



**SULU ORGANİK FAZ KULLANIMI İLE KOLEMANİTTEN
BORİK ASİT ÜRETİMİ VERİMİNİN İYİLEŞTİRİLMESİ**

Hilal Seda DEMİREL

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

MART 2016

Hilâl Seda Demirel tarafından hazırlanan “SULU ORGANİK FAZ KULLANIMI İLE KOLEMANİTTEN BORİK ASİT ÜRETİMİ VERİMİNİN İYİLEŞTİRİLMESİ” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından OY BİRLİĞİ ile Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Prof. Dr. Bekir Zühtü Uysal

Kimya Mühendisliği, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

Başkan : Prof. Dr. H. Canan Cabbar

Kimya Mühendisliği, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

Üye : Prof. Dr. Emine BAYRAKTAR

Kimya Mühendisliği, Ankara Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

Tez Savunma Tarihi: 01/03/2016

Jüri tarafından kabul edilen bu tezin Yüksek Lisans Tezi olması için gerekli şartları yerine getirdiğini onaylıyorum.

.....

Prof. Dr. Metin GÜRÜ

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ETİK BEYAN

Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
 - Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
 - Tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
 - Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
 - Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,
- bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Hilal Seda DEMİREL

01.03.2016

SULU ORGANİK FAZ KULLANIMI İLE KOLEMANİTTEN BORİK ASİT ÜRETİMİ VERİMİNİN İYİLEŞTİRİLMESİ

(Yüksek Lisans Tezi)

Hilal Seda DEMİREL

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Mart 2016

ÖZET

Ülkemizde borik asitin başlıca üretimi, kolemanit madeninin sulu fazda sülfürik asit ile reaksiyonu ile gerçekleştirilmektedir. Mevcut üretim yönteminde düşük konsantrasyonlu sulu ana çözültiden borik asitin kristallenme ile ayrıştırılması gerekmektedir. Bu amaçla kullanılan kristalizatörün fiziksel boyutu, tesisteki diğer ekipmanlara göre maliyeti ve işletmedeki zorlukları çok büyüktür. Bu yöntem alternatif olmak üzere sulu organik faz kullanımı imkânları bu çalışmada araştırılmıştır. Borik asitin değişik organik maddelerdeki çözünürlüğünün incelenmesi sonunda metanol-su karışımlarının kullanılabilmesi sonucuna varılmıştır. Kolemanitin metanol-su karışımlarında çözünmesi, bu ortamda uygun asitle reaksiyona girmesi, reaksiyon sonrası metanolün uçurularak geri kazanılması aşamasında oluşan aşırı doygun çözültiden borik asitin kolayca ayrılabilmesi deneysel olarak incelenmiştir. Reaksiyon aşamasında iki farklı asitin, sülfürik asit ve asetik asitin kullanılması ve bunların etkileri de incelenmiştir. Deneysel çalışmalar sonunda, reaksiyon sıcaklığı olarak 60°C'nin yeterli olduğu, kolemanit için çözücü ve reaksiyon ortamı olarak da kütütlece 1:1 oranında metanol-su karışımının uygun olduğu görülmüştür. Hem sülfürik asit, hem de asetik asit ile saf borik asit üretimi başarıyla yapılabilmektedir. Daha zayıf asit olduğundan dolayı asetik asit gereksinimi sülfürik asite göre daha fazla olmuştur. Çalışmanın ikinci kısmında, deneysel bulguların yardımıyla belirlenen en uygun çalışma koşulları dikkate alınarak endüstriye uyarlanabilecek proses akım şemaları oluşturulmuştur. Tipik bir üretim kapasitesi olan 100 000 ton borik asit/yıl için toplam madde denkliği yapılmış ve her akım için akış hızları ve kompozisyonları hesaplanmıştır. Kullanılması gereken ekipmanlar belirlenmiş ve bunlara ait yaklaşık boyutlandırma yapılmıştır. Daha sonra bunlara göre yaklaşık yatırım maliyetleri ve yıllık toplam giderler hesaplanmıştır. Beklendiği gibi, sülfürik asit ve asetik asit kullanımı sabit sermaye yatırımı çok fazla etkilememiştir ve bu değer yaklaşık 53 Milyon ₺ olarak bulunmuştur. Yıllık toplam giderler ise, sülfürik asit kullanılması durumunda 84,5 Milyon ₺/yıl ve asetik asit kullanılması durumunda 96,5 Milyon ₺/yıl olarak bulunmuştur. Bu sonuçlara göre, borik asit ürün maliyeti sülfürik asit kullanılması durumunda 845 ₺/ton ve asetik asit kullanılması durumunda 965 ₺/ton olarak hesaplanmıştır. Yatırım geri dönüş hızı sülfürik asit kullanılması durumunda %160 ve asetik asit kullanılması durumunda %140 olarak belirlenmiştir. Sabit sermaye yatırımının geri ödeme süresi de her iki durumda yaklaşık 8 ay kadardır. Tüm bu değerlendirmeler, önerilen yöntemin endüstriye uygulanabilir ve ekonomik olduğunu göstermektedir. Ayrıca, prosesten çıkan yan ürünlerin değerlendirilmesi ile kârlılığın çok daha fazla olacağı anlaşılmıştır.

Bilim Kodu : 912.1.079
Anahtar Kelimeler : Borik asit, proses geliştirme
Sayfa Adedi : 106
Danışman : Prof. Dr. Bekir Zühtü UYSAL

IMPROVEMENT OF BORIC ACID PRODUCTION YIELD WITH USING AQUEOUS ORGANIC PHASES

(M. Sc. Thesis)

Hilal Seda DEMİREL

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

March 2016

ABSTRACT

In our country, the main boric acid production is carried out by reacting colemanite mineral in aqueous phase with sulfuric acid. In the current production method, boric acid should be separated from dilute aqueous mother liquor with crystallization. The crystallizer used for this purpose has a very big size, an enormous cost relative to other equipment in the process and difficulty in running the operation. The possibility of using aqueous organic phase was investigated in this research. After a thorough search of boric acid solubility in various organic matters, it was concluded that methanol-water mixtures could be used. Colemanite solubility in methanol-water mixtures, reaction with a suitable acid in this medium and ease in boric acid separation from over saturated solution obtained during methanol recovery stage by its evaporation after the reaction were experimentally investigated. Use of two different acids, i.e. sulfuric acid and acetic acid, in the reaction and their effects were also investigated. At the end of the experimental studies, it was decided that 60°C was sufficient as the reaction temperature and 1:1 methanol-water mixture by weight was suitable as solvent for colemanite and as the reaction medium. Pure boric acid could be obtained successfully with both sulfuric acid and acetic acid. Since acetic acid is weaker, its requirement in the reaction was more than sulfuric acid. In the second part of the study, considering the most suitable operating conditions found in the experiments, process flow sheets applicable in industry were developed. Overall mass balance was made, and all the streams' flow rates and compositions were calculated for a typical production capacity of 100 000 tons boric acid/year. Required equipments were specified and their approximate sizes were determined. Then, preliminary estimates were made for fixed capital investment and total annual cost. As it was expected, use of sulfuric acid or acetic acid did not affect the fixed capital investment too much and this value was calculated as c. 53 Million ₺. Total annual costs were calculated as 84,5 Million ₺/year for using sulfuric acid and 96,5 Million ₺/year for using acetic acid. According to these results, boric acid product cost was calculated as 845 ₺/ton for using sulfuric acid and 965 ₺/ton for using acetic acid. Rate of return on investment was 160% for using sulfuric acid and 140% for using acetic acid. Payback period of fixed capital investment was estimated to be about 8 months for both processes. All these assessments indicated that recommended method was applicable in industry and economical. Furthermore, it could be foreseen that profitability would increase more with additional income from sales of the process by-products.

Science Code : 912.1.079
Key Words : Boric acid, process development
Page Number : 106
Supervisor : Prof. Dr. Bekir Zühtü UYSAL

TEŞEKKÜR

Bu tez kapsamındaki deneysel çalışmalar okulumuz laboratuvarlarında ve Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü Teknoloji Daire Başkanlığı laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir. Başta Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü olmak üzere, Teknoloji Geliştirme Daire Başkanı Sn. Dr. Murat BİLEN'e, Laboratuvar Birim Sorumlusu Sn. Nuray DEMİREL'e ve laboratuvar çalışanları Sn.İbrahim POLAT, Sn. Saliha SEÇİM, Sn.Hatice AYSAL, Sn. Tuba YILDIRIM, Sn. Ayşegül AL, Sn. Tacettin AKBUNAR, Sn. Özgür EMRE, Sn. Murat AKDENİZ'e; fikir ve görüşleri ile tezin olgunlaşmasının yanı sıra manevi desteğini de esirgemeyen okulumuz değerli hocalarından başta danışmanım, tezimin her aşamasında beni yönlendiren, bilgi birikimini benimle paylaşan Prof. Dr. Bekir Zühtü UYSAL olmak üzere, Prof. Dr. Özkan Murat DOĞAN ve Araş. Gör. Duygu UYSAL'a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca tez sürecimizi beraber geçirdiğimiz, desteğini ve güleryüzünü esirgemeyen sevgili arkadaşım Merve GÖRDESEL'e ve tüm eğitim hayatım boyunca karşılaştığım her zorlukta koşulsuz yanımda olan, destekleri ile güçlendiğim, bugünümün mimarları canım annem Nuray DEMİREL, canım babam Ergin Uğur DEMİREL ve biricik kardeşim Nur Tuba DEMİREL'e sonsuz saygı ve sevgilerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER.....	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	x
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xii
RESİMLERİN LİSTESİ.....	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xiv
1. GİRİŞ.....	1
2. BOR MADENİ.....	3
2.1. Dünyada Bor.....	5
2.2. Türkiye’de Bor.....	8
3. KAYNAK ARAŞTIRMASI.....	11
3.1. Kolemanit.....	11
3.2. Borik Asit.....	14
3.3. Kolemanitten Borik Asit Eldesi.....	19
3.4. Kalsiyum Sülfat.....	25
3.5. Kalsiyum Asetat.....	25
3.6. Kaynak Araştırması Değerlendirilmesi.....	26
4. MATERYAL VE METOD.....	29
4.1. Yaklaşım.....	29
4.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	30
4.2.1. Deneylerde kullanılan kimyasal maddeler.....	30
4.2.2. Analizlerde kullanılan kimyasal maddeler.....	32

	Sayfa
4.3. Kullanılan Cihaz ve Malzemeler.....	33
4.4. Analiz Yöntemleri.....	34
5. DENEYSEL ÇALIŞMA.....	35
5.1. Deneysel Çalışma İçin Uygun Koşul ve Parametrelerin Belirlenmesi	35
5.1.1. Metanol-Su karışımları içinde borik asit çözünürlüğü.....	35
5.1.2. Metanolün geri kazanım çalışmaları	36
5.1.3. Borik asit üretimi için ön deneyler.....	37
6. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA.....	41
6.1. Çalışma Koşulları İle İlgili Bulgular.....	41
6.1.1. Çözünürlük değerlendirmesi.....	41
6.1.2. Metanol geri kazanımı değerlendirilmesi	44
6.1.3. Borik asit üretimi ön deneylerin değerlendirmesi.....	47
6.1.4. Bulguların genel değerlendirilmesi.....	55
6.2. Endüstriyel Proses Akım Şeması Oluşturulması	59
6.2.1. Sülfürik asit kullanılan proses.....	60
6.2.2. Asetik asit kullanılan proses	69
6.3. Ekonomik Değerlendirme.....	78
6.3.1. Kârlılık analizi ve geri ödeme süresi	78
6.3.2. Önerilen proseslerin birbiri ile ve konvansiyonel proses ile..... karşılaştırılması	79
7. SONUÇ VE ÖNERİLER	81
7.1. Borik Asit Üretimi	81
7.1.1. Çözücü koşullarının belirlenmesi	81
7.1.2. Sülfürik asit kullanımı.....	82
7.1.3. Asetik asit kullanımı	82
7.2. Maliyet ve Ekonomi.....	83

	Sayfa
KAYNAKLAR	85
EKLER.....	89
EK-1. Tinkalden borik asit üretimi akım şeması	90
EK-2. Borik asit numunesinde yapılan analizler	91
EK-3. Borik asitin teorik ve deneysel çözünürlük değerleri.....	96
EK-4. XRD analiz sonuçları	97
ÖZGEÇMİŞ	105



ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Ticari değeri olan önemli bor mineralleri	4
Çizelge 2.2. Dünya bor rezervleri (2013).....	5
Çizelge 2.3. Dünya bor üretim kapasiteleri ve fiili bor üretimi (2014)	6
Çizelge 2.4. Yıllara göre dünya bor ürünleri tüketimi	7
Çizelge 2.5. Dünya bor tüketiminin sektörel dağılımı	7
Çizelge 2.6. Bor kimyasalları ve eşdeğeri ürün kurulu kapasiteleri	8
Çizelge 2.7. Eti madenin yurtiçi bor satışları (2014).....	10
Çizelge 3.1. Mineral bazında rezerv miktarları (2015).....	11
Çizelge 3.2. Kolemanitin kimyasal içeriği	12
Çizelge 3.3. Kolemanitin sudaki çözünürlüğü	13
Çizelge 3.4. Borik asit kimyasal içeriği	15
Çizelge 3.5. Borik asitin 100 g sudaki çözünürlüğü	15
Çizelge 3.6. Bazı borik asit üretim reaksiyonları.....	16
Çizelge 3.7. Kalsiyum asetat monohidratın 100 g sudaki çözünürlüğü.....	21
Çizelge 3.8. Kalsiyum sülfat dihidratın sudaki çözünürlüğü	24
Çizelge 3.9. Borik asitin bazı organik bileşiklerdeki çözünürlüğü.....	27
Çizelge 4.1. Kullanılan borik asitin kimyasal bileşimi	30
Çizelge 4.2. Kullanılan borik asit elek analizi	30
Çizelge 4.3. Kullanılan kolemanit kimyasal bileşimi	31
Çizelge 6.1. Damıtma sonunda çökmesi beklenen teorik borik asit değerleri.....	45
Çizelge 6.2. Deneysel olarak damıtma sonrası elde edilen borik asit ve metanol miktarı.....	46
Çizelge 6.3. Sülfürik asit ile gerçekleştirilen reaksiyonlar.....	48
Çizelge 6.4. Asetik asit ile gerçekleştirilen reaksiyonlar	50

Çizelge	Sayfa
Çizelge 6.5. Sülfürik asit kullanılan tesis ana ekipmanları, boyut ve satın alınma maliyetleri	64
Çizelge 6.6. Sülfürik asit kullanılan tesiste yardımcı maddelerin yaklaşık gereksinim ve maliyetleri	65
Çizelge 6.7. Sülfürik asit kullanılan tesisin sabit sermaye yatırımı hesabı(2016)	66
Çizelge 6.8. Sülfürik asit kullanılan tesis için hammadde fiyat ve gereksinimleri	67
Çizelge 6.9. Sülfürik asit kullanılan tesis için toplam ürün maliyeti değerlendirmesi...	68
Çizelge 6.10. Asetik asit kullanılan tesis ana ekipmanları, boyut ve satın alınma maliyetleri	74
Çizelge 6.11. Asetik asit kullanılan tesiste yardımcı maddelerin yaklaşık gereksinim ve maliyetleri.....	75
Çizelge 6.12. Asetik asit kullanılan tesisin sabit sermaye yatırımı hesabı (2016).....	76
Çizelge 6.13. Asetik asit kullanılan ptoses için hammadde fiyat ve gereksinimleri	77
Çizelge 6.14. Asetik asit kullanılan tesis için toplam ürün maliyeti değerlendirmesi	77
Çizelge 6.15. Kâr hesabı ve yatırımın geri dönüş hızı	78

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Bor kimyasalları ve eşdeğeri ürün üretimi ve tüketim alanları.....	9
Şekil 3.1. Kolemanitin sülfürik asit ile reaksiyonuna asit miktarının etkisi	13
Şekil 3.2. Kolemanitin sülfürik asit çözeltisi içinde çözünmesi sırasında kalsiyum iyonları değişimi(karıştırma hızı 200 rpm, başlangıç konsantrasyonları $[B_2O_3]_0=0,777$ mol/L ve $[SO^{2-}]_0=0,623$ mol/L	14
Şekil 3.3. Borik asit fabrikası akım şeması.....	23
Şekil 4.1. Akım şemasının temel unsurları	29
Şekil 5.1. Yürütülen deneyler serisi	37
Şekil 6.1. Farklı sıcaklıklarda kütlece %100 metanol- %50 metanol ve %100 suda borik asit çözünürlüğü, g/100 g çözücü	41
Şekil 6.2. Farklı sıcaklıklarda kütlece farklı oranlardaki çözeltilerde borik asitin çözünürlüğü, g/100 g çözücü	42
Şekil 6.3. Farklı kütle oranlarında sıcaklığa göre borik asit çözünürlük değerleri, gr/gr çözücü	43
Şekil 6.4. Farklı sıcaklıklarda farklı mol oranlarına göre borik asitin molce çözünürlük değerleri, mol/mol çözücü	43
Şekil 6.5. Sülfürik asit için geliştirilmiş akım şeması.....	57
Şekil 6.6. Asetik asit için geliştirilmiş akım şeması	58
Şekil 6.7. Sülfürik asit kullanılan endüstriyel proses akım şeması (100 birim borik asit üretimi için)	60
Şekil 6.8. Sülfürik asit kullanılan endüstriyel proses akım şeması (100 000 ton/yıl borik asit üretimi için).....	62
Şekil 6.9. Asetik asit kullanılan endüstriyel proses akım şeması (100 000 birim borik asit üretimi için).....	70
Şekil 6.10. Asetik asit kullanılan endüstriyel proses akım şeması (100 000 ton/yıl borik asit üretimi için).....	72

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 5.1. Çözünürlük deney düzeneği.....	35
Resim 5.2. Adi damıtma deney düzeneği.....	36
Resim 5.3. Reaksiyon deney düzeneği.....	39
Resim 5.4. Vakumlu filtrasyon düzeneği.....	40



SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler

Açıklamalar

m^3	Metreküp
cm^3	Santimetreküp
g	Gram
\$	Dolar
₺	Türk lirası
°C	Santigrat derece
%	Yüzde
T	Sıcaklık
atm	Atmosfer

Kısaltmalar

Açıklamalar

ABD	Amerika Birleşik Devletleri
AAS	Atomic Absorption Spectroscopy
B.A.	Borik asit
dak	Dakika
H₃BO₃	Borik asit
H₂SO₄	Sülfürik asit
ICP-OES	Inductively Coupled Plasma-Optic Emission Spectroscopy
Kals.aset.	Kalsiyum asetat
MeOH	Metanol
NaBH₄	Sodyum bor hidrür
rpm	rate per minute
XRD	X-Ray Diffraction

1. GİRİŞ

Türkiye’de başlıca borik asit üretimi, rezerv açısından en çok bulunan bor minerallerinden biri olan kolemanitin sülfürik asit ile reaksiyonu sonucu gerçekleştirilir. Borik asit başta cam ürünleri, tarım, temizlik ürünleri, seramik, metalürji ve nükleer uygulamalar olmak üzere birçok alanda kullanılmaktadır. İhracatın artması ve genişleyen bor ürünleri pazarının ihtiyaçlarını karşılayabilmek ve hem düşük maliyette hem de istenilen kalite ve özellikte ürün elde edebilmek amacıyla borik asit üretim prosesi ile ilgili modernizasyon çalışmaları günümüzde de devam etmektedir.

