedia.org/wiki/Bor>. Erişim tarihi: 22.08.2015.
- Anonim 2014f. <http://www.etimaden.gov.tr/bor-turkiye-tarihcesi-74s.htm>. Erişim tarihi: 22.09.2015.
- Anonim 2014g. <http://www.notdenizi.com/borun-bilesikleri-20193>. Erişim tarihi: 27.09.2015.
- Anonim 2014h. *Dünyada ve Türkiye' de Metal ve Mineral Kaynaklarının Potansiyeli, Ticareti Beklenen Gelişmeler*. Maden Teknik Arama Genel Müdürlüğü, Şubat, Ankara. Erişim tarihi: 27.09.2015.
- Bayca, S. U., Kocan, F., Abali, Y., 2014. Investigation of leaching kinetics of ulexite waste in oxalic acid solutions. *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly*. **28**(3): 273-280

- Ciftci, H., 2012. Modelling and kinetic analysis of boric acid extraction from ulexite in citric acid solutions. *Canadian Metallurgical Quarterly*, **51**(1): 1-10
- Demirkiran, N., Bayrakci, N., Asin, C., 2014. Dissolution of thermally dehydrated ulexite in ammonium acetate solutions. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. **23**(6): 1797-1803.
- Dogan, T. H., Yartasi, A., 2014. Optimization of dissolution of ulexite in phosphate acid solutions. *Journal of The Chemical Society of Pakistan*, **36**(4): 601-605
- Erdoğan, Y., Zeybek, A., Şahin, A., Demirbaş, A., 1999. Dehydration kinetics of howlite, ulexite and tunellite using thermogravimetric data. *Thermochim. Acta*. **326**: 99-103.
- Gülensoy, H., Kocakerim, M.M., 1977. Solubility of ulexite mineral in CO<sub>2</sub> contain water. *Bull. Min Res. Explor. Ins. Turk.*, **89**: 36-41.
- Gülensoy, H., Kocakerim, M.M., 1978. Solubility of ulexite mineral in CO<sub>2</sub> contain water and geological formation of this mineral. *Bull. Min Res. Explor. Ins. Turk*, **90**: 19.
- Gür, A., 2006. Dissolution kinetics of calcined ulexite in ammonium chloride solutions at high solid –to-liquid ratios. *Acta phys. Chim. Sin*, **22**: 1287-2006.
- Gür, A., 2015. Investigation of kinetics and mechanism of priceite leaching in sulphuric acid solutions *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, **51**: 719-730.
- Gür, A., Yıldız, A., Ceylan, H., 2006. Dissolution kinetics of calcined ulexite in ammonium chloride solutions. *Asian Journal of Chem*. **18**: 2032-2054.
- Imamutdinova, V.M., 1967a. Rate of solution of natural borates in mineral acid solutions. *Zhurnal Prikladnoi Khimii*, **40**(11): 2596-2598.
- Imamutdinova, V.M., 1967b. Rate of solution of natural borates in H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> solutions. *Zhurnal Prikladnoi Khimii*, **40**(11): 2596-2598.
- Imamutdinova, V.M., Vladykina, A.N., 1969. Rate of solution of natural borates in perchloric acid solutions. *Zhurnal Prikladnoi Khimii*, **42**(5): 1172-75.
- Kavci, E., Calban, T., Colak, S., Kuslu, S., 2014. Leaching kinetics of ulexite in sodium hydrogen sulphate solutions. *Journal of Industrial and Engineering*, **23**(1): 1121-1132