Borik asit aynı zamanda günümüzde birçok çalışmaya konu olan ve yenilenebilir temiz enerji kaynağı olarak görülen Hidrojenin taşıyıcısı olan Sodyum Bor Hidrür (NaBH_4)’ün ham maddesi olarak da kullanılabilir. Kütlece %10,4 H_2 depolama kapasitesine sahip olan NaBH_4 ’ten H_2 üretimi katalitik hidroliz reaksiyonu ile kontrol edilebilir [1]. Önemli avantajlarından biri de H_2 üretiminde oluşan yan ürün olan Sodyum Metaborat (NaBO_2) in borik asite geri dönüşümünün mümkün olmasıdır [2].

Bu araştırma iki ana bölümden oluşmaktadır. Birincisi, kolemanitten H_2SO_4 ile borik asit üretimi ile ilgili yöntemin iyileştirilmesini kapsamaktadır. Üretimde çözücü olarak yalnızca su kullanmak yerine, borik asitin metanol içerisindeki çözünürlüğünün suya kıyasla daha yüksek olmasından yola çıkılarak metanol-su karışımı kullanım imkânı araştırılmıştır. Yapılan piyasa araştırmaları sonucunda tesis maliyetini etkileyen ekipmanların en başında kristalizatör gelmektedir. Dolayısıyla metanol ile çözünürlüğü artırmak, kristalizatörün hem enerji hem de kurulum maliyetini düşürme amacına dayanmaktadır. İkincisi, kuvvetli asit olan sülfürik asit yerine zayıf bir asit olan asetik asit kullanılmasıyla daha çevreci bir proses geliştirilmesini kapsamaktadır. Mevcut üretim tesisi için hem üretim verimini hem de enerji verimliliğini artırıcı yönde ışık tutacak bu çalışmanın düşük maliyette ve istenen kalite ve özellikte ürün elde edilmesine katkıda bulunacağı düşünülmektedir.



2. BOR MADENİ

Bor bileşikleri çok eski zamanlardan beri bilinmekte ve kullanılmaktadır. Bor'un saf elementi ilk kez 1808 yılında Fransız kimyager J. L. Gay-Lussac ve Baron L. J. Thenard ile İngiliz kimyager H. Davy tarafından elde edilmiştir.

Bor, periyodik çizelgede B simgesi ile gösterilen, atom numarası 5, atom ağırlığı 10,82 g/mol olan metalle ametal arası yarı iletken özelliğe sahip bir elementtir. Yer kabuğunun yapısında %0,001 oranında bulunan borun özgül ağırlığı 2,84 g/cm³, ergime noktası 2 300 °C dir. Bor doğada serbest halde bulunmaz. Doğada yaklaşık 230 çeşit bor minerali olduğu bilinmektedir. Bor mineralleri genellikle Na, Ca, Mg gibi bor alkali ve toprak alkali metallerle birleşmiş hidratlı boratlardır. Bileşimlerinde bulunan metallerin oranlarına, ihtiva ettikleri su miktarına ve kristal yapılarına göre isimler alırlar. Bu bileşimleri sayesinde endüstride kullanımına olanak sağlar. Doğada bileşiklerden elde edilen bor ise; kristal halde parlak siyah renkli ve sert, amorf halde tatsız kokusuz toz halde olmak üzere iki farklı şekilde olabilir [3].

Bor madenlerinin değeri genellikle içindeki B₂O₃ (Bor Oksit) ile ölçülmekte, yüksek oranda B₂O₃ bileşiğine sahip olanlar daha değerli kabul edilmektedir. Bor madenlerinin yeryüzünde mineral tuzları şeklinde; yani çok basit bir yapıda bulunmaktadır. Çizelge 2.1' de verilmiş olan bu mineraller çıkarıldıktan sonra kırma, eleme, yıkama ve öğütme işlemleri gibi basit bir takım işlerden sonra ilgili sanayilerin kullanımına hazır hale gelebilmektedir.

Yüksek tenordaki bor cevherleri çok kolay ve ekonomik olarak çıkarılmakta ve işlenmektedir, öyle ki atık barajlarındaki mevcut sulu atıkların B₂O₃ tenörü bile Bor'un lokomotif konumundaki ülkelerin işlettikleri cevher ve göl sularındaki B₂O₃ tenöründen çok daha yüksektir. Bu nedenle, Bor cevherleri ülkemiz açısından daha verimli değerlendirilmesi gereken önemli bir potansiyeldir.

Bor madenleri, 2172 Sayılı Kanunla Devlet eliyle işletilecek madenler kapsamına alınmış olup 2840 Sayılı Kanun ve 3213 Sayılı Maden Kanununa ek ve değişiklik getiren 5177 Sayılı Kanunun 49.maddesine istinaden Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü tarafından işletilmekte, üretilmekte ve pazarlanmaktadır [4].

Çizelge 2.1. Ticari değeri olan önemli bor mineralleri [3]

TİP	MİNERAL	KİMYASAL FORMÜL	B ₂ O ₃ (%)	H ₂ O (%)	BULUNDUĞU YERLER
Hidrojen Boratlar	Sasolit	H ₃ BO ₃	56,3	43,7	İtalya
Sodyum Boratlar	Tinkal	Na ₂ B ₄ O ₇ .10H ₂ O	36,5	47,2	Kırka, ABD ve Arjantin
	Kernit	Na ₂ B ₄ O ₇ .4H ₂ O	51,1	26,4	ABD ve Arjantin
	Tinkalkonit	Na ₂ B ₄ O ₇ .5H ₂ O	47,8	33,5	Kırka, ABD ve Arjantin
Kalsiyum Boratlar	Kolemanit	Ca ₂ B ₆ O ₁₁ .5H ₂ O	50,8	21,9	Emet, Bigadiç, ABD, Meksika
	Pandermit	Ca ₄ B ₁₀ O ₁₉ .7H ₂ O	49,8	19,7	Bigadiç ve Kırka
Sodyum- Kalsiyum Boratlar	Üleksit	NaCaB ₅ O ₉ .8H ₂ O	43,0	35,6	Bigadiç ve ABD
	Probertit	NaCaB ₅ O ₉ .5H ₂ O	49,6	25,6	ABD
Kalsiyum Borosilikatlar	Datolit	Ca ₂ B ₂ O ₅ .Si ₂ O ₅ .H ₂ O	21,8	5,6	Doğu Rusya ve Kazakistan
Magnezyum Boratlar	Hidroborasit	CaMgB ₆ O ₁₁ .6H ₂ O	50,5	49,5	Kazakistan
	Borasit	Mg ₃ B ₇ O ₁₃ Cl	62,2	-	Emet, Kırka, Bigadiç

2.1. Dünyada Bor

Dünyadaki önemli bor yatakları Türkiye, Rusya, ABD ve Güney Amerika olup ticari bor rezervleri 4 bölgede yoğunlaşmıştır. Bunlar; ABD Kaliforniya Eyaletinin güneyinde yer alan “Mojave Çölü”, Güney Amerika’da yer alan “And Kemerı”, Türkiye’nin de yer aldığı “Güney-Orta Asya Orojenik Kemerı” ve Doğu Rusya’dır. Dünyada bor rezervleri çok fazla bir yayılım göstermeyip belirli ülkelerde bulunmaktadır. Toplam bor rezervi sıralamasında Türkiye %72,8’lik pay ile ilk sıradadır.

Türkiye dışında diğer önemli bor rezervlerinin de bulunduğu bor yataklarının rezerv dağılımı içerdikleri B_2O_3 miktarları göz önünde bulundurularak farklı kaynaklardan alınan bilgilere göre Çizelge 2.2’de verilmiştir.

Çizelge 2.2. Dünya bor rezervleri (2014) [5]

ÜLKELER	TOPLAM REZERV (Bin Ton B_2O_3)	DAĞILIM (%)
Türkiye	953 300	72,8
Rusya	100 000	7,6
ABD	80 000	6,1
Çin	47 000	3,6
Şili	41 000	3,1
Sırbistan	24 000	1,8
Peru	22 000	1,7
Bolivya	19 000	1,5
Kazakistan	15 000	1,1
Arjantin	9 000	0,7
Toplam	1 310 300	100

Dünya bor üretim kapasitesinin 2014 yılında 5,6 milyon ton (2,6 milyon ton B_2O_3) olduğu tahmin edilmektedir. Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü (Türkiye) ve Rio Tinto (ABD), dünyanın en önemli bor üreticileridir. Bu iki kuruluş dünya bor üretiminin yaklaşık %72’sini gerçekleştirmiştir. Ancak yıllar itibariyle kapasitelerini artıran Rusya, Çin, Şili gibi ülkeler de bor pazarındaki payını artırmıştır. 2000 yılında Türkiye’nin pazardaki yeri %31,

ABD'nin %33 ve diğerlerinin %36 iken; 2005 yılında %36'lık oranla liderliği yakalayan Türkiye o tarihten bu yana pazardaki payını giderek artırmış ve %47'ye ulaşmıştır [4]. Dünyadaki bor üretiminin kurulu kapasitelerinin ülkelere göre dağılımı ise Çizelge 2.3'te verilmiştir.

Çizelge 2.3. Dünya bor üretim kapasiteleri ve fiili bor üretimi (2014) [5]

Ülkeler	Kurulu Kapasite (Bin Ton B ₂ O ₃)	B ₂ O ₃ Bazında Fiili Bor Üretimi, %
Avrupa (Türkiye)	1 086	47,2
Kuzey Amerika (ABD)	645	26,2
Güney Amerika (Arjantin, Şili, Peru, Bolivya)	396	13,4
Asya (Rusya, Çin, Hindistan)	460	13,2
Dünya Toplamı	2 587	100

Dünya bor ürünleri tüketimi, 2000 yılından bu yana yaklaşık %40 artarak, 4,3 milyon ton değerine ulaşmıştır. Çizelge 2.4'te dünya bor ürünleri tüketiminin 2000-2014 yılları arası değişimi verilmiştir. Bor ürünlerinin sektörel dağılımı ise Çizelge 2.5'te verilmiştir.

Çizelge 2.4. Yıllara göre dünya bor ürünleri tüketimi [5]

Yıllar	2000	2005	2010	2014
Bor Ürünü, Milyon Ton	3,1	3,3	4,0	4,3

Çizelge 2.5. Dünya bor tüketiminin sektörel dağılımı [3]

Kullanım Alanı	Miktar (Bin Ton B ₂ O ₃)	%Pay
Yalıtım tipi cam elyaf	440	24,4
Tekstil tipi cam elyaf	370	20,6
Borosilikat camlar	165	9,2
Emaye-sır	350	19,4
Tarım	120	6,7
Deterjan	95	5,3
Diğer alanlar	260	14,4
Toplam	1 800	100

Sonuç olarak, dünya toplam bor rezervi sıralamasında Türkiye yaklaşık %73'lük pay ile ilk sıradadır. Çizelge 2.3, Çizelge 2.4 ve Çizelge 2.5'teki veriler göz önünde bulundurulduğunda dünyada çok uzun yıllar (750-1000 yıl arası) bor cevheri sıkıntısı yaşanmayacağı görülmektedir.

2.2. Türkiye’de Bor

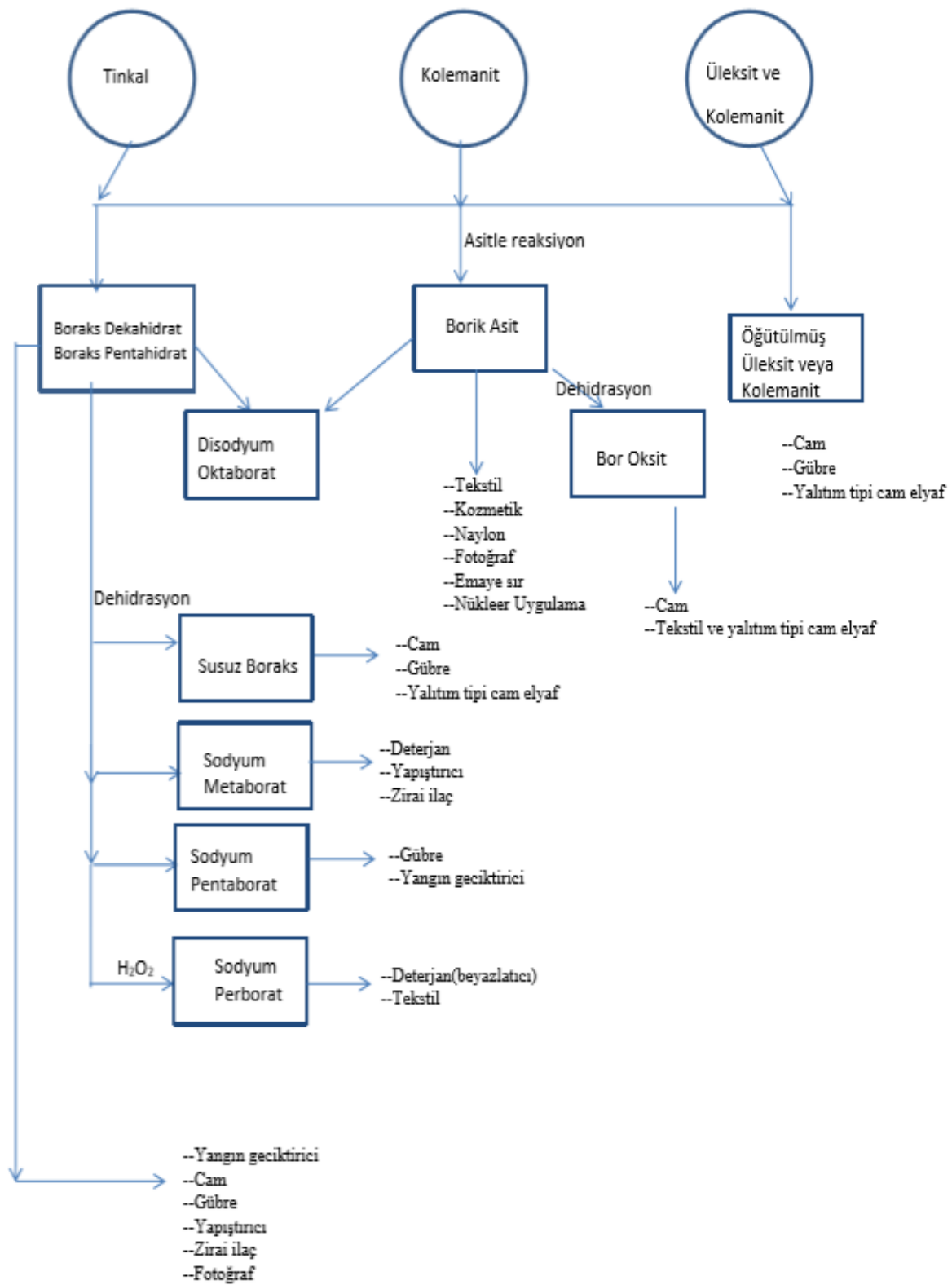
Türkiye’nin bilinen bor yatakları Kırka/Eskişehir, Bigadiç/Balıkesir, Kestelek/Bursa ve Emet/Kütahya’da yer almaktadır. Türkiye’de rezerv açısından en çok bulunan bor mineralleri tinkal ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) ve kolemanit ($2\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)’tir. Türkiye’de önemli tinkal yatakları Kırka’da, kolemanit yatakları ise Emet, Bigadiç ve Kestelek civarında bulunmaktadır.

Türkiye hem en büyük bor rezervine sahip olan hem de en yüksek bor üretimini gerçekleştiren ülkedir. İç piyasada bor talebinin tamamı karşılanmakta, dünyada ise %47’si Türkiye’den Eti Maden tarafından karşılanmaktadır. Bor ihracatından elde edilen gelir 2002 yılında 186 milyon \$ iken 2014 yılında bu değer yaklaşık %400 lük bir artış göstererek 871 milyon \$’a çıkmıştır. Bu değer toplam satış gelirinin %97 lik bir kısmını oluşturmaktadır. İhracatın %60’ı ise Asya bölgesine gerçekleşmiştir [5].

Cevherin satışı Çizelge 2.6’da verilen bor kimyasalları ve eşdeğer ürünleri olarak gerçekleştirilmektedir.

Çizelge 2.6. Bor kimyasalları ve eşdeğeri ürün kurulu kapasiteleri (2014) [5]

Ürünler	Bin Ton/Yıl
Boraks Dekahidrat (Bandırma)	115
Borik Asit (Bandırma)	95
Borik Asit (Emet)	290
Sodyum Perborat (Bandırma)	35
Bor oksit (Bandırma)	2
Boraks Pentahidrat (Kırka)	840
Kalsine Tinkal (Kırka)	5
Öğütülmüş Kolemanit (Bigadiç)	700
Boraks Dekahidrat (Kırka)	80
Susuz Boraks	10
Zirai Bor	8
Camsı Bor Oksit (Bandırma)	6
Toplam	2.186



Şekil 2.1. Bor kimyasalları ve eşdeğeri ürün üretimi ve tüketim alanları [4, 5]

Bor kimyasalları ve eşdeğeri ürün üretimi ve tüketim alanlarının verildiği Şekil 2.1’de görülmektedir. Bor ihracatında konsantre ürünleri satış payı azalırken, katma değeri yüksek olan bor kimyasalları ve eşdeğeri ürünlerin payı sürekli olarak artmaktadır. 2000 yılında toplam ihracatın %47’si konsantre bor satışından, %53’ü de bor kimyasallarından oluşurken; bu oran 2014 yılında %5 konsantre bor ve %95 bor kimyasalları olarak değişmiştir. Ülkemizde tüketilen bor ürünlerinin %51’i cam, %15’i tarım, %12’si seramik, %3’ü deterjan-temizlik, geri kalanı ise elektronik, uzay ve hava araçları, nükleer uygulamalar, nanoteknoloji, metalürji vb. gibi sektörlerden oluşmaktadır.

Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü’nün farklı sektörler için bor satışları Çizelge 2.7’de verilmiştir.

Çizelge 2.7 Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü yurtiçi içi bor satışları 2014 [5]

Yurtiçi Bor Satışı	Firit	Cam	Seramik	Yalıtım	Solar Tüp	Kimya	Deterjan Temizlik	Tarım	Demir Çelik	Maden	Diğer	Toplam
Miktar, ton	17,08	16,555	8,58	7,119	4,197	2,427	2,156	1,997	1,877	208	9,763	71,959
Pay,%	23,74	23,01	11,92	9,89	5,83	3,37	3,00	2,78	2,61	0,29	13,56	100

Çizelge 2.6 ve Çizelge 2.7’deki veriler göz önünde bulundurulduğunda kurulu kapasitenin yalnızca %2’si yurtiçi satışları için kullanılmaktadır. Bor tüketiminin arttırılmasına yönelik çalışmalar, endüstriyel uygulamalar ve sanayinin sorunlarının çözümü temel bakış açısı ile yapılan ar-ge çalışmaları sürekli olarak yürütülmekte ve iyileştirilmektedir. Ülke olarak hem rezerv hem kurulu kapasite açısından yüksek paya sahip olduğumuz için, üstümüze düşen görevleri yerine getirebilmek adına endüstriyel açıdan atılan adımlara faydalı olabilmek amacıyla bu tez çalışması yürütülmüştür.

3. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Tez çalışmasına konu olan başta kolemanit ve borik asit olmak üzere, ilgili tüm maddelerin her birinin farklı özellikleri, uygulama alanları ve yapılan çalışmaları bulunmaktadır. Kaynak araştırması başlığı altında verilen her bilgi yalnızca tez çalışmasına ışık tutan bilgiler olup dolayısıyla maddelerin yalnızca ilgili kısımları değerlendirilmiştir.

3.1. Kolemanit

Kimyasal formülü $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ olan kolemanit, prizmatik kristaller halinde bulunan gri renkli bir bor tuzudur. Molekül ağırlığı 411,08 g/mol, erime noktası 986°C, Mohs sertlik sınıflandırmasına göre sertliği 4 - 4,5, özgül ağırlığı 2,42 g/cm³ (20 °C) 'dir. B₂O₃ içeriği %40±0,50'dir. Öğütülmüş olarak -45 mikron veya -75 mikron boyutlarında kullanılır. Ticari konsantre bor ürünlerinden biri olan kolemanitin dünyadaki en büyük rezervi Türkiye'dedir. Dünyadaki payı Çizelge 2.1'de, Türkiye'deki payı ise Çizelge 3.1'de verilmiştir. Genelde borik asit üretiminde, cam yünü, cam ve seramik sanayilerinde ve çelik endüstrisinde de eritici olarak kullanılır [6].

Çizelge 3.1. Mineral bazında rezerv miktarı (2015) [7]

Cevher Cinsi	Toplam (Milyon ton)	Pay (%)
Kolemanit (Bigadiç)	591,6	18,0
Üleksit (Bigadiç)	45,5	1,39
Tinkal (Kırka)	832,7	25,3
Kolemanit + Propertit + Üleksit (Emet)	1 815,3	55,3
Toplam	3 285,1	100

Çizelge 3.2. Kolemanitin kimyasal içeriği [7]

B ₂ O ₃	%40±0,50
CaO	%27±1
SiO ₂	%4,00-6,50
SO ₄	%0,60 max.
As	35 ppm max.
Fe ₂ O ₃	%0,08 max.
Al ₂ O ₃	%0,40 max.
MgO	%3,00 max.
SrO	%1,50 max.
Na ₂ O	%0,35 max.
Kızdırma Kaybı	%24,60 max.
Nem	%1,00 max.
Dökme Yoğunluğu	1,00 max. ton/m ³

Genelde %40-45 B₂O₃ lü cevher olarak satılan ve Çizelge 3.2’de kimyasal içeriği görülen kolemanitin çeşitli yöntemlerle B₂O₃ değeri zenginleştirilebilmektedir. Zenginleştirme teknikleri, işlemin ölçeğine ve cevherin çeşidine bağlı olarak değişmektedir. Dekrepitasyon (sıcakta parçalama) ve flotasyon gibi yöntemler bunlardan bazılarıdır. Bu sayede B₂O₃ tenörü %60’a kadar çıkarılabilmektedir. Kolemanit yüksek sıcaklıkta (350-500 °C) parçalanarak dağılma özelliğine sahiptir. Dekrepitasyon işleminde bu özellikten yararlanılmaktadır. Isıtılan cevher daha sonra eleme işlemi yapılarak elek altından zenginleştirilmiş cevher alınabilmektedir [7]. Flotasyon işlemi ise mineralin yüzeyine bu mineralin suyla ıslanma özelliğini azaltan (minerali hidrofobik yapan) bileşiklerin absorblanmasını sağladıktan sonra, ortama üflenen hava yardımıyla hava-su ara yüzeyinde meydana gelen köpük fazında bu mineralin toplanmasıyla gerçekleştirilir [8].

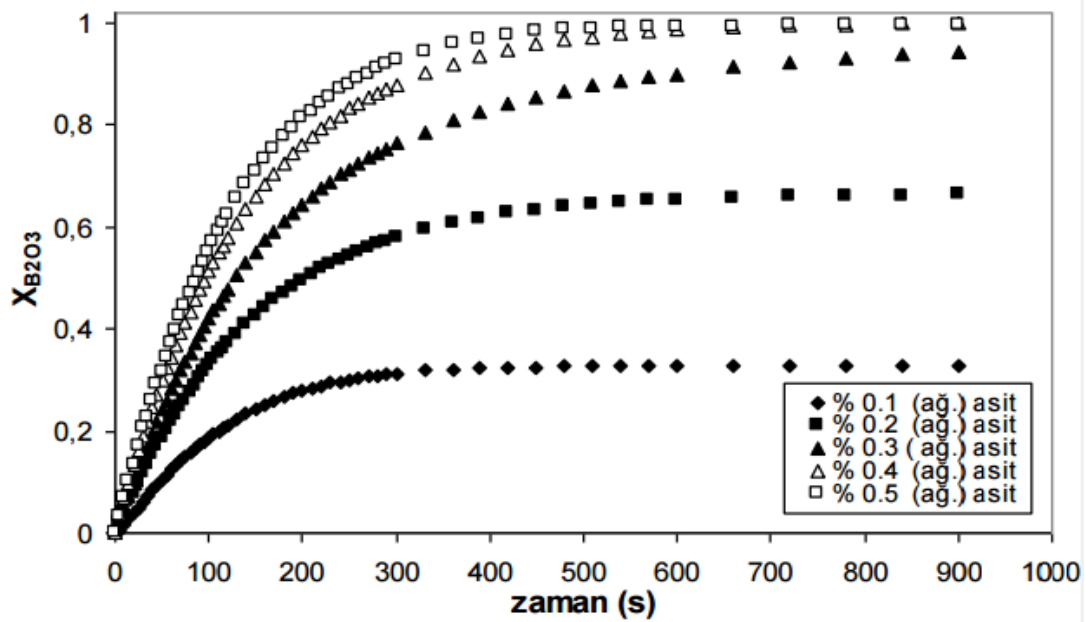
Çizelge 3.3. Kolemanitin sudaki çözünürlüğü [9]

Sıcaklık, °C	% Çözünen Öğütülmüş Kolemanit
2,3	5,15
5	5,24
10	5,63
15	6,04
20	6,35
25	7,08
30	7,86
35	8,92
40	10,30

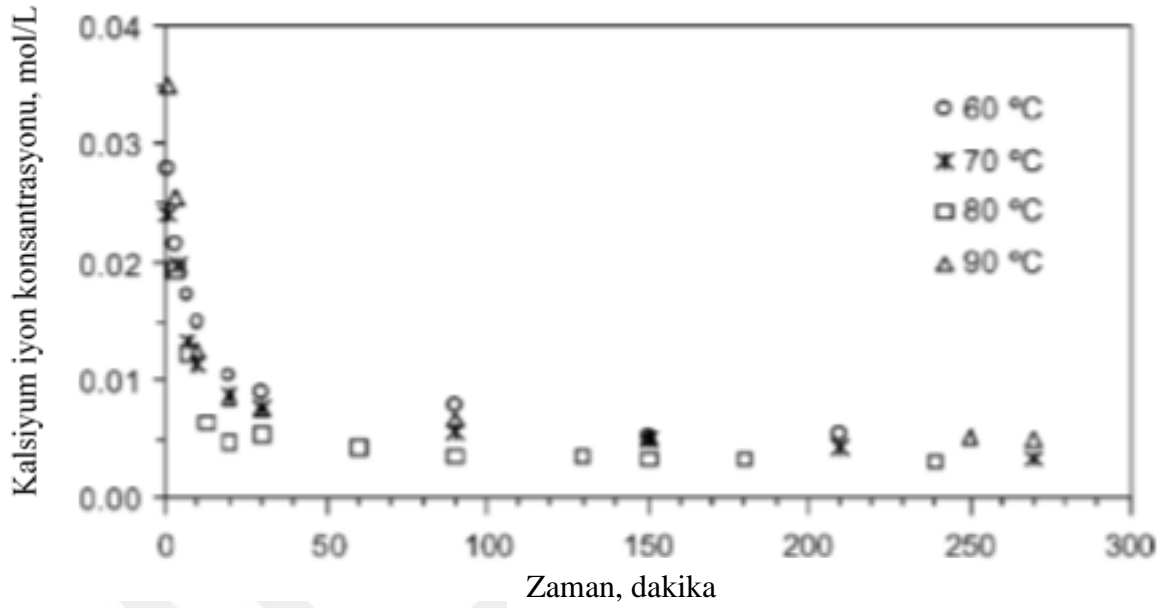
*Bigadiç Kolemanit 25-125 mm

Çizelge 3.3'te görüldüğü üzere kolemanitin sudaki çözünürlüğü oldukça düşüktür.

Kolemanitin verdiği başlıca reaksiyonlarından biri sülfürik asit ile borik asit üretimi reaksiyonudur. Şekil 3.1'de farklı asit derişimlerinin kolemanitin dönüşümüne etkisi, Şekil 3.2' de ise kalsiyum iyonları değişimi görülmektedir [10].



Şekil 3.1. Kolemanitin sülfürik asit ile reaksiyonuna asit miktarının etkisi [10]



Şekil 3.2. Kolemanitin sülfürik asit çözeltisi içinde çözünmesi sırasında kalsiyum iyonları değişimi (karıştırma hızı 200 rpm, başlangıç konsantrasyonları $[B_2O_3]_0=0,777$ mol/L ve $[SO_4^{2-}]_0=0,623$ mol/L)

3.2. Borik Asit

Kimyasal formülü H_3BO_3 olan borik asit borun zayıf bir asitidir. Beyaz toz halinde suda çözünebilir formdadır. Molekül ağırlığı 61,83 kg/kmol'dür. Yoğunluğu 1,51 g/cm³ (20 °C)'dür. Erime noktası 450 °C olan borik asit ısıtıldığında su kaybeder ve metaborik asite (HBO_2) dönüşür [12]. Borik asit tekstil tipi cam elyafı, ısıya dayanıklı borosilikat cam, seramik yüzey kaplama, porselen emayesi gibi birçok alanda endüstriyel olarak kullanılan en yaygın bor bileşiğidir. Aynı zamanda sentetik organik bor tuzları, bor fosfat, floroborat, bor karbür gibi bor kimyasalları hazırlanmasında da hammadde olarak kullanılabilir [11]. Çizelge 3.4'te Eti Maden İşletmeleri tarafından üretilen borik asitin kimyasal özellikleri verilmiştir. Çizelge 3.5'te görüldüğü gibi oda sıcaklığında çözünürlüğün düşük olmasına rağmen sıcaklık yükseldikçe çözünürlüğü de önemli derecede artmaktadır. Sulu çözeltilerinde gliserin, mannitol gibi hidroksi bileşikleri ile borik asit-diol kompleksleri yapmakta ve bu özelliği özellikle B_2O_3 tayini için titrasyon gibi kantitatif analizlerinde kullanılmaktadır.

Çizelge 3.4. Borik asit kimyasal içeriği [12]

	Granül			Toz	
	Normal Sülfat	Düşük Sülfat	Ultra Düşük Sülfat	Ultra Düşük Sülfat	Standart Toz
Safiyet	%99,90 min	%99,90 min	%99,90 min	%99,90 min	%99,90 min
B ₂ O ₃	%56,25 min	%56,25 min	%56,25 min	%56,25 min	%56,25 min
SO ₄	500 ppm max	130 ppm max	12 ppm max	5 ppm max.	500 ppm max
Cl	10 ppm max	10 ppm max	5 ppm max	4 ppm max.	10 ppm max
Fe	7 ppm max	7 ppm max	4 ppm max	7 ppm max.	10 ppm max

*Eti Maden Borik Asit

Çizelge 3.5. Borik asitin 100 g sudaki çözünürlüğü [13]

Sıcaklık, °C	Çözünen Borik Asit, g
0	2,66
10	3,57
20	5,04
30	6,60
40	8,72
50	11,54
60	14,81
70	16,73
80	23,75
90	30,38
100	40,25

Bor minerallerinden borik asit, sülfürik asit ve nitrik asit kullanılarak elde edilir. En çok kullanılan sülfürik asittir. Üretim reaksiyonlarından bazıları Çizelge 3.6'da görüldüğü gibidir;

Çizelge 3.6. Bazı borik asit üretim reaksiyonları

1) $2\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2(\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) + 6\text{H}_3\text{BO}_3$
2) $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O} + 4\text{HNO}_3 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 6\text{H}_3\text{BO}_3 + 2\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$
3) $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O} + 6\text{HCl} \rightarrow 2\text{NaCl} + 2\text{CaCl}_2 + 10\text{H}_3\text{BO}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$
4) $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + 4\text{H}_3\text{BO}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$
5) $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + 4\text{H}_3\text{BO}_3$

Çizelge 3.6'da görüldüğü üzere başlıca üretim yöntemi olarak kolemanitin sülfürik asit ile muamelesi kullanılsa da bunun yanı sıra birçok üretim yöntemi bulunmaktadır.

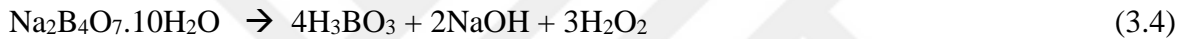
Üleksit ile hidroklorik asit arasındaki reaksiyon sonunda meydana gelen karışım, su ile soğutulup süzülürse borik asit, mineraldeki bir miktar kil ile birlikte çözeltilerden kolayca ayrılır. Ham borik asit yaklaşık beş katı kaynar su ile karıştırılıp sıcakta süzüldüğü zaman borik asit çözeltilde, kil filtrede kalmaktadır. Bu çözeltilenin soğutulması ile borik asit saf olarak kristallenmekte ve böylece elde edilen borik asit kristalleri santrifüj filtrede ayrılarak kurutulmaktadır. Reaksiyon sonunda meydana gelen karışımın süzülmesi ile elde edilen çözeltilde NaCl ve CaCl₂ yanında bir miktar borik asit (%3,8 oranında) bulunmaktadır. Bu çözeltiliye pH 10' un üstüne çıkıncaya kadar sönmüş kireç ilâve etmekle Ca(BO₂)₂·6H₂O formülünde kalsiyum metaborat heksahidrat elde edilebilmektedir.

Tinkalden borik asit yöntemlerinden biri nitrik asit veya hidroklorik asit ile çözümlenerek borik asit elde edilmesidir. Ancak kuvvetli asidik ortamdan dolayı kullanılan ekipmanların ömrü kısa olmakta, borik asit maliyeti artmaktadır.

Diğer bir yöntem ise tinkal konsantresinin elektroliz yöntemi ile borik asit üretilmesidir. Bu yöntemin ilk aşamasında tinkal ve HCl ile borik asit ve sodyum klorür elde edilip, ikinci aşamada NaCl elektrolizi ile H₂ ve Cl₂ elde edilmektedir.



Üretilen HCl tinkal ile yeniden reaksiyona girecek ve böylece devre kapanmış olacaktır. Toplam reaksiyon, Eş. 3.1, 3.2 ve 3.3'ün toplamı olarak Eş. 3.4'te verilmiştir.



Fakat enerji sarfiyatı çok yüksek olduğundan yöntemin uygulaması şu an mümkün görülmemektedir. Bu nedenle, borik asit eldesinde genelde tinkalin sülfürik asit ile reaksiyonu kullanılmıştır.

Sülfürik asit kullanılarak tinkalden borik asit üretiminde genel olarak iki farklı yöntem uygulanmaktadır. Birinci yöntem sodyum sülfatın sıcakta üretimini kapsamaktadır. Bu yöntemde dayanılan temel nokta borik asitin çözünürlüğünün sıcaklıkla artması (100°C'a kadar), sodyum sülfatın çözünürlüğünün ise yaklaşık 33°C'a kadar artması, fakat bu sıcaklıktan sonra hafifçe azalmasıdır. Bu yöntemde sodyum sülfatın, yüksek sıcaklıkta (95-99°C) çözeltilen borik asit kristallendirilmeden önce kristallendirilmesiyle veya çözeltide borik asit düşük sıcaklıklarda (35-45°C) kristallendirildikten sonra, çözeltilinin tekrar kaynatılarak suyunun buharlaştırılıp doymuş hale getirilmesinden sonra sodyum sülfatın kristallendirilmesi yoluyla elde edilmektedir.

Uygulanan ikinci yöntem ise sodyum sülfatın borik asit çözeltilisinden soğukta kristallendirilerek ayrılmasıdır. Bu yöntemde sodyum sülfat, çözeltide borik asit kristalleri elde edildikten sonra çözeltilinin daha düşük sıcaklıklara soğutulması ile elde edilir. Burada elde edilen sodyum sülfat dekahidrat halindedir. Sodyum sülfat dekahidrat fazla bir kullanım alanına sahip olmadığından yüksek sıcaklıklara ısıtılarak susuz hale getirilmesi

gerekmektedir. Bu ise sistemin dezavantajı olup, ilâve bir proses maliyeti anlamına gelmektedir. Ayrıca, soğukta uygulanan yöntemde borik asit eldesinden sonra sodyum sülfat eldesi için kullanılacak çözelti içerisindeki fazla asitin çeşitli ilâveler ile (saf boraks dekahidrat, metaborat, sodyum hidroksit gibi) nötr hale getirilmesi gerekmektedir. Bunun nedeni, sodyum sülfatın kristalisasyonunun nötral ortamda yapılması zorunluluğu ve proses evaporatörüne nötral çözelti döngüsü sağlayabilmektir [14].

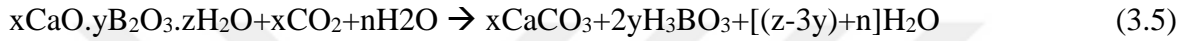
Yurtdışında borik asit üretimi çoğunluklu olarak tinkalin sülfürik asit ile reaksiyonu sonucu gerçekleştirilir. Çizelge 3.6'daki 1 ve 4 numaralı reaksiyonlara bakıldığında görülüyor ki tinkalden üretim yapıldığında 1 mol H_2SO_4 'den 4 mol H_3BO_3 üretilmektedir. Oysa kolemanitten üretimde 1 mol H_2SO_4 'den 3 mol H_3BO_3 üretilmektedir. Yani üretim sırasında kullanılan sülfürik asit miktarının %25 oranında azaldığı görülmektedir. Tinkal kullanıldığında bu yöntemde yan ürün olarak Na_2SO_4 çıkmakta ve bu maddenin kağıt ve deterjan endüstrisinde kullanımı mümkündür. Kolemanit kullanımında ise açığa çıkan jipsin ticari değeri pek bulunmamakta ve atık madde problemi ortaya çıkmaktadır. Bunların yanında tinkalden borik asit üretimi prosesinin başka bazı dezavantajları da mevcuttur. Reaksiyon sonucunda ortaya çıkan Na_2SO_4 oldukça fazla çözünürlüğe sahiptir ve çözeltilerden ayrılmada sorun çıkarmaktadır. Ülkemizde olduğu gibi doğal sodyum sülfat kaynakları yüksek olan yerlerde tinkalden borik asit üretiminin avantajı kaybolmaktadır.

Ancak ülkemizde kolemanitin ham madde olarak kullanılmasının başlıca sebebi Çizelge 3.1'de de görüldüğü gibi kuşkusuz rezerv açısından kolemanit zenginliğimizdir. Dolayısıyla tez çalışmasında kolemanitten borik asit üretim veriminin iyileştirilmesine yönelmemizin de başlıca sebeplerinden biri budur.

3.3. Kolemanitten Borik Asit Eldesi

Borik asitin farklı cevher ve reaktantlar ile birçok üretim yöntemi olduğu gibi kolemanitten üretiminde de birçok farklı üretim yöntemi bulunmaktadır. Bunlardan bazıları değerlendirilmiştir.

Kolemanit mineralinin CO₂'li sulara çözünürlüğü incelenirken yalnızca CO₂ ve H₂O yardımıyla şartlar gerçekleştirilebildiğinde, Eş. 3.5 üzerinden borik asit üretilebileceği tespit edilmiştir.



Çalışmalar, reaksiyonunun değişmeyen ortamlarda belirli bir zaman sonra geriye dönümlü olduğunu ortaya koymuştur. Ancak, çözücü rolü gören CO₂'li suyun devamlı olarak tazelenmesi sayesinde, yukarıdaki reaksiyonun tamamen ürünler lehine geliştirilebilmesi mümkün olmaktadır [15].