- Kocakerim, M.M., Çolak, S., Davies, T., Alkan, M., 1993. Dissolution kinetics of ulexite in CO<sub>2</sub> saturated water. *Canadian Metallurgical Quarterly*, **32**(4): 393-396.
- Kononova, G.N., Nozhko, E.E., 1981. Nature of oxalic acid dissolution of magnesium borates. *Zhurnal Prikladnoi Khimii*, **54**(2): 397-399.
- Kunkul, A., Demirkiran, N., Baysar, A., 2003. Dissolution kinetics of in ammonium sulfate solutions. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **42**(5): 982-986.
- Kuskay, B., Bulutcu, A. N., 2011. Design parameters of boric acid production process from colemanite ore in the presence of propionic acid. *Chemical Engineering and Processing*, **50**(4): 377-383.
- Küçük, Ö., Kocakerim, M.M., Yartaşı, A., Çopur, 2002. Dissolution of kestelek's colemanite containing clay in water saturated with sulphur dioxide, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **41**: 2853-2857.
- Küçük, Ö., Kocakerim, M.M., Yartaşı, A., Çopur, 2005. Optimization of dissolution of ulexite in (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution. *Canadian Metallurgical Quarterly*, **44**(1): 53-58.
- Künkül, A., Yapıcı, S., Kocakerim, M.M., Çopur, M., 1997. Dissolution kinetics of ulexite in ammonia solution saturated with CO<sub>2</sub>. *Hydrometallurgy*, **44**: 135-145.
- Mergen, A., Demirhan, M.H., 2009. Dissolution kinetics of probertite in boric acid solution. *International Journal of Mineral Processing*, **90**: 16-20.
- Morales, G.V., Capretto, M. E., Fuentes, L. M., Quiroga, O. D., 2000. Dissolution kinetics of hydroboracite in water saturated with carbon dioxide. *Hidrometallurgy*, **58**(2): 127-133.
- Okur, H., Eymir, Ç., 2004. Dehydration of ulexite by microwave heating. *Thermochimica Acta*, **428**: 125-129.
- 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.
- Tekin, G., 2004. Kalsine uleksitin amonyum klorür çözeltilerindeki çözünürleştirme kinetiği. *BAÜ Fen Bil. Enst. Dergisi*, **6**: 1.
- 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.

- Tunç, M., Kocakerim, M.M., Yartaşı, A.A., 2001. Dissolution kinetics of calcium borates in  $H_3PO_4$  solution. *Zhurnal Prikladnoi Khimii*, **40**(12): 2659-2663.
- Tunç, M., 2008. Dissolution kinetics of ulexite in phosphoric acid. *Asian Journal of Chemistry*, **20**: 3161-3170.
- Tunç, M., Mermerci, N., Yeşilyurt, M., Kocakerim, M.M., Çolak, S., 2006. Dissolution kinetics of borax in acetic acid solutions. *III. International Boron Symposium*. 2-4 November, Ankara.
- Tunç, M., Yapıcı, S., Kocakerim, M.M., Yapıcı, S., 1999. Dissolution mechanism of ulexite in  $H_2SO_4$  solution. *Hydrometallurgy*, **51**: 359-370.
- Tunç, M., Erşahan, H., Yapıcı, S., Çolak, S., 1997. Dehydration kinetics of ulexite from thermogravimetric data. *J. Therm. Anal*, **48**: 403-411.
- Yartaşı, A., Özmetin, C., Kocakerim, M.M., Demirhan, M.H., 1998. Kinetics and mechanism of leaching colemanite in boric acid solution. *Chim. Acta. Turc*, **26**: 7-13.
- Zdanovskii, A.B., Biktagirova, L.G., 1967. Mechanish of decomposition of calcium borates in  $H_3PO_4$  solutions. *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.

**ÖZGEÇMİŞ**

Mehmet Harbi ÇALIMLI Van'ın Gevaş ilçesine bağlı Dilmetaş köyünde doğdu. İlk öğrenimini köyünde, orta okul ve lise öğrenimini ise Van'da tamamladı. Yüzüncü Yıl Üniversitesi Eğitim Fakültesi Kimya Öğretmenliği Bölümü'nden 2001 yılında mezun oldu. 2006 yılında ise Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümünde yüksek lisansını tamamladı. Şubat 2002 yılından beri öğretmenlik yapmaktadır. Evli ve iki çocuk babasıdır.