Kalsine kolemanitten borik asit üretiminde sülfürik asit yerine yine alternatif olarak CO₂ kullanılması ile ilgili yürütülen bir çalışmada ise karbonasyon yoluyla borik asit üretimi prensip olarak yüksek sıcaklıktaki kolemanit - su süspansiyonundan karbondioksit gazı geçirilmesini kapsar. Eş. 3.6 üzerinden yürütülmüş olan çalışmada teorik olarak 1 ton borik asite karşılık 236 kg CO₂ gereklidir.



Bu işlemde karbondioksit kaynağı olarak sanayide fermantasyon yan ürünü olarak elde edilen ve atmosfere bırakılan karbondioksitin kullanılması önerilmektedir. Bu halde işlemin gerektirdiği ham madde giderlerinde, bakım ve amortisman paylarında büyük ölçüde düşmeler beklenmiştir. İlk aşamada metodun çözünürlük ve kristallendirme karakterleri incelenmiştir. Çözünürlüğe için, sıcaklık, kolemanit konsantrasyonu ve zaman değişkeni olarak alınmıştır. En uygun sıcaklık olan 65°C'de kolemanit konsantrasyonuna bağlı olarak çözünürlük % 80-95 arasında değişmekte ve reaksiyon 60 dakikada tamamlanmaktadır. Kristallendirmede aşırı doygunluk yatkinliği %10'u geçmemektedir. Karbonasyon atmosferik basınçta yürütüldüğünde borik asit çözeltisinin buharlaştırılarak

kristallendirilmesi gerekmektedir. Basınç altında yapılan (10 atm. üstü) karbonasyonda ise elde edilen ana çözültiden direkt olarak kristallendirme yapılabilmektedir. Örneğin %15 kolemanit konsantrasyonlu şlamın 15 atm'de çözünmesiyle elde edilen çözelti oda sıcaklığında borik asit bakımından aşırı doymuşluğa kolayca erişebilmekte ve kristallendirilerek borik asitin ayrılması her hangi bir buharlaştırma işlemini gerektirmemektedir. Bu nedenle basınç altında karbonasyon işlemi daha çekici görülmüştür. Ancak basınç altında çalışıyor olmak maliyet açısından sorun yaratabilmektedir [16].

Bir başka çalışmada kolemanitten borik asit üretimi prosesinde yer alan kristalizasyon aşaması yerine alternatif olarak püskürtmeli kurutucu kullanımıyla toz ürün eldesi amaçlanmıştır. Kolemanit mineralinden H_3PO_4 ile elde edilecek borik asit çözeltisinin püskürtmeli kurutucuyla kurutulduğu bu çalışmada püskürtmeli kurutucu işletme parametreleri olarak kurutma havası sıcaklığı, çözelti besleme debisi, kurutma havası debisinin sonuç toz ürün özelliklerine etkisi incelenmiştir. İşletme şartlarının kimyasal yapı üzerine etkisi incelendiğinde, kurutucudan elde edilen ürünlerde gerçekleştirilen bor oksit tayini sonucunda $B_2O_3 \cdot xH_2O$ formülüne sahip ürünlerde, bor oksit içeriği %52,25 – 59,02 aralığında olduğu görülmüştür. Teorik borik asit yapısında (%56,29 B_2O_3), maksimum dökme yoğunluğu ve minimum ürün nem oranında ürün eldesi için hava giriş sıcaklığının $130^\circ C$, çözelti besleme debisinin 11,75 ml/dak ve kurutma hava debisinin $0,5695 m^3 /dak$ olduğu şartlarda çalışılması gerektiği tespit edilmiştir [17].

Kolemanitten borik asit üretimi esasında basit bir proses olarak gözükmese rağmen cevher bileşiminden kaynaklanan safsızlık problemleri nedeniyle pratikte karmaşık bir yapıya sahiptir. Üretimde karşılaşılan problemler göz önüne alındığında safsızlık kontrolü için en etkin yöntemin, reaksiyonun cevherdeki yan minerallere etki etmeyecek ortamda yürütülmesi olduğu açıkça ortaya çıkar. Bu koşul cevherin, yan mineralleri etkilemeyecek kadar zayıf ancak borik asitten daha kuvvetli olan asetik asit veya propionik asit gibi organik asitlerle reaksiyonu ile sağlanabilir. Mevcut borik asit üretiminde kullanılan sülfürik asit yalnızca kolemanit minerali ile değil cevherdeki kil mineralleriyle de reaksiyona girmektedir. Dolayısıyla hem düşük çözünürlüklü silis jeli oluşurken hem de yüksek çözünürlüğe sahip ve prosesin herhangi bir kademesinde çöktürülmesi mümkün olmayan $MgSO_4$ ve az miktarlarda Na_2SO_4 ve K_2SO_4 oluşmaktadır.



Çizelge 3.7. Kalsiyum asetat monohidratın 100 g sudaki çözünürlüğü [13]

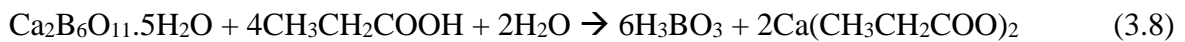
Sıcaklık, C	Kalsiyum Asetatın Çözünürlüğü, g
0	37,4
10	36
20	34,7
30	33,8
40	33,2
60	32,7
80	33,5
90	31,1
100	29,7

Kolemanit minerali ile saf asetik asit ve farklı oranlarda sülfürik asit-asetik asit karışımları kullanımıyla Eş. 3.7 üzerinden yürütülen bir çalışmada, yalnızca asetik asit ile gerçekleştirilen reaksiyon sonucu oluşan borik asit çözeltisi içerisindeki Mg safsızlığı %0,028 değerindedir. Bu değer yalnızca sülfürik asitin kullanıldığı reaksiyonda çözeltiliye geçen değer yaklaşık 1/10'unu ifade etmektedir. Sülfürik asit-Asetik asit karışımı kullanılarak yürütülen reaksiyonda ise karışımdaki sülfürik asit oranı arttıkça reaksiyon hızlanmakta ancak Mg değeri artış göstermektedir.

Bunun yanı sıra reaksiyon ortamında asetik asit oranındaki artışın ise elde edilen çözeltideki Ca^{++} iyonu konsantrasyonunu artırdığı dolayısıyla çözeltide Gowerit ($CaB_6O_{10} \cdot 5H_2O$) çökmesine neden olduğu görülmüştür.

Reaksiyon pH'ının yüksek olması asetik asitin $Ca(CH_3COO)_2$ tuzu ile tampon etkisi yaratmasıyla açıklanmıştır. Çizelge 3.7'te görüldüğü üzere sudaki çözünürlüğü borik asite kıyasla daha yüksek olan CaAc kristallendirme sırasında çözeltide kalmaktadır [18].

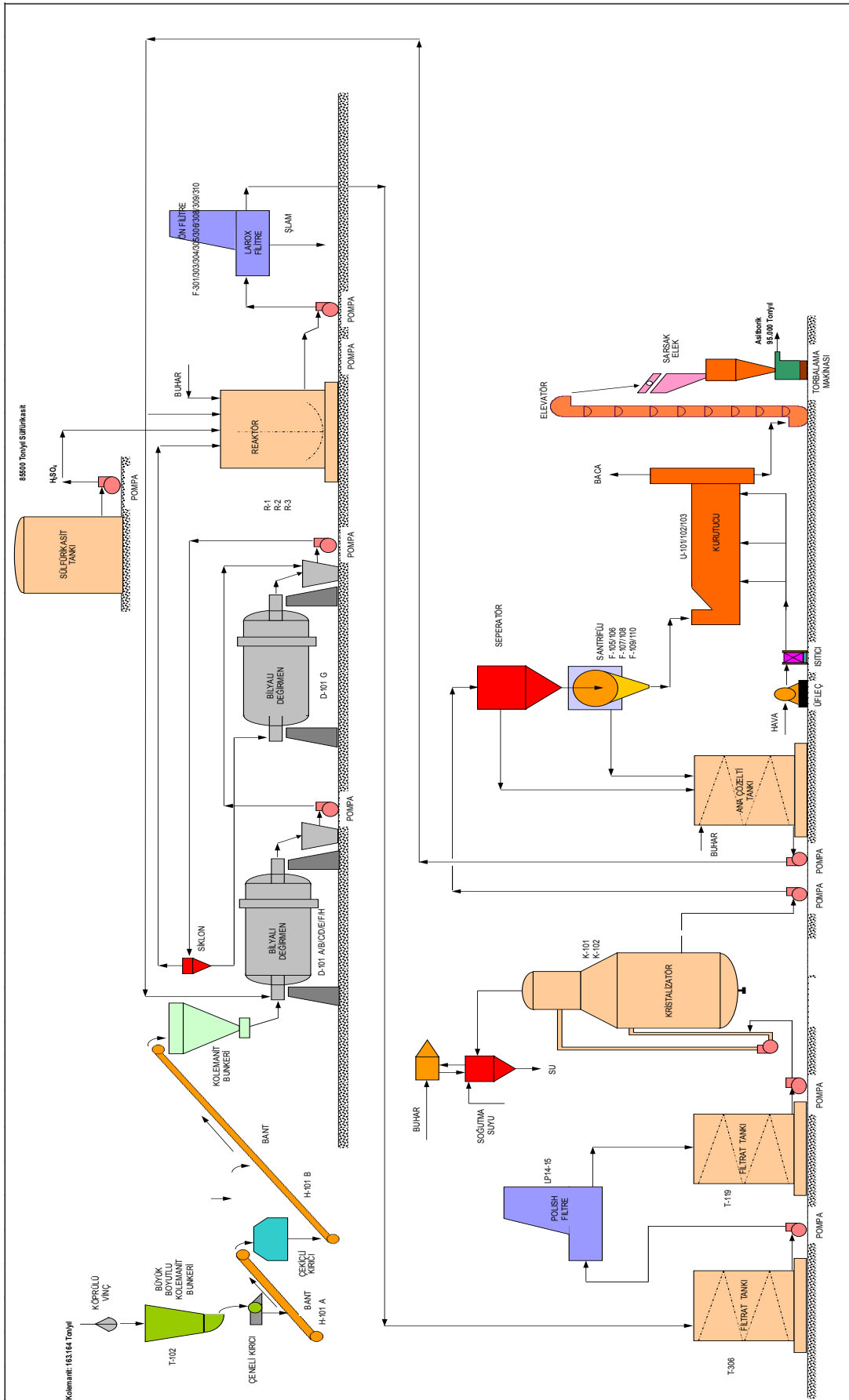
Sülfürik asit yerine daha zayıf bir asit olan propionik asit kullanılarak kolemanitten borik asit üretimi yapılan bir çalışmada 88°C reaksiyon sıcaklığında 6 saat sürede ürün elde edilmiştir. Üretim Eş. 3.8 ve 3.9'da verilen reaksiyonlara dayanılarak yapılmıştır.





Eş. 3.8'deki reaksiyon sonucu oluşan kalsiyum propionat tuzu ($2\text{Ca}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO})_2$) jips gibi düşük çözünürlüğe sahip değildir. Bu tuz H_2SO_4 ile reaksiyona sokularak Eş.3.9'daki reaksiyonda görüldüğü gibi jips oluşturulabilir ve serbest hale geçen organik asit prosese geri beslenebilir. Aksi takdirde bu reaksiyon sadece propionik asit kullanılarak gerçekleştirilirse çözeltideki kalsiyum konsantrasyonu çok yükselir kalsiyum borat yapısında çökmelere ve bor kayıplarına neden olur. Bu nedenle bu çalışmada bor kayıplarına neden olmayacak ancak kil minerallerinin bozunmasını da önleyecek yapıdaki sülfürik asit/propionik asit karışımlarının belirlenmesi hedeflenmiştir. Propionik asit varlığının zayıf asit oluşundan dolayı kil minerallerinin dekompozisyonunu büyük ölçüde engellediği tespit edilmiştir. %20 propionik asitli ortamda çözeltiye geçen magnezyum konsantrasyonu 300 ppm, %100 sülfürik asitli ortamdaki değer 700 ppm olarak ölçülmüştür. Bu durum ürün safiyeti açısından bir avantajdır. Ancak sabit basınç farkı altında yapılan filtrasyon hız ölçümlerinden çözeltideki kalsiyum propionat varlığının filtrasyon hızlarını düşürdüğü belirlenmiştir. Bu sonuç, kalsiyum propionatlı ortamda gerçekleştirilen üretim prosesinde daha büyük filtre alanları gerekeceğini göstermektedir. Ayrıca filtrasyon sırasında asit karışımındaki propionik asit oranı arttıkça filtrasyon hızının düştüğü de belirlenmiştir [19].

Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü'nün Bandırma Bor ve Asit Fabrikası İşletmelerinde mevcut borik asit üretimi kolemanitin sülfürik asit ile muamelesi sonucu Çizelge 3.6'daki 1 numaralı reaksiyonu üzerinden yürütülmektedir. Kolemanit çeneli kırıcılarda 35-50 mm'ye ve sonra çekiçli kırıcıda 10 mm'ye kadar kırılarak, bilyeli değirmende 1 mm'ye kadar öğütülür. Karıştırıcı bir reaktörde %92,5'lik H_2SO_4 ile 95°C 'de reaksiyona girer. Reaktörden alınan reaksiyon karışımı filtreden süzülerek, oluşan jips süzüntüden ayrılır. Derişik süzüntü, kristallendiricide 30°C 'ye kadar soğutulup, kristallendirilir. Santrifüjlenerek çözeltiden ayrılır. Çözelti reaktöre pompalanırken, santrifüjden alınan nemli kristaller kurutucuda kurutulur. Prosesin akım şeması Şekil 3.3'te verilmiştir.



Şekil 3.3. Borik asit fabrikası akım şeması

3.4. Kalsiyum Sülfat

Bileşiminde iki molekül kristal suyu bulunan kalsiyum sülfat türüne jips denir. Kimyasal formülü $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ şeklindedir. Alçı taşı olarak da bilinir. 2 mol su içeren hali beyaz renkli ve düşük sertliktedir. Doğada genellikle alçıtaşı ile birlikte yataklandığı görülür.

Çizelge 3.8. Kalsiyum sülfat dihidratın sudaki çözünürlüğü [13]

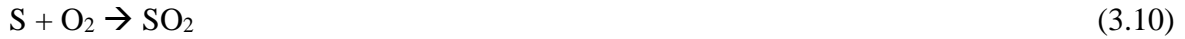
T, C	Çözünürlük, g/100g su
0	0.1759
10	0.1928
30	0.2090
40	0.2097
60	0.2047
70	0.1966
100	0.1619

Çizelge 3.8'de görüldüğü sudaki çözünürlüğü borik asite kıyasla oldukça düşüktür. Bu durum reaksiyon sonrası ayırma işlemi için oldukça kolaylık sağlar.

Bazı ülkelerdeki sülfürik asit üretimi dışında yakın tarihlere kadar fazla bir kullanım alanı bulunamamıştır. Ancak 30 yıldan bu yana kimya endüstrisinde ve inşaat malzemeleri yapımında önem kazanmış bulunmaktadır. Ham jips, beyaz boya ve dolgu maddesi olarak kağıt ve pamuklu tekstil maddelerine katılır. Çimento sanayiinde prizlenmeyi geciktirici, nikel izabesinde eritmeyi kolaylaştırıcı, mamul alçı taşı ve prefabrik inşaat malzemelerin başlıca girdisi olarak kullanılır. Tıpta, cerrahide ve diş hekimliğinde de alçı olarak kullanılabilir [20].

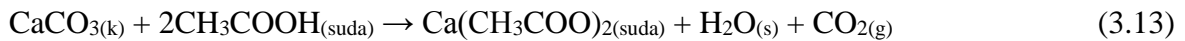
Günümüzde ülkemizdeki jips kullanımı son zamanlarda tarımsal alanda da yaygındır. Jips, topraklarda pH dengesini sağlamakta, toprağı gevşeterek havadarlık ve sürüm kolaylığı sağlamakta dolayısıyla yakıt tasarrufu sağlamakta ve bitkilerin iskelet yapıları için önemli olan kalsiyum ve kükürtü toprakta zenginleştirerek sağlamaktadır. Mahsülde kaliteyi ve verimi % 10-45 oranında artırdığı tespit edilmiştir [21].

Bunlara ek olarak kimya sanayiinde jips amonyum sülfat, kükürt oksit, kükürt ve sülfat asiti elde etmek için kullanılabilir. Özellikle sülfat asiti elde etme prosesimizin reaktantı olan sülfürik asitin geri kazanımı için bir yöntem olabilir. Bu yöntem ile Eş. 3.10, 3.11 ve 3.12'deki reaksiyonlar üzerinden gerçekleşen asit yağmuru etkisi arasında bir benzerlik kurabiliriz. Suyu verilen sülfat, yakıtların yanmasıyla atmosferik kükürt dioksiti (SO_2) meydana getirir. SO_2 'nin katalitik oksitlenmesiyle kükürt trioksit (SO_3) meydana gelir ve su buharıyla birleşimi H_2SO_4 ü oluşturur.

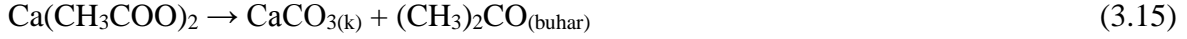


3.5. Kalsiyum Asetat

Asetik asitin bir kalsiyum tuzu olan Kalsiyum Asetatın kimyasal formülü $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, kütle numarası 158,168 g/mol olup bileşik oldukça beyaz renge ve kristal bir yapıya sahiptir. Kalsiyum asetat, Eş. 3.13 ve 3.14'teki reaksiyonlarda görüldüğü üzere kalsiyum karbonatın veya kalsiyum sülfatın asetik asit ile muamelesi ile oluşturulabilir.



Kalsiyum asetat tekstil ipliklerinde şekillerini korumakta ve tekstil ürünlerinin büzülmeye karşı dayanıklı olmasını sağlamaktadır. Yapıştırıcı maddelerde de kullanılan bir maddedir. Etil asetat ve amil asetat gibi uçucu ester maddeler boya ve laklar için çözücü olarak kullanımı sağlanır. Nitroselüloz ve film teşkil edici diğer bileşikler de iyi bir çözücü olan bu asetat maddeleri lak ve vernik endüstrilerinde kullanıma sunulur. Gıda katkı maddesi ve düzenleyici olarak da kullanıma sunulmaktadır. Kumen prosesi geliştirilmeden öncesinde ise maliyeti düşük olduğu için Eş. 3.15'teki reaksiyon ile aseton elde etmek amacıyla kullanılıyordu [22].



Sudaki çözünürlük değerleri 3.4 numaralı bölümde Çizelge 3.7’de verilmiştir. Sıcaklığın artışıyla azalan çözünürlük değerleri genel olarak bakıldığında sıcaklıklar arasında büyük farklılıklar göstermemektedir. Metanolde ise 25 °C’ de 20 g/litre gibi suya kıyasla oldukça düşük bir çözünürlüğe sahiptir [23].

3.6. Kaynak Araştırması Değerlendirilmesi

Kolemanitin sülfürik asit ile olan reaksiyonundan borik asit üretimindeki en büyük avantaj Çizelge 3.8’de görüldüğü gibi jipsin suda düşük çözünürlüğe sahip olmasıdır. Böylece jips çözültiden kolayca ayrılabilen ve çözültiden borik asit kristallendirilerek elde edilebilmektedir.

Tinkal cevherinden %95-98 lik H_2SO_4 ile borik asit üretimi gerçekleştirilen bir çalışmada farklı tinkal/saf su oranlarında hazırlanan çözültiye pH kontrollü olarak eklenmesi gereken stokiometrik değeri hesaplanan asit miktarı eklenmiştir. pH 8-9 değerinden 3-3,2’ye düşmüştür. Asit eklemesi tamamlandıktan sonra 30 dak boyunca 500 rpm karıştırma hızında 98°C’de çözülti karıştırılmıştır. Ürün alma işlemi için kristallendirme iki aşamada gerçekleştirilmiştir. İlk aşamada çözülti 98°C’den 70°C’ye soğutulmuştur ve borik asit kristalleri ayrılmıştır. Fakat, tinkal/saf su oranı 1/1, 1/2 ve 1/3 olarak alınan oranların hiç birinde 70°C’de fazla borik asit kristalleri elde edilememiştir. Bunun nedeninin ise çözültinin başlangıç yoğunluğunun veya diğer bir deyişle çözültinin B_2O_3 konsantrasyonunun 70°C’de borik asit kristalleri elde edebilecek seviyelerde olmaması olarak açıklanmıştır. Bu nedenle, verilen oranlarda borik asit kristalleri kristallendirmenin ikinci aşaması olan 35°C’de daha çok elde edilebilmiştir. İki işlem sırasında da çözülti 200 rpm hızda 30 dak karıştırılmıştır. Ayrıca 70°C’de alınan borik asit içerisindeki 35°C’ye kıyasla daha yüksek oranda sülfat içermektedir. Sodyum sülfat tuzları da çözültiden ayrıldıktan sonra zayıf çözülti tekrar çözme tankına beslenmiştir. Proses akım şeması EK-1’de verilmiştir [14].

Borik asit üretimi sırasında tinkal mineralinin oksalik asit kullanılarak liç edilmesi, üleksitin asetik asit çözültisindeki çözülme kinetikleri de değişik çalışmalarla incelenmiştir. Fakat hiçbiri yan ürünleri ana çözültiden ayırmadaki zorluklardan dolayı ticari uygulama alanında sülfürik asitin yerini alamamıştır. Sülfürik asit endüstride bor minerallerinden borik asit

üretiminde kullanılan en yaygın asittir. Ancak çevre faktörü göz önünde bulundurulduğunda buna alternatif çalışmalar yürütülmüştür. Bunlardan biri süperkritik akışkan koşullarında ekstraksiyondur [24].

Yapılan bir çalışmada tinkal mineralinden ekstraksiyon ile borik asit eldesinde süper kritik koşullarda etanol kullanılmıştır ve ekstraksiyon prosesinde borik asit ile etanol arasındaki etkileşimler incelenmiştir. Reaktör ısıtılmadan önce reaktörde ve borularda bulunan oksijeni uzaklaştırmak için azot gazı geçirilmiştir. Tinkal-etanol karışımı tasarlanan basınç ve sıcaklıkta ekstrakte edilmiştir. Daha sonra genleştirme ünitesinde sıvılaştıran etanol-borik asit karışımı kurutma ünitesinde birbirinden ayrılmıştır. Ancak ekstraksiyon sırasında tinkalden yalnızca borik asit değil bir miktar su da ayrılmıştır. Proses sonucu maksimum borik asit ekstraksiyon verimi kütlece %32,6 olarak hesaplanmıştır [24].

Çizelge 3.9’da görüldüğü üzere borik asitin özellikle metanolde olmak üzere etanol ve gliserolde de çözünürlüğü oldukça yüksektir. Bu nedenle üretim sonrasında yan ürünlerden borik asitin ayrılması sırasında bu özellik fayda sağlamaktadır.

Çizelge 3.9. Borik asitin bazı organik bileşiklerdeki çözünürlüğü [25]

Organik Çözücü	Sıcaklık, °C	Kütlece borik asit, %
Etanol	25	11,96
Metanol	25	22,66
Gliserol (98.5%)	20	19,90
Gliserol (86.5%)	20	21,10
Etilen glikol	25	13,60
Dietilen glikol	25	13,60
Etil asetat	25	1,50
Aseton	25	0,60
Glasiyal asetik asit	30	6,30
1-Propanol	25	7,34

Ancak borik asit metanol varlığında uygun sıcaklıkta Eş. 3.16, 3.17 ve 3.18 reaksiyonlarındaki gibi trimetil borata dönüşebilmektedir. Oluşan trimetil borat azeotropu reaksiyon ortamından sürekli olarak uzaklaştırılmıyorsa ve ortamda su bulunuyorsa bu durum bu reaksiyonları tersi yönde etkiler [26].



Kolemanitin safsızlıkları çözmeyecek kadar zayıf ancak borik asitten daha kuvvetli olan asitlerle reaksiyonunun sülfürik asit ile reaksiyona bir alternatif olabileceğinden bahsedilmişti. Buna göre kolemanitin asetik asit çözeltilerinde çözünmesi üzerine yapılan bir çalışmada, Eş. 3.7'de verilen reaksiyona göre %99,45'lik maksimum çözünme 80°C, katı/sıvı oranı 1/100 g/ml, asit konsantrasyonu %17, 200 rpm karıştırma hızı ve 10 dak reaksiyon süresinde sağlanmıştır. Maliyetler de göz önünde bulundurulduğunda optimum proses şartları 35°C, katı/sıvı oranı 5/100 g/ml, asit konsantrasyonu %10, karıştırma hızı 200 rpm ve reaksiyon süresi 10 dakika olarak belirlenmiştir. Bu şartlarda %87,57'lik B₂O₃ verimi elde edilmiştir [27].

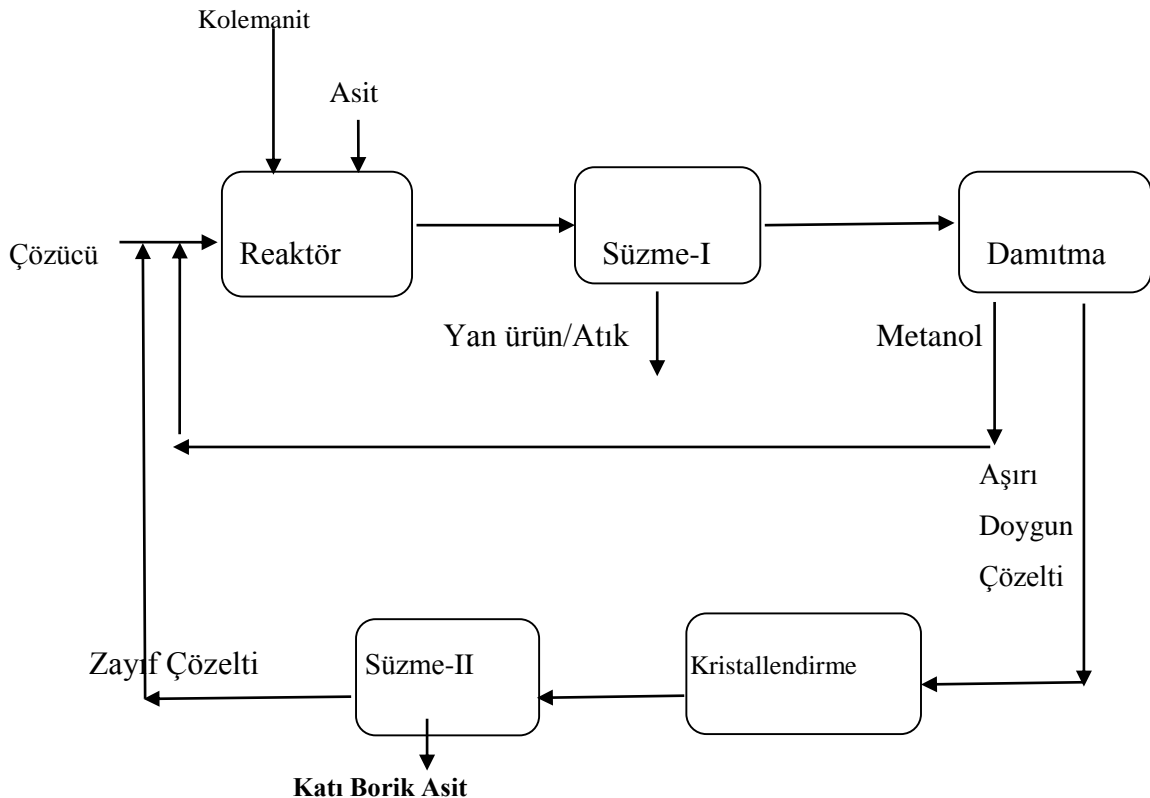
Tüm bu çalışmalar göstermektedir ki mevcut borik asit üretimini hem çevresel açıdan hem de maliyet açısından iyileştirmek adına birçok deneme yapılmıştır. Bunların ışığında yürütülecek olan bu tez çalışmasının da temel hedefi budur. Bu doğrultuda, kolemanitten borik asit üretimi sırasında borik asitin metanoldeki yüksek çözünürlüğünden yararlanarak prosesteki kristalizatör maliyetinin düşürülebileceği, sülfürik asite kıyasla daha zayıf bir asit olan asetik asitin reaktant olarak kullanılması ile de aynı ürün kalitesinde daha çevreci bir proses elde edebilmek öngörülmektedir ve bu hususlar araştırılacaktır.

4. MATERYAL VE METOD

4.1. Yaklaşım

Tez çalışmasının birinci aşaması olan kolemanitten çözücü olarak metanol-su karışımı, reaktant olarak sülfürik asit kullanımıyla borik asit üretiminin incelenmesi için, öncelikle uygun çözücü koşullarının belirlenmesi planlanmıştır. Bunun için farklı sıcaklıklarda ve kütlece farklı oranlarda metanol-su karışımlarındaki borik asit çözünürlüğü tespit edilerek optimum koşul seçimi plânlanmıştır. Sonrasında proses ekonomisi açısından damıtma yoluyla metanolün sisteme geri kazanımının incelenmesi plânlanmıştır. Bu doğrultuda gerekli hesaplamalar yapılarak üretim aşamasına geçilmiştir. Yürütülen çalışmalar ışığında en uygun üretim koşulları belirlenmiştir.

İkinci aşamada ise kolemanitten borik asit üretiminde reaktant olarak asetik asit kullanımı, çözücü olarak yalnızca su kullanımı ve metanol-su karışımı kullanımının karşılaştırılarak incelenmesi plânlanmıştır. Çalışmalar birinci aşama doğrultusunda yürütülmüştür. Her iki aşama için geliştirilmek ve olgunlaştırılmak üzere önerilen akım şemasının temel unsurları Şekil 4.1' de verilmektedir.



Şekil 4.1. Akım şemasının temel unsurları

4.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Yürütülen deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasal maddeler, cihazlar ve malzemeler aşağıda belirtilmiştir.

4.2.1. Deneyleerde kullanılan kimyasal maddeler

Borik Asit (H_3BO_3): Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü Emet Bor ve Asit Fabrikası İşletme Müdürlüğü'nden temin edilmiştir. Kullanılan borik asite ait kimyasal bileşim ve boyut analizi Çizelge 4.1 ve Çizelge 4.2'de verilmiştir [12].

Çizelge 4.1. Kullanılan borik asitin kimyasal bileşimi

İçerik	Birim	Değer
B ₂ O ₃	%	56,25 min.
Safiyet	%	99,90 min
SO ₄	ppm	130 max
Cl	ppm	10 max
Fe	ppm	7 max
As	mg/kg	0,40
Cd	mg/kg	<0,005
Pb	mg/kg	<0,01
Cr	mg/kg	<0,005
Hg	mg/kg	<0,01

Çizelge 4.2. Kullanılan borik asitin elek analizi

Boyut, mm	Birim	Değer
+ 1,000	%	4,00 max.
-0,063	%	4,00 max.

Kolemanit ($2CaO.3B_2O_3.5H_2O$): Molekül ağırlığı 411,08 g/mol, özgül yoğunluğu 2,42 g/cm³ (20°C) ve erime noktası 986°C olan kolemanit Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü Bigadiç İşletme Müdürlüğü'nden temin edilmiştir. B₂O₃ oranı %42,36'dır. Kullanılan kolemanitin kimyasal bileşimi XRF cihazı sonucuna göre Çizelge 4.3'te verilmiştir.

Çizelge 4.3. Kullanılan kolemanitin kimyasal bileşimi

İçerik	Konsantrasyon,%
B ₂ O ₃	42,360
H ₂ O	23,400
Na ₂ O	0,063
MgO	2,450
Al ₂ O ₃	0,720
SiO ₂	5,340
P ₂ O ₅	0,024
SO ₃	0,199
Cl	0,012
K ₂ O	0,278
CaO	24,080
TiO ₂	0,024
MnO	0,009
Fe ₂ O ₃	0,210
CuO	0,003
As ₂ O ₃	0,067
Rb ₂ O	0,001
SrO	0,733
ZrO ₂	0,033
MoO ₃	0,000

Metanol (CH₃OH): Merck markalıdır. Molekül ağırlığı 32,04 g/mol ve özgül yoğunluğu 0,79 g/ml (20°C)'dir. Kaynama noktası 64,5 °C 'dir.

Sülfürik Asit (H₂SO₄): %95-98 lik Sülfürik asit Merck markalıdır. Molekül ağırlığı 98,08 g/mol, yoğunluğu 1,84 g/cm³ (20°C) 'tür.

Asetik Asit (CH₃COOH): Glasiyel asit olarak da adlandırılan %99-100'lük asetik asit Merck markalıdır. Molekül ağırlığı 60,05 g/mol, yoğunluğu 1,05 g/cm³ (20°C)'tür.

4.2.2. Analizlerde kullanılan kimyasal maddeler

Sodyum hidroksit (NaOH): Merck markalı, susuz pelettir. Saflığı % 99 ve molekül ağırlığı 40,00 g/mol'dür. Yoğunluğu 2,13 g/cm³ (20°C) tür. İstenen molaritede çözeltisi tartımı alınan peletin saf su ile hacme tamamlanmasıyla hazırlanır.

Hidroklorik asit (HCl): Merck marka derişik (% 37'lik) asittir. Yoğunluğu 1,19 g/cm³ (20°C) ve saflığı % 37-38 aralığındadır. İstenen molaritede çözeltisi hacme tamamlanarak hazırlanır.

D (-) Mannitol (C₆H₁₄O₆): Hylan markadır. Molekül ağırlığı 182,17 g/mol'dür. B₂O₃ analizi sırasında borik asitin iyonlaşmasını sağlar böylece dönüm noktası tespitini kolaylaştırır.

Metil Red İndikatörü: Merck markalı, asidik ortamlarda kırmızı renk alan bir asit-baz indikatörüdür.

Fenolftalein İndikatörü: Merck markalı, bazik ortamda pembe renk alan bir asit-baz indikatörüdür.

4.3. Kullanılan Cihaz ve Malzemeler

Cam malzemeler: 250, 400, 600 ve 1000 ml'lik beher, 500 ml'lik erlen, 130 °C'lik 76mm-Hg termometre, 5 ve 10 ml'lik pipet, 100, 250, 500 ve 1000 ml'lik balon joje, 500 ml'lik balon, 500 ml'lik 3 boyunlu balon, 1000 ml'lik ceketli silindirik cam reaktör, 1000 ml nuçe erleni, 70 ve 150 mm saat camı, huni, desikatör

Ultra Saf Su Cihazı: Analiz hassasiyeti için Millipore marka Synergy UV model cihaz kullanılmıştır.

X Işını Difraktometresi (XRD): Ürünler ile ilgili karakteristik olarak bilgi edinmek amacıyla ETİ Maden İşletmeleri Gen. Müd. Teknoloji Daire Bşk.'a ait Rigaku marka D/MAX 2200 model cihaz kullanılmıştır.

Atomik Absorbsiyon Spektrometresi (AAS): Eser miktardaki elementlerin ppm ve ppb düzeydeki kantitatif analizleri için ETİ Maden İşletmeleri Gen. Müd. Teknoloji Daire Bşk.'a ait Varian marka 240FS AA model cihaz kullanılmıştır.

İndüktif Eşleşmiş Plazma-Optik Emisyon Spektrometresi (ICP-OES): Düşük derişimdeki elementleri emisyon prensibiyle ölçülmesini sağlayan Varian marka Vista-MPX CCD Simultaneous model cihaz kullanılmıştır.

Etüv: Ürünlerin kurutulması için Memmert marka cihaz kullanılmıştır.

Manyetik Karıştırıcı Balon Isıtıcı: Analog hız ve sıcaklık kontrollü, 250, 500 ve 1000 ml balonlar için uygun cihaz kullanılmıştır.

Sirkülatörlü Su Banyosu: Reaktörde sıcaklık kontrolü için Polyscience marka 8212 model cihaz kullanılmıştır.

Vakumlu Pompa: Süzme işlemini vakumlu gerçekleştirebilmek için Vacuubrand markalı CVC 2000 model cihaz kullanılmıştır.

Ceketli Buhner Hunisi: Sirkülatörlü su banyosu sistemine bağlanarak süzme esnasında sıcaklığın muhafaza edilerek daha etkin bir süzme için kullanılan metal bir alettir.

Porselen Buhner Hunisi: Süzme işlemi için kullanılmıştır.

Hassas Terazî: Mettler Toledo marka XS205DU model cihaz kullanılmıştır.

pH metre: Schott marka Lab 850 model cihaz kullanılmıştır.

Türbidimetre: Hach marka 2100P model cihaz kullanılmıştır.

Siyah Bant Süzgeç Kağıdı: 125 mm çapında ve 84 g/m² ağırlıklı Sartorius marka 388 kodlu süzgeç kağıdı kullanılmıştır.

4.4. Analiz Yöntemleri

Katı ve Sıvıda B₂O₃ Tayini: Katı borik asit numunelerinde ve sıvı borik asit çözeltilerinde bor miktarını tayin etmek amacıyla yapılır. Katı borik asit kaynamış saf suda çözülüp soğutulduktan sonra, sıvı ise bir miktar saf su ile tamamlandıktan sonra titrimetrik yöntemle analiz edilir. Titrasyon sonucu, borik asit cinsinden hesaplanarak kaydedilir.

Cevherde B₂O₃ Tayini: Jipste ve şlamdaki bor miktarını tayin etmek amacıyla yapılır. Katı ürün derişik HCl ve kaynamış saf su ile çözülüp soğutulduktan sonra titrimetrik yöntemle analiz edilir. Titrasyon sonucu, borik asit cinsinden hesaplanarak kaydedilir.

Sülfat Analizi: Numunedeki sülfat miktarını ppm cinsinden tayin etmek amacıyla yapılır. Numunenin tartımı alınıp balon jodede hazırlanan çözeltilisi türbidimetrede okutulur. Okunan değere göre standart grafiğinden gerçek değer okunur.

Analiz yöntemleri ve cihaz kullanma işlemleri detaylı açıklama ve örnekleriyle EK-2' de verilmiştir.

5. DENEYSEL ÇALIŞMA

5.1. Deneysel Çalışma İçin Uygun Koşul ve Parametrelerin Belirlenmesi

5.1.1. Metanol-su karışımları içinde borik asit çözünürlüğü

Planlanan reaksiyon için uygun çözücü ortamını kullanabilmek amacıyla öncelikle farklı sıcaklıklarda ve kütlece farklı oranlarda metanol-su karışımlarındaki borik asit çözünürlüğü ile ilgili çalışmalar Resim 5.1'deki deney düzeneği ile yapılmıştır. Sıcaklık değerleri olarak 20 °C - 30 °C - 40 °C - 50 °C ve 60 °C seçilmiştir. Kütlece oranlar ise kütlece %100 metanol, %80 metanol, %60 metanol, %50 metanol, %40 metanol, %20 metanol ve %100 saf su içerecek şekilde belirlenmiştir.

Kütlece orana göre hazırlanan çözelti 5 farklı sıcaklıkta çözünürlük değeri elde edebilmek için 5 adet 250 ml'lik balon josenin her birine elliser ml koyulmak suretiyle paylaştırılmıştır. Çeker ocak altında, her biri belirlenen sıcaklık değerine ayarlanmış olan manyetik karıştırıcı ceketli ısıtıcılara koyulan balon jodelere borik asit ilavesi yapılmaya başlanmıştır. Çözeltiler aşırı doygun olana dek tam çözünme gerçekleşen çözeltilere borik asit ilavesi yapılarak çözme işlemi sıcaklık kontrollü olarak devam ettirilmiştir. Çözünmenin durduğu ve balon joje dibinde çökme oluştuğu gözlemlendikten sonra karıştırma işlemine son verilmiştir. Sıcaklık sürekli olarak kontrol altında olup ceketli ısıtıcılarda sabit tutularak tam çökme gerçekleşmesi için yaklaşık 60 dak bekletilmiştir. Berrak kısım oluştuğundan sonra her birinden 10 ml çekilerek çözeltilerde B₂O₃ analizi yapılmıştır. Bu analiz sonucuna göre ml'de çözünen borik asit miktarı her sıcaklık için belirlenmiştir. Farklı kütlece oranlar için bu yöntem tekrarlanmıştır.



Resim 5.1. Çözünürlük tespiti deney düzeneği

5.1.2. Metanolün geri kazanım çalışmaları

Çalışma, plânlanan reaksiyonda metanolün kullanıldıktan sonra hangi oranda geri kazanılabileceği ve prosesin kristalizatör maliyetini düşürme odaklıdır. Metanolün sistemden ayrıldığı sırada katı borik asitin oluşan aşırı doymuş çözelti dolayısıyla çökmesi değerlendirilmiştir. Çalışmalar adi damıtma prensibine dayanmaktadır.

Çalışılmak istenilen kütlece metanol-su oranındaki çözelti hazırlandıktan sonra 5.1.1 bölümünde yürütülen çözünürlük değerleri göz önünde bulundurularak doymuş çözelti oluşturabilmek için çalışılmak istenilen sıcaklığa karşılık katı borik asit miktarı belirlenip, Resim 5.2’de görülen deney düzeneğindeki 3 boyunlu balon içerisine çözelti ile beraber eklenmiştir. Balon manyetik karıştırıcı ceketli ısıtıcıda istenen sıcaklığa getirilirken aynı zamanda çözünme sağlanmıştır. Çözünme sağlandıktan sonra ortam sıcaklığı metanolün kaynama noktası olan 64,7 °C’ye [29] ulaşılabilecek şekilde ayarlanmıştır. Ancak metanol-su karışımının buhar-sıvı faz dengesi eğrisi göz önünde bulundurulduğunda, karışımdan metanol ayrıldıkça karışımdaki mol fraksiyonları değişecektir. Bu durum karışımın kaynama noktasını arttırıcı yönde etkilemektedir [30]. Ayrıca karışımdaki safsızlıklar veya reaksiyona girmeden kalan asit de kaynama noktasına etki edebilir. Dolayısıyla çalışma, sıcaklık kontrollü olarak yürütülmüştür.

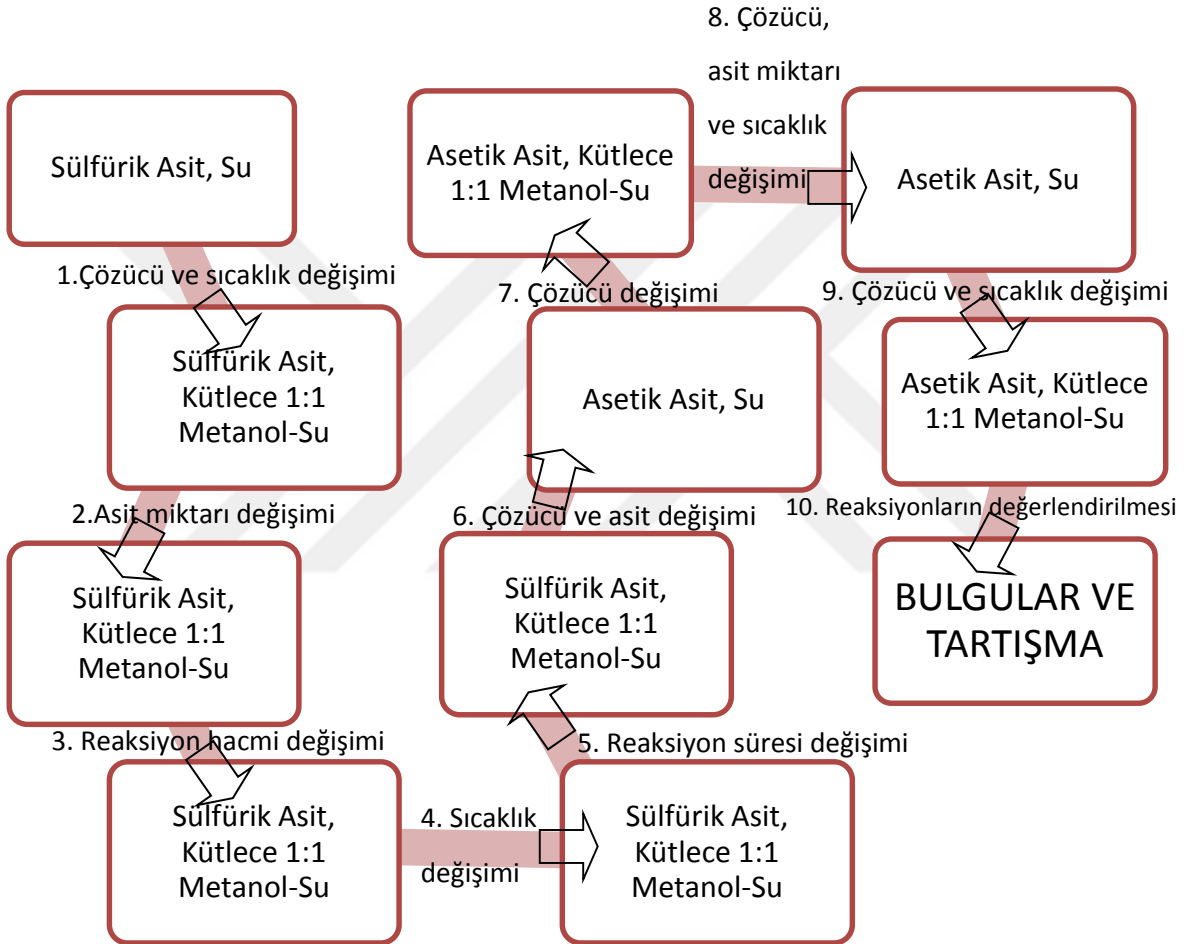
Damıtılan metanol toplama kabında toplanırken, 3 boyunlu balon içinde kütle oranının değişiminden ötürü kaptaki katı borik asit birikimi olmaktadır. Damıtma sona erdiğinde toplanan metanol miktarı, 3 boyunlu balonda kalan çözelti miktarı ve katı borik asit birikim miktarı kaydedilmiştir. Çözeltide ve katı borik asitte B₂O₃ analizi yapılarak hem çözünürlük verileri hem de ürün safiyeti teyit edilmiştir.



Resim 5.2. Adi damıtma deney düzeneği

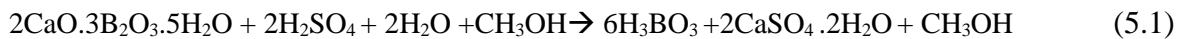
5.1.3. Borik asit üretimi için ön deneyler

5.1.1 ve 5.1.2 bölümleri deney bulguları ışığında uygun reaksiyon ortamı belirlendikten sonra; sıcaklık, pH, asit miktarı, reaksiyon süresi gibi parametreler göz önünde bulundurularak en uygun koşulların belirlenebilmesi için Şekil.8’deki görüldüğü gibi bir seri çalışma yürütülmüştür.

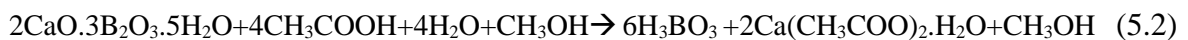


Şekil 5.1. Yürütülen deneyler serisi

Sülfürik asitin kullanıldığı reaksiyon



Asetik asitin kullanıldığı reaksiyon



şeklinde ifade edilebilir. Deneylede stoikiometrik miktarlar hesaplanırken bu reaksiyon ifadeleri esas alınmıştır.

Hammadde Hesabı: Deneylede kullanılan kolemanit %42,36 B₂O₃ içermektedir. Borik asitin %B₂O₃ değeri %56,297 olarak kabul edilmiştir.

Sülfürik asit: 75 g Borik Asit eldesi için → B₂O₃ olarak $75 \cdot 0,56297 = 42,22$ g B₂O₃

$42 / 0,4236 = 99,15$ g Kolemanit gereklidir. 100 g tartım alınır. Saf Kolemanitteki B₂O₃ miktarı 208,85 g'dır. Bu değer için reaksiyona göre stoikiometrik olarak gerekli asit miktarı, asitin %100 lük olması durumunda 196 g'dır. 42 g B₂O₃ için ise $39,88 \cong 40$ g asit gerekmektedir. Elimizde bulunan %95,98 lik H₂SO₄'ten $40 / 0,9598 = 41,67$ g sülfürik asit gereklidir. (d=1,84 g/cm³)

$41,67 / 1,84 = 22,64$ ml sülfürik asit gereklidir. Asitin bir miktar fazlasını koymakta fayda vardır çünkü kolemanitin içerisindeki safsızlıklar -killer- asiti bünyesine alır.

Asetik asit: 75 g Borik Asit eldesi için → B₂O₃ olarak $75 \cdot 0,56297 = 42,22$ g B₂O₃

$42 / 0,4236 = 99,15$ g Kolemanit gereklidir. 100 g tartım alınır. Saf Kolemanitteki B₂O₃ miktarı 208,85 g'dır. Bu değer için reaksiyona göre stoikiometrik olarak gerekli asit miktarı, asitin %100'lük olması durumunda 240 g'dır. 42 g B₂O₃ için ise $\cong 48$ g asit gerekmektedir. Elimizde bulunan %99'luk CH₃COOH'ten $48 / 0,99 = 48,48$ g asetik asit gereklidir. (d=1,0495 g/cm³)

$48,48 / 1,0495 = 46,19$ ml asetik asit gereklidir. Asitin bir miktar fazlasını koymakta fayda vardır çünkü kolemanitin içerisindeki safsızlıklar-killer-asiti bünyesine alır.



Resim 5.3. Deney düzeneği

Deneyin Yapılışı: Reaksiyon için belirlenen çözücü cam reaktörün içerisine koyulmuştur ve karıştırma hızı 300 rpm olarak ayarlanmıştır. Sirkülasyonlu su banyosu sıcaklık değeri, reaksiyon için belirlenen sıcaklığa ayarlanmıştır. Sıcaklık kontrollü olarak belirlenen asit miktarı çözücü içerisine eklenmiş ve çözücü ile karışması sağlanmıştır. Reaktör sıcaklığı istenen değere ulaştığı anda kolemanit ilavesi yapılmıştır. Sonrasında belirli aralıklarla, planlanan reaksiyon süresince reaksiyonun sıcaklık ve pH kontrolü yapılmıştır. Deney düzeneği Resim 5.3'te verilmiştir.

Belirlenen reaksiyon süresi sonunda süzme işlemi yapılmak üzere çözelti alımı reaktörün altındaki vanadan yapılmıştır. Şlam siyah bant süzgeç kağıdı kullanılarak Resim 5.4'te görülen vakumlu filtrasyon sistemi ile çözeltiden ayrılmıştır. Yaş şlam ağırlığı kaydedildikten sonra kuruması için 50°C etüvde 5 saat bekletilmiştir. Etüvden alınan şlam desikatörde bekletilip oda sıcaklığına getirildikten sonra kuru ağırlığı kaydedilmiştir. %B₂O₃ oranı için analizi yapılmıştır. Elde edilen süzütünün ise sıcaklığı ve pH değeri

kaydedildikten sonra basit damıtma yoluyla metanol sisteme geri kazandırılmak üzere süzütüden ayrılmış ve kalan çözelti kristallenmesi için soğumaya bırakılmıştır. Kristal oluşumu yeterince gözlemlendikten ve çözelti sıcaklığı 20 °C'yi gösterdikten sonra, oluşan kristaller siyah bant süzgeç kağıdı kullanılarak Resim 5.4'teki vakumlu filtrasyon sistemi ile çözülden ayrılmıştır. Yaş ürün ağırlığı kaydedildikten sonra kuruması için 50 °C etüvde 5 saat bekletilmiştir. Etüvden alınan ürün desikatörde bekletilip oda sıcaklığına getirildikten sonra kuru ağırlığı kaydedilmiştir. Süzme sonrası kalan zayıf çözelti ve katı ürün bileşimi için gerekli analizler yapılmıştır. Analizler sonucuna göre kütle dengeliği kontrol edilmiştir.



Resim 5.4. Vakumlu filtrasyon düzeneği

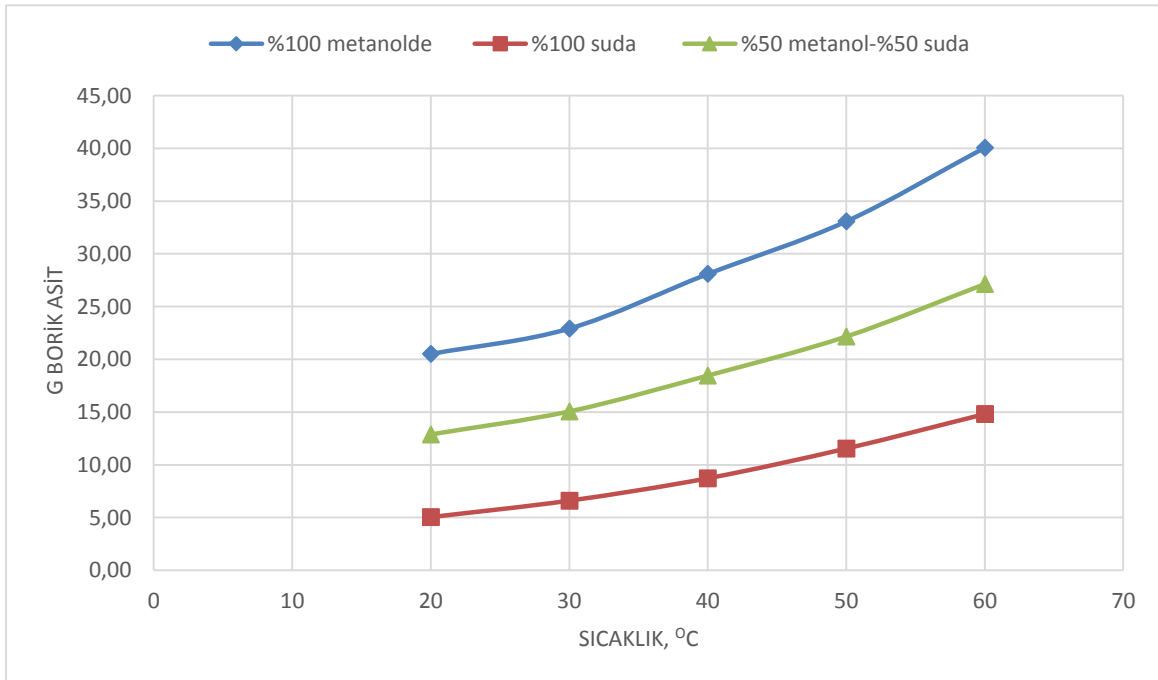
6. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

6.1. Çalışma Koşulları İle İlgili Bulgular

6.1.1. Çözünürlük değerlendirmesi

5.1.1 bölümünde metodu anlatılan deneyler sonucunda, borik asitin metanolde suya kıyasla daha yüksek bir çözünme gösterdiği desteklenmiş, dolayısıyla borik asitin su-metanol karışımında da suya kıyasla daha yüksek çözünme gösterdiği doğrulanmıştır. Bu durum ile mevcut prosesteki kristalizasyon aşamasında planlanan enerji tasarrufunun sağlanabileceği, deneyler doğrultusunda desteklenmiştir.

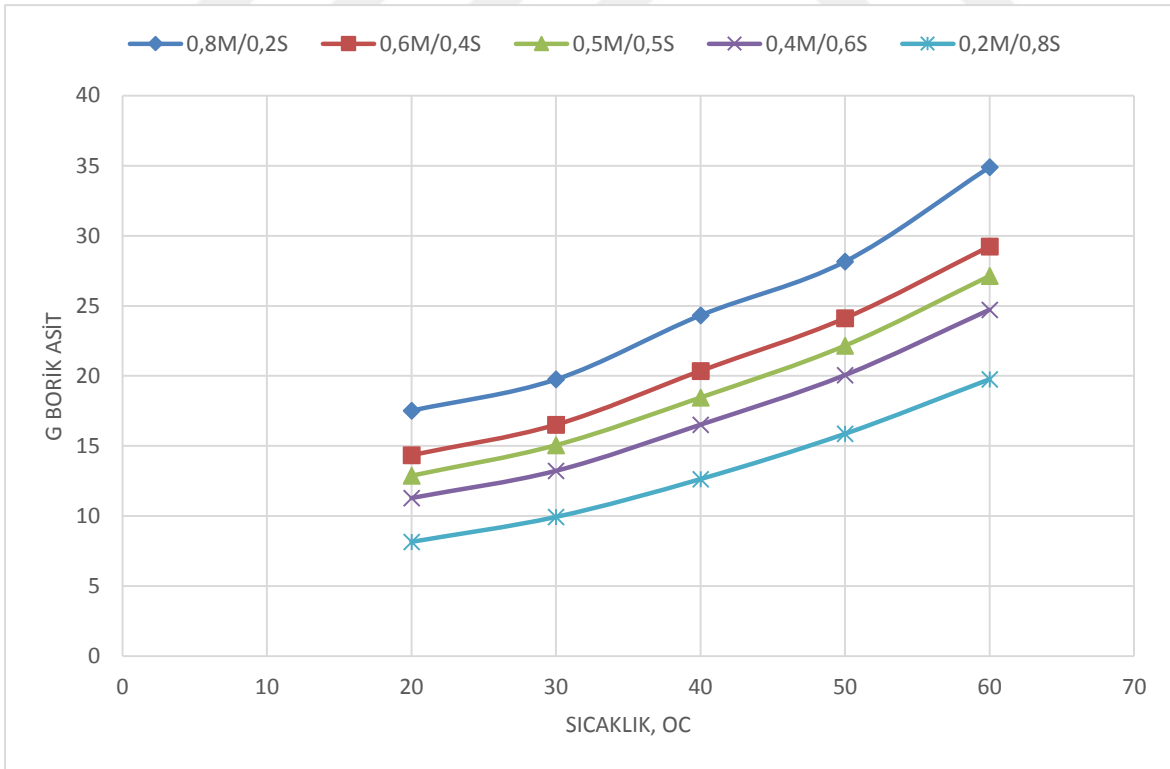
20 °C, 30 °C, 40 °C, 50 °C ve 60 °C olmak üzere 5 farklı sıcaklık değerinde, kütlece %100 metanol, %80 metanol-%20su, %60 metanol-%40 su, %50 metanol-%50 su, %40 metanol-%60 su, %20 metanol-%80 su ve %100 su oranlarına sahip çözeltilerin her biri için borik asitin çözünürlük değerleri kantitatif analiz yoluyla tespit edilmiştir. Bu tespitler doğrultusunda veriler teorik olarak beklenen değerler ile karşılaştırılıp, ayrıntılı sonuçlar EK-3'te çizelgeler halinde sunulmuştur.



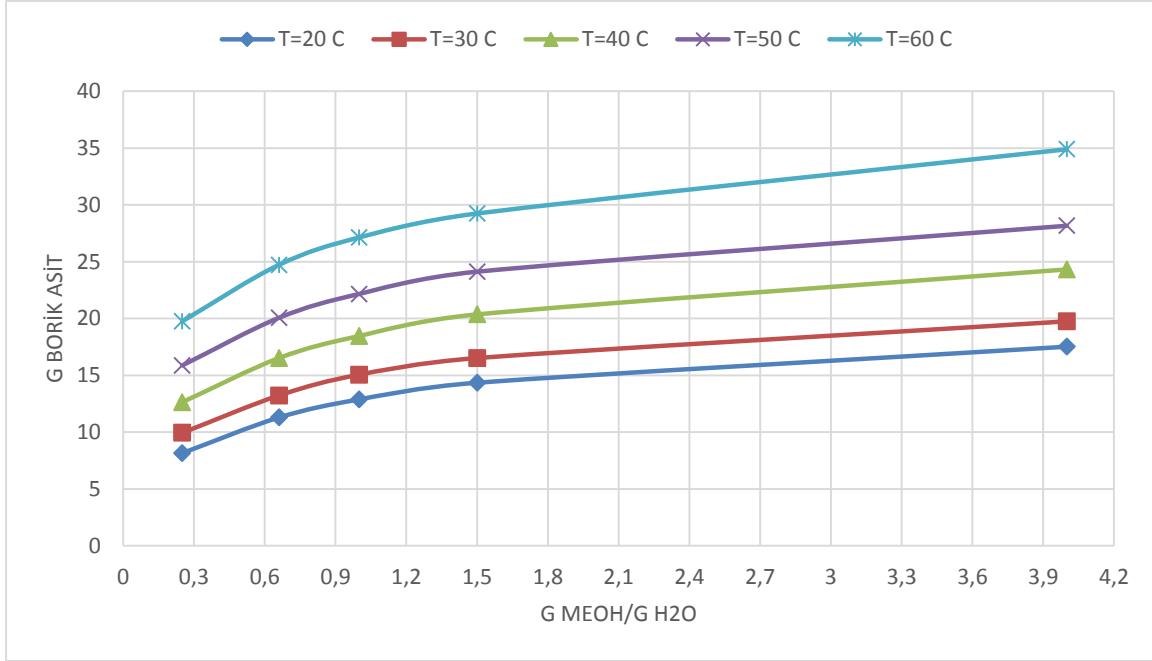
Şekil 6.1. Farklı sıcaklıklarda kütlece %100 metanol- %50 metanol ve %100 suda borik asit çözünürlüğü, g/100 g çözücü

Şekil 6.1'deki 1 numaralı eğri borik asitin %100 metanol içerisindeki, 2 numaralı eğri %50 metanol - %50 su içerisindeki ve 3 numaralı eğri %100 su içerisindeki çözünürlük eğrisini göstermektedir. Görüldüğü üzere en yüksek çözünürlük değerleri %100 metanol içerisinde yani 1 numaralı egride gözlenmiştir. 2 numaralı eğri değerleri 3 numaralı eğri değerlerinin neredeyse iki katı değerindedir. Bu durum çözücüde metanol ihtivasının bir avantajı olarak görülür. Sıcaklık arttıkça çözünürlük artış göstermektedir. Bu artış oranı 30°C'den sonra daha çok ivme kazanmıştır.

Şekil 6.2'de %50-metanol-%50 su oranından farklı diğer kütle oranlardaki çözünürlükler sıcaklığa karşı verilmiştir. 20 °C'deki çözünürlük değerleri birbirine yakınlık gösterirken, Şekil 6.1'de de olduğu gibi sıcaklık arttıkça eğriler arası fark da artmaktadır. En yüksek çözünürlük elbette ki metanolün kütlece en yüksek yüzdeye sahip olduğu %80 metanol-%20 su karışımı ifade eden egride gözlenmiştir. En düşük çözünürlük ise su bakımından kütlece en yüksek yüzdeye sahip olan %20 metanol-%80 su karışımını ifade eden egride gözlenmiştir.

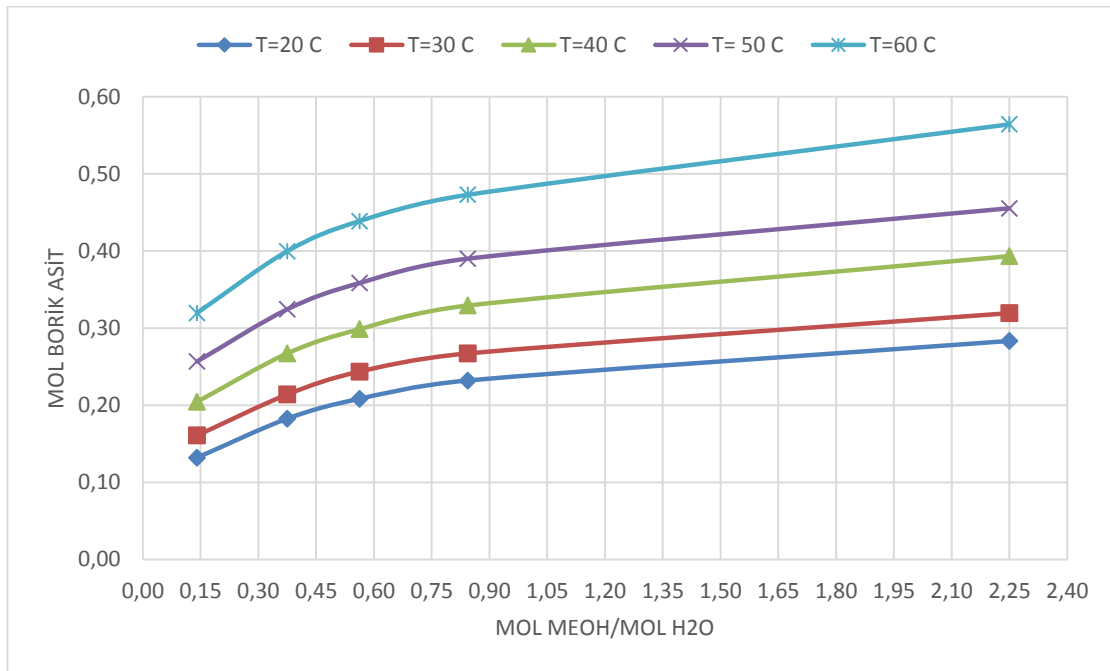


Şekil 6.2. Farklı sıcaklıklarda kütlece farklı oranlardaki çözeltilerde borik asit çözünürlüğü, g/100 g çözücü



Şekil 6.3. Farklı kütesel oranlarda sıcaklığa göre borik asit çözünürlük değerleri, g/g çözücü

Şekil 6.3'teki eğriler aynı çözünürlük verileri kullanılarak farklı sıcaklık değerlerinde farklı kütesel oranlara göre çizilmiştir. Böylece % metanol etkisi daha rahat görülebilmektedir. En yüksek çözünürlük değerlerinin 60 °C'da olduğu bu grafikten de anlaşılmaktadır.



Şekil 6.4. Farklı sıcaklıklarda farklı mol oranlarına göre borik asitin molce çözünürlük değerleri, mol/mol çözücü

Şekil 6.4'teki eğriler de aynı çözünürlük verilerinin molce çizilmiş halidir. Grafik eğrileri Şekil 6.3 ile benzerlik göstermektedir.

Tüm bu değerlendirmeler göz önünde bulundurulduğunda, metanolün çözünürlüğe göz ardı edilemeyecek ölçüde artı sağladığı açıktır. Ancak hem metanolün fiziksel ve kimyasal özellikleri hem de geliştirilmesi planlanan prosesin maliyet ve üretim kalitesi de dikkate alınarak çalışma sıcaklığı ve çözücü konsantrasyonuna karar verilmiştir.

Her ne kadar en yüksek çözünürlük 60°C'de gözlenmiş olsa da, bu değer metanolün kaynama noktası olan 64,7°C'ye yakınlığı düşündürücü bir durumdur. Ancak kapalı sistemde çalışması durumunda buharlaşmadan kaynaklı metanol kayıpları engellenebilmektedir. Dolayısıyla bu durumda çözünürlük avantajı daha baskın gelerek reaksiyon sıcaklığı olarak 60 °C kararlaştırılmıştır.

Çözücünün kütlece bileşimleri karşılaştırıldığında, Şekil 6.3'e bakıldığında borik asit çözünürlüğündeki esas artışın, kütlece %50 metanol -%50 su karışım oranına kadar gerçekleştiği anlaşılmaktadır. Kütlece %80 metanol-%20 su karışımı içerisindeki çözünürlük biraz daha yüksek olsa bile çalışma sıcaklığı olarak 60°C karar verildiğinden bu sıcaklıkta metanol oranının fazla olması daha fazla metanol kaybı yaşanabileceği anlamı taşımaktadır. Bu durum da proseste metanolün geri kazanım oranını düşürerek maliyeti arttırıcı bir unsur olarak göze çarpar. Dolayısıyla kütle oran olarak %50 metanol-%50 su oranı uzlaşılabilir makul bir oran olarak benimsenmiştir.

6.1.2. Metanol geri kazanımı değerlendirilmesi

5.1.2 bölümünde metodu anlatılan deneyler sonucunda metanol-su-borik asit çözeltisinden damıtma yoluyla metanol ayrılarak, hem metanolün geri kazanımı hem de su ve metanol arasındaki çözünürlük farkından dolayı metanolün çözücüden ayrılmasıyla çözeltinin aşırı doygunluğa ulaşmış borik asitin dibe çökmesi durumu gözlenmiştir.

Çözünürlük değerlerine karşın damıtma sonunda çökmüş olması beklenen teorik borik asit değerleri Çizelge 6.1'de verilmiştir.

Çizelge 6.1. Damıtma sonunda çökmesi beklenen teorik borik asit (B.A.) değerleri

1. Çözücü	2. Çözücü miktarı, ml	3. Çözücü su miktarı, ml	4. Çözücü metanol miktarı, ml	5. Çözücüde B.A. miktarı, g @ 50°C	6. Suda çözünen B.A. miktarının çözücü içindeki B.A' e katkısı g @50 °C	7. Metanolde çözünen B.A. miktarının çözücü içindeki B.A' e katkısı,g@50 °C	8. Damıtılan ve soğutulan çözeltideki B.A. miktarı, g @25 °C	9. Damıtma ve soğutma sonrası çökmesi beklenen B.A. miktarı, g @25 °C
%100 H ₂ O	400	400	-	46,16	46,16	-	23,22	22,94
%50H ₂ O- %50MeOH	400	176,52	223,48	74,92	20,37	54,55	10,24	64,68
%40 H ₂ O- %60MeOH	400	137,9	262,1	80,36	15,91	64,45	8,00	72,36
%20H ₂ O %80MeOH	400	65,97	334,03	92,76	7,61	85,15	3,83	88,93
%100 MeOH	400	-	400	104,52	-	104,52	-	104,52

6.1.1 bölümündeki bulgulara göre borik asitin her bir çözücü için 50°C'deki çözünürlükleri bilinmektedir (Bkz. EK-3) . Bu değerler kullanılan çözücü miktarı ile oranlanarak Çizelge 6.1'de 5. sütunda verilmiştir. Borik asitin yalnızca sudaki çözünürlüğü ise 50°C'de 115,4 g/L'dir. Bu değer de her bir çözücünün 3. sütundaki su miktarı ile oranlanıp hesaplanmasıyla 6. sütunda verilmiştir. Damıtma sırasında %100 metanol damıtımı yapıldığı varsayılırsa, bu iki değer arasındaki fark damıtma sırasında çökmesi gereken borik asit miktarını verir. Teorik olarak hesaplanan bu değer 7. sütunda verilmiştir. Ancak elbette ki damıtma %100 verimle gerçekleşmez. Bunun yanı sıra damıtma sırasında sıcaklık 50°C'de sabit kalmadığından sıcaklık arttıkça borik asitin de çözünürlüğü artmaktadır. Bu durum teorik olarak çökmesi beklenen borik asit miktarını düşürmekte ve çözeltideki borik asit miktarını artırmaktadır.

Damıtılan sıcak çözelti 25°C'ye kadar soğutulmuş ve kristallenme olayı gözlenerek borik asitin çökmesi beklenmiştir. Borik asitin 25°C sudaki çözünürlüğü 58,05 g/L dir. Bu değer her bir çözücünün 3. sütundaki su miktarı ile oranlanıp hesaplanmasıyla 8. sütunda verilmiştir. Dolayısıyla çökme miktarı 50 °C'deki 400 ml çözeltide çözünen borik asit

miktarı ile 25°C'ye soğutulan çözeltideki borik asit miktarı arasındaki fark ile hesaplanarak teorik olan bu değer 9. sütunda verilmiştir. Çizelge 6.2'de ise deneysel olarak elde edilen çökme miktarları verilmiştir. Tartım, süzme, damıtmanın %100 verimle gerçekleştirilememesi dolayısıyla çözeltide metanol kalması ve sıcaklık ölçümü gibi deneysel durumlardan kaynaklanabilecek hatalar göz ardı edilirse bu değerler, Çizelge 6.1'de 9. sütundaki teorik değerler ile karşılaştırıldığında birbirine oldukça yakındır.

Çizelge 6.2. Deneysel olarak damıtma sonrası elde edilen borik asit ve metanol miktarları

Çözücü	Damıtma sonrası çöken B.A. miktarı, g @25°C	Damıtma sonrası toplanan metanol, ml
%100su	22,50	-
%50su-%50metanol	62,56	216
%40 su-%60metanol	70,48	255
%20su- %80metanol	86,43	325
%100metanol	104,30	395

Çizelge 6.1 ve Çizelge 6.2'de görüldüğü üzere %100 su kullanımına göre %50 metanol - %50 su karışımı kullanıldığında borik asit çözünürlüğünün ve buna bağlı olarak metanolün çözeltiden ayrılmasıyla kristallenme aşamasında elde edilen borik asit miktarının neredeyse 3 katına çıktığı görülmektedir. Böylece 6.1.1 bölümünde belirlenen çözücü oranı olan %50 metanol - %50 su çözücüsü seçiminin kabul edilebilir olduğu doğrulanmaktadır. Bu durumun prosesteki kristalizatöre nazaran daha az miktarda enerji gerektireceği açıktır. Bunun yanı sıra metanolün geri kazanımı da mümkün olduğundan daha ekonomik bir metod olabileceği ve üretim reaksiyonlarının bu şartlarda incelenmeye değer olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

6.1.3. Borik asit üretimi ön deneylerin değerlendirilmesi

Çözücüsünün kütleli oranı ve sıcaklığı belirlenen borik asit üretim koşullarının, Bölüm 5.1.3 – Şekil 5.1’de verilen adımlar doğrultusunda yürütülen deneylerde de asit çeşidi, asit miktarı, sıcaklık ve reaksiyon süreleri değiştirilerek reaksiyonlar karşılaştırılmıştır. 6.1.1’de reaksiyonun sıcaklığı ile ilgili bir ön seçim yapılmış olmasına rağmen reaksiyonlar arasında sıcaklık etkisini gözlemleyebilmek adına sıcaklık da değiştirilen parametreler arasında yer almaktadır. Reaksiyonda çözücü olarak mevcut prosten farklı olarak metanol-su karışımı kullanımının araştırılmasına dayalı olan çalışmada hem sülfürik asitin hem de asetik asitin kullanıldığı reaksiyonlar için laboratuvar şartlarında kıyaslama yapabilmek adına öncelikle yalnızca suyun çözücü olarak kullanılması denenmiştir.

Çizelge 6.3 sülfürik asitin reaktant olarak kullanıldığı Eş. 5.1’deki denkleme göre, Çizelge 6.4 ise asetik asitin reaktant olarak kullanıldığı Eş. 5.2’deki reaksiyona göre yapılan deneylerin çalışma koşullarını ve sonuçlarını içermektedir.

Çizelge 6.3. Sülfürik asit ile gerçekleştirilen reaksiyonlar

	SET-1	SET-2	SET-3	SET-4	SET-5
Girenler	2CaO.3B ₂ O ₃ .5H ₂ O %95.98 lik H ₂ SO ₄ H ₂ O	2CaO.3B ₂ O ₃ .5H ₂ O %95.98 lik H ₂ SO ₄ H ₂ O CH ₃ OH	2CaO.3B ₂ O ₃ .5H ₂ O %95.98 lik H ₂ SO ₄ H ₂ O CH ₃ OH	2CaO.3B ₂ O ₃ .5H ₂ O %95.98 lik H ₂ SO ₄ H ₂ O CH ₃ OH	2CaO.3B ₂ O ₃ .5H ₂ O %95.98 lik H ₂ SO ₄ H ₂ O CH ₃ OH
Ürünler *	H ₃ BO ₃ CaSO ₄ .2H ₂ O	H ₃ BO ₃ CaSO ₄ .2H ₂ O CaSO ₄ .0,5H ₂ O	H ₃ BO ₃ CaSO ₄ .2H ₂ O CaSO ₄ .0,5H ₂ O	H ₃ BO ₃ CaSO ₄ .2H ₂ O CaSO ₄ .0,5H ₂ O	H ₃ BO ₃ CaSO ₄ .2H ₂ O CaSO ₄ .0,5H ₂ O
Asit miktarı, ml	60	60	70	60	53
Reaksiyon sıcaklığı, °C	88	60	60	60	60
Reaksiyon sonundaki pH	1,93	4,20	1,03	1,05	1,45
Reaksiyon süresi, dak	68	45	60	60	60
Reaksiyon karıştırma hızı, rpm	300	300	300	300	300
Çözücü hacmi, lt	1	0,8	0,9	0,9	0,9
Ürünlerde %B ₂ O ₃ analizi	H ₃ BO ₃ : %56,21 şlam : %8,62	H ₃ BO ₃ : % 56,15 şlam : % 14,36	H ₃ BO ₃ : % 55,97 şlam : % 10,74	H ₃ BO ₃ : %55,82 şlam : % 7,27	H ₃ BO ₃ : % 55,66 şlam : % 14,14
Dönüşüm, %	90,17	95,58	98,2	93,33	95
Katı ürüne göre verim, %	37,33	27,42	35,72	35,44	37,56
Süzüntü için g B.A/ml	0,068	0,098	0,093	0,099	0,07
Jips için g B.A/g jips	0,153	0,25	0,19	0,13	0,25
Geri besleme çözeltisi B ₂ O ₃ ,%	25,40	36,61	34,74	36,98	26,15

Çizelge 6.3.(devam) Sülfürik asit kullanılan reaksiyonlar

	SET-6	SET-7	SET-8	SET-9
Girenler	2CaO.3B ₂ O ₃ .5H ₂ O %95.98 lik H ₂ SO ₄ H ₂ O CH ₃ OH	2CaO.3B ₂ O ₃ .5H ₂ O %95.98 lik H ₂ SO ₄ H ₂ O CH ₃ OH	2CaO.3B ₂ O ₃ .5H ₂ O %95.98 lik H ₂ SO ₄ H ₂ O CH ₃ OH	2CaO.3B ₂ O ₃ .5H ₂ O %95.98 lik H ₂ SO ₄ H ₂ O CH ₃ OH
Ürünler *	H ₃ BO ₃ CaSO ₄ .2H ₂ O CaSO ₄ .0,5H ₂ O	H ₃ BO ₃ CaSO ₄ .2H ₂ O CaSO ₄ .0,5H ₂ O	H ₃ BO ₃ CaSO ₄ .2H ₂ O CaSO ₄ .0,5H ₂ O	H ₃ BO ₃ CaSO ₄ .2H ₂ O CaSO ₄ .0,5H ₂ O
Asit miktarı, ml	25	23	25	23
Reaksiyon sıcaklığı, °C	60	60	40	60
Reaksiyon sonundaki pH	1,10	1,15	4,17	4,39
Reaksiyon süresi, dak	60	60	60	30
Reaksiyon karıştırma hızı, rpm	300	300	300	300
Çözücü hacmi, lt	0,5	0,5	0,5	0,5
Ürünlerde %B ₂ O ₃ analizi	H ₃ BO ₃ : % 55,19 şlam : % 21,08	H ₃ BO ₃ : % 55,68 şlam : % 17,9	H ₃ BO ₃ : % 21,26 şlam : % 26,53	H ₃ BO ₃ : % 54,67 şlam : % 17,50
Katı ürüne göre verim , %	23	22	2,30	16
Dönüşüm, %	96	98	96,76	99
Süzüntü için g B.A/ml	0,07	0,067	0,1	0,1
Jips için g B.A/g jips	0,37	0,31	0,39	0,31
Geri besleme çözeltisi B ₂ O ₃ ,%	26,16	28,29	50,99	60,90

Çizelge 6.4. Asetik asit ile gerçekleştirilen reaksiyonlar

	SET-10	SET-11	SET-12	SET-13	SET-14
Girenler	2CaO.3B ₂ O ₃ .5H ₂ O %99 luk CH ₃ COOH H ₂ O	2CaO.3B ₂ O ₃ .5H ₂ O %99 luk CH ₃ COOH H ₂ O CH ₃ OH	2CaO.3B ₂ O ₃ .5H ₂ O %99 luk CH ₃ COOH H ₂ O	2CaO.3B ₂ O ₃ .5H ₂ O %99 luk CH ₃ COOH H ₂ O CH ₃ OH	2CaO.3B ₂ O ₃ .5H ₂ O %99 luk CH ₃ COOH H ₂ O CH ₃ OH
ürünler *	H ₃ BO ₃ Ca(CH ₃ COO) ₂	H ₃ BO ₃ Ca(CH ₃ COO) ₂	H ₃ BO ₃ Ca(CH ₃ COO) ₂	H ₃ BO ₃ Ca(CH ₃ COO) ₂	H ₃ BO ₃ Ca(CH ₃ COO) ₂
Asit miktarı, ml	132	132	50	50	50
Reaksiyon sıcaklığı, °C	50	50	88	60	60
Reaksiyon sonundaki pH	3,73	3,86	4,80	4,94	4,92
Reaksiyon süresi, dak	60	60	60	60	60
Reaksiyon karıştırma hızı, rpm	300	300	300	300	300
Çözücü hacmi, lt	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Ürünlerde %B ₂ O ₃ analizi	H ₃ BO ₃ : %22,81 şlam : %33,04	H ₃ BO ₃ : % 55,03 şlam : %22,32	H ₃ BO ₃ : % 47 şlam : %31,2	H ₃ BO ₃ : 54,85 şlam : %39,70	H ₃ BO ₃ : %54,80 şlam : %36,92
Katı ürüne göre verim, %	28	11	55	11	23
Dönüşüm, %	93	98	99	99	99
Süzüntü için g B.A/ml	0,06	0,094	0,053	0,060	0,049
Kals.Aset. için g B.A/g kals.aset.	0,58	0,49	0,55	0,70	0,65
Geri besleme çözeltisi B ₂ O ₃ ,%	33,77	53	30,15	34,31	17,48

*Bazı ürünlere ait XRD Analiz sonuçları EK-4' te verilmiştir.

SET-1 ve *SET-5* karşılaştırıldığında, kullanılan asit miktarı bakımından *SET-5*'te miktar 53 ml iken *SET-1*'de 60 ml'dir. Reaksiyon sıcaklığı bakımından *SET-5*'te sıcaklık 60°C iken *SET-1*'de 88°C'dir. Dolayısıyla *SET-5* in sıcaklığı *SET-1*'e göre %32 daha azdır. Reaksiyon pH' ları hemen hemen aynıdır. Reaksiyon süresi bakımından *SET-5*' te süre yaklaşık 10 dak daha kısadır. Dönüşüm *SET-5*'te daha yüksektir. Ürün safiyeti *SET-1*' de %1 daha yüksektir. Süzüntüdeki g borik asit bakımından *SET-5* metanol varlığından dolayı bir miktar daha zengindir. Oluşan jipsteki g borik asit bakımından da *SET-5* daha zengindir. Hem sıcaklık hem kullanılan asit miktarı bakımından dönüşüm de göz önünde bulundurulduğu zaman *SET-5* daha avantajlıdır. Ancak g borik asit/g jips değerleri karşılaştırıldığında *SET-5*'te bu değer daha fazladır. Bu durum metanoldeki borik asitin yüksek çözünürlüğüne bağlanabilir. Bu durum için jipsin reaksiyon koşullarındaki çözeltisi ile yıkanması önerilmiştir. Bu öneri sonucunda jipsteki borik asit miktarı %93 azaltılabilmektedir.

Sülfürik asit kullanılan reaksiyonlar arasında *sıcaklık bakımından* bir karşılaştırma yapılırsa; 60°C'de çalışılan *SET-5* ve 40°C'de çalışılan *SET-8* karşılaştırıldığında en önemli farklılık pH değerinde görülmektedir. Aynı oranda asit kullanılmasına karşı *SET-5*'te pH 1,45 değerine ulaşırken, *SET-8*'de 4,17'den aşağı düşmemiştir. Bu durumun sebebi olarak 40°C'nin reaksiyon sıcaklığı olarak yeterli gelmemesi dolayısıyla borik asit oluşumunun beklenen değerde gerçekleşemediği ve bu yüzden pH değerinin yüksek kaldığı söylenebilir. Dolayısıyla bu durum reaksiyon verimini etkileyebilmektedir. Oluşan katı ürünlerin %B₂O₃ değerleri karşılaştırıldığında *SET-5*' te %55,66, *SET-8*'de %21,26 olarak görülmüştür. 1 g jipsteki borik asit değeri ise *SET-5*'te 0,25 g iken *SET-8*'de 0,39 g'dır. Bu durum da sıcaklığın ürün üzerindeki etkisini göstermektedir. Ayrıca *SET-8*'deki geri besleme çözeltisinin %B₂O₃ içeriği %50,99 iken *SET-5*'in %26,15'tir. Dolayısıyla neredeyse iki katı değerindedir.

Sülfürik asit kullanılan reaksiyonlar arasında *reaksiyon süresi bakımından* bir karşılaştırma yapılırsa; 60 dakika yürütülen *SET-5* ve 30 dakika yürütülen *SET-9* karşılaştırıldığında aynı oranda asit kullanılmasına karşın pH değeri *SET-5*'te 1,45 değerine ulaşırken, *SET-9*'da 4,39'dan aşağı düşmemiştir. Oluşan katı ürünlerin %B₂O₃ değerleri karşılaştırıldığında *SET-5*'te %55,66, *SET-9*'da %54,67 olarak görülmüştür. Dolayısıyla pH farkı ürün safiyetini pek etkilememiştir. 1 g jipsteki borik asit değeri ise *SET-5*'te 0,25 g iken *SET-9*'da 0,31 g'dır. Ayrıca *SET-9*'daki geri besleme çözeltisinin %B₂O₃ içeriği %60,90 iken *SET-5*'in %26,15'tir. Dolayısıyla neredeyse 3 katı değerindedir. Bu durum oluşan katı ürün

miktarının az olduğunu ürünün çözeltide kaldığının göstergesidir. Ancak metanolün sisteme tekrar beslenmek suretiyle çözeltiden ayrılması ve borik asitin çöktürülmesiyle katı ürün miktarı artırılabilir.

Asetik asit kullanılan reaksiyonlar arası *sıcaklık bakımından* bir karşılaştırma yapılırsa 50 °C'de çalışılan *SET-10*'da 132 ml asit ve 88 °C'de çalışılan *SET-12*'de 50 ml asit kullanılmasına rağmen pH değerlerinde pek farklılık görülmemiştir. *SET-10*'da 3,73, *SET-12*'de 4,80'dir. Oluşan katı ürünlerin %B₂O₃ değerleri karşılaştırıldığında *SET-10*'da %22,81, *SET-12*'de %47 olarak görülmüştür. 1 g jipsteki borik asit değeri ise *SET-10*'da 0,58 g iken *SET-12*'de 0,55 g'dır. Bu değerlerde de pek farklılık yoktur. Bu durum da sıcaklığın ürün üzerindeki etkisini göstermektedir. Asit miktarı fazla olsa da sıcaklığın düşük olması ürün safiyetini düşürücü yönde etkilemiştir. Aynı zamanda geri besleme çözeltisinin %B₂O₃ içeriği de hemen hemen benzerdir. Sonuç olarak tek büyük farklılık ürün safiyetidir. Sıcaklığın artması safiyeti artırmıştır.

Asetik asit kullanılan reaksiyonlar arası *kullanılan asit miktarı bakımından* bir karşılaştırma yapılırsa; 132 ml asit kullanılan *SET-11* ve 50 ml asit kullanılan *SET-14* karşılaştırıldığında *SET-11*'in pH değeri 3,86, *SET-14*'ün 4,92 olduğu görülmüştür. Oluşan katı ürünlerin %B₂O₃ değerleri karşılaştırıldığında *SET-11*'de %55,03, *SET-14*'de %54,80 olarak görülmüştür. 1 g jipsteki borik asit değeri ise *SET-11*'de 0,49 g iken *SET-14*'te 0,65 g'dır. Bu durumda kullanılan asit miktarı arttıkça ürün safiyeti bir miktar da artmaktadır. Ayrıca asit miktarının daha düşük olduğu *SET-14*'te g borik asit/g jips oranının da daha yüksek çıkmasına sebebiyet vermiştir.

Asetik asit kullanılan reaksiyonlar arasında çözücü olarak kütlece 1:1 metanol-su karışımı kullanılan *SET-11* ile yalnızca su kullanılan *SET-12*'nin zayıf çözeltilerindeki Ca⁺⁺ iyonları AAS Cihazı ile tayin edildiğinde; *SET-11*'de 14 664,6 ppm, *SET-12*'de 28 179,1 ppm Ca⁺⁺ varlığı tespit edilmiştir. Bu değerler çözelti hacimleri ile oranlandığında 500 ml lik *SET-11* de 7,33 g, 490 ml'lik *SET-12*'de ise 13,81 g Ca denk gelmektedir. Teorik olarak hammaddemiz olan kolemanit içindeki Ca varlığı 19,54 g'dır. Buna göre metanolün kullanıldığı *SET-11*'deki çözeltide Ca⁺⁺ miktarının daha az olması Kalsiyum asetatın metanoldeki çözünürlüğünün düşük olduğuna kanıttır.

Kullanılan asit bakımından *reaksiyonlar arası* karşılaştırma yapılırsa; *çözücü olarak yalnızca suyun kullanıldığı* ancak asit olarak *SET-1*'de %95-98'lik sülfürik asit ve *SET-10*'da %99'luk asetik asit kullanılan reaksiyonlar karşılaştırıldığında, pH değerlerinde oldukça farklılık görülmüştür. *SET-1*'de 60 ml asit *SET-10*'da 132 ml asit kullanılmış olmasına rağmen *SET-1*'de pH değeri 1,93, *SET-10*'da 3,73 olarak kaydedilmiştir. Bu durum sülfürik asitin kuvvetli bir asit oluşundan kaynaklıdır. Kullanılan asit miktarı *SET-10*'un aleyhine olsa da sıcaklık açısından avantajlıdır. *SET-1* 88°C'de yürütülmüşken *SET-10* 50°C'de yürütülmüştür. Ürün %B₂O₃ değerleri karşılaştırıldığında *SET-1* %56,21 iken *SET-10*'daki değer %22,81'dir. Şlam değerleri karşılaştırıldığında durum tam tersidir. *SET-1*'deki %B₂O₃ değeri %15,31 ile 0,153 g borik asit/g şlam ifade ederken, *SET-10*'daki ise %33,04 ile 0,58 g borik asit/g şlam ifade eder. Görüldüğü üzere *SET-10*'da üründe çıkması gereken B₂O₃ şlamda kalmıştır. Bu sıcaklıkta cevherde tam çözme sağlanamadığını gösterir.

SET-1, 50 ml asit kullanılan ancak 88°C reaksiyon sıcaklığında yürütülmüş olan *SET-12* ile kıyaslandığında pH değeri *SET-12*'de 4.80 olarak kaydedilmiştir. Ancak ürün %B₂O₃ değeri %47 ile *SET-10*'daki değerden iki katından fazladır. Dolayısıyla sıcaklığın ürün safiyetini etkilediği görülmektedir.

Çözücü olarak kütlece 1:1 metanol-su karışımı kullanıldığı asit olarak ise 60 °C *SET-5*'te %95-98'lik sülfürik asit ve 50°C *SET-11*'de %99'luk asetik asit kullanılan reaksiyonlar karşılaştırıldığında, *SET-5*'teki pH değeri 1,45 iken *SET-11*'de bu değer 3,86'dır. Ürünlerin %B₂O₃ değerlerinde *SET-5*'te %55,66, *SET-11*'de %55,03 değeri görülmüştür. Ancak şlam değerlerine bakıldığında *SET-5*'te 0,25 g borik asit/g şlam iken, *SET-11*'de 0,49 g borik asit/g şlam değerleri görülmüştür. Asit farklılığı ürün safiyetinde büyük farklılıklar oluşturmamasına rağmen *SET-11* in şlamındaki B₂O₃ değeri diğerinin yaklaşık iki katı kadardır. Ancak bu durum önemli bir problem teşkil etmez. Çünkü çözücüyle yıkama yöntemiyle *SET-11*'in şlamındaki borik asit miktarı 0,04 g'a kadar düşürülerek, borik asitin %93 oranında geri kazanıldığı analizlerle ispatlanmıştır. Yalnızca kullanılan asit miktarı *SET-5*'te 53 ml iken *SET-11*'de 132 ml'dir. Bu durum asetik asitin zayıf bir asit oluşundan kaynaklıdır. Asetik asitin litre fiyatı sülfürik asitin yaklaşık 2,5 katı kadardır [31]. Ancak unutulmamalıdır ki asetik asit, sülfürik asite göre daha çevreci bir asittir. Bunun yanı sıra biyokimyasal yöntemler ile de elde edilebilmektedir.

SET-5, 50 ml asetik asit kullanılan 60 °C sıcaklıkta yürütülmüş olan *SET-13* ile karşılaştırıldığında pH değeri *SET-13*'te 4,94 olarak kaydedilmiştir. Ancak kristal oluşumu *SET-5*'teki kadar kısa sürede görülememiştir. Buna karşılık şlamdaki B_2O_3 değeri oldukça yüksektir. *SET-5*' te bu değer 0,25 g borik asit/g şlam iken, *SET-13*'te 0,70 g borik asit/g şlamdır. Bu durum kullanılan asit miktarında kristal eldesini etkilediğini göstermektedir. 132 ml asit asit kullanılan *SET-11*'de kristal elde edilebilmişken, 50 ml asit kullanılan *SET-13*'te kristal oluşumu görülememiştir. Bu durum için metanolün sistemden ayrılarak kristal eldesine katkıda bulunulabileceği düşünülmüştür.

SET-13 sıcaklığı aynı fakat kullanılan asit miktarı farklı olan *SET-11* ile ve sıcaklığı farklı fakat asit miktarı aynı olan *SET-12* ile kıyaslandığı zaman görülmüştür ki kristal oluşum sürecinde hem kullanılan asit miktarı hem de sıcaklık önem arz etmektedir. Çünkü aynı sıcaklıkta *SET-11*'de 132 ml, *SET-13*'te 50 ml asit kullanılması durumunda *SET-11*'den kristal elde edilebilmiş ancak *SET-13*'ten kristal eldesi daha geç gözlenmiştir. Benzer şekilde, aynı asit miktarında *SET-12*'nin 88°C'de yürütülüp *SET-13*'ün 60°C'de yürütülmesi durumunda *SET-12*'den kristal elde edilebilmiş ancak *SET-13*'ten kristal eldesi daha geç gözlenmiştir. *SET-13* ışığında *SET-11* ve *SET-12* arasında bir kıyaslama yapılacak olursa asit miktarı artırılarak daha düşük sıcaklıkta -*SET-11* deki 132 ml asit ile 50°C- çalışma sağlanabilir. Asit ve enerji maliyeti karşılaştırılıp göz önünde bulundurulduğunda çalışma koşulları ile ilgili bir seçim yapılabilir.

Reaksiyonlarda damıtma işleminin etkisi bakımından sülfürik asitin kullanıldığı reaksiyonlardan *SET-6* ve *SET-7* karşılaştırıldığında, reaksiyon sonrasında damıtma yapılmayan *SET-7*'den elde edilen katı borik asit ürünü 16,82 g iken, damıtma yapılan *SET-6*'dan elde edilen katı borik asit ürünü 29,27 g'dır. Asetik asitin kullanıldığı reaksiyonlardan *SET-11* ile *SET-14* karşılaştırıldığında, reaksiyondan sonra damıtma yapılmayan *SET-11*'den elde edilen katı borik asit ürünü 7,83 g iken, damıtma yapılan *SET-14*'den elde edilen katı borik asit ürünü 17,28 g'dır. Her iki durum da metanolün çözünürlüğe olan etkisini açıkça ortaya koymaktadır. 6.1.2 bölümünde değerlendirilen analiz sonuçlarını da destekler niteliktedir. Ancak laboratuvar ölçekli çalışıldığından analiz esnasında istemsiz metanol kayıpları dolayısıyla katı ürün eldesi her zaman için teorik değeri karşılamayabilir. Ayrıca damıtma verimi bakımından *SET-13* ile *SET-14* karşılaştırıldığında, *SET-13*'ten 118 ml metanol damıtılması sonucu 8,32 g katı ürün elde edilebilmişken, *SET-14*'ten 172 ml metanol damıtılarak 17,28 g katı ürün elde edilmiştir. Aradaki 54 ml metanol farkı,

metanolde borik asit çözünürlüğü verileri incelendiğinde teorik olarak 9,77 g borik asite karşılık gelmektedir (Bkz. EK-3). Deneysel katı ürün ölçümlerine göre ise bu fark 8,96 g'dır. Teorik değere yakındır. Bunun yanı sıra SET-13 ve SET-14'e ait süzüntülerin ICP-OES cihazında okutulması sonucunda Ca^{++} iyonu miktarı SET-13'e ait süzüntüde 39 755 ppm iken, SET-14'e ait süzüntüde 49 122 ppm'dir. Bu sonuçlar da SET-14'e ait katı ürünündeki kalsiyum asetat miktarının daha az oluşunu destekler niteliktedir.

6.1.4. Bulguların genel değerlendirilmesi

Yukarıda detayları açıklanan bulguların genel değerlendirilmesi şöyle özetlenebilir;

Çözücü etkisi: kütlece %50 metanol-%50 su oranının çözücü oranı olarak kullanılması çözünürlüğü arttırarak suya kıyasla katı ürün miktarı eldesinde artış sağlamıştır.

Asit miktarı etkisi: Kullanılan asit çeşidi bakımından sülfürik asitin kuvvetli bir asit olması daha az miktarda asit kullanımına olanak tanımıştır. Ancak, asetik asitin hem daha çevreci hem de biyokütleden elde edilebilir oluşu, sülfürik asite nazaran daha fazla miktarda kullanımını tolere edilebilir bir duruma getirir. Asit miktarının artışıyla daha fazla verim elde edebilmek mümkündür. Ayrıca asit miktarı fazla sıcaklık düşük veya asit miktarı az sıcaklık yüksek olduğu durumlarda benzer verimler elde edilebilmiştir. Dolayısıyla enerji ve asit miktarı maliyetleri göz önünde bulundurulursa, asit miktarını artırıp daha düşük sıcaklıkta çalışmak tercih edilebilir. Asit miktarının artışı doğru orantılı olarak kristal elde edilme süresini, ters orantılı olarak da pH değerini etkilemiştir.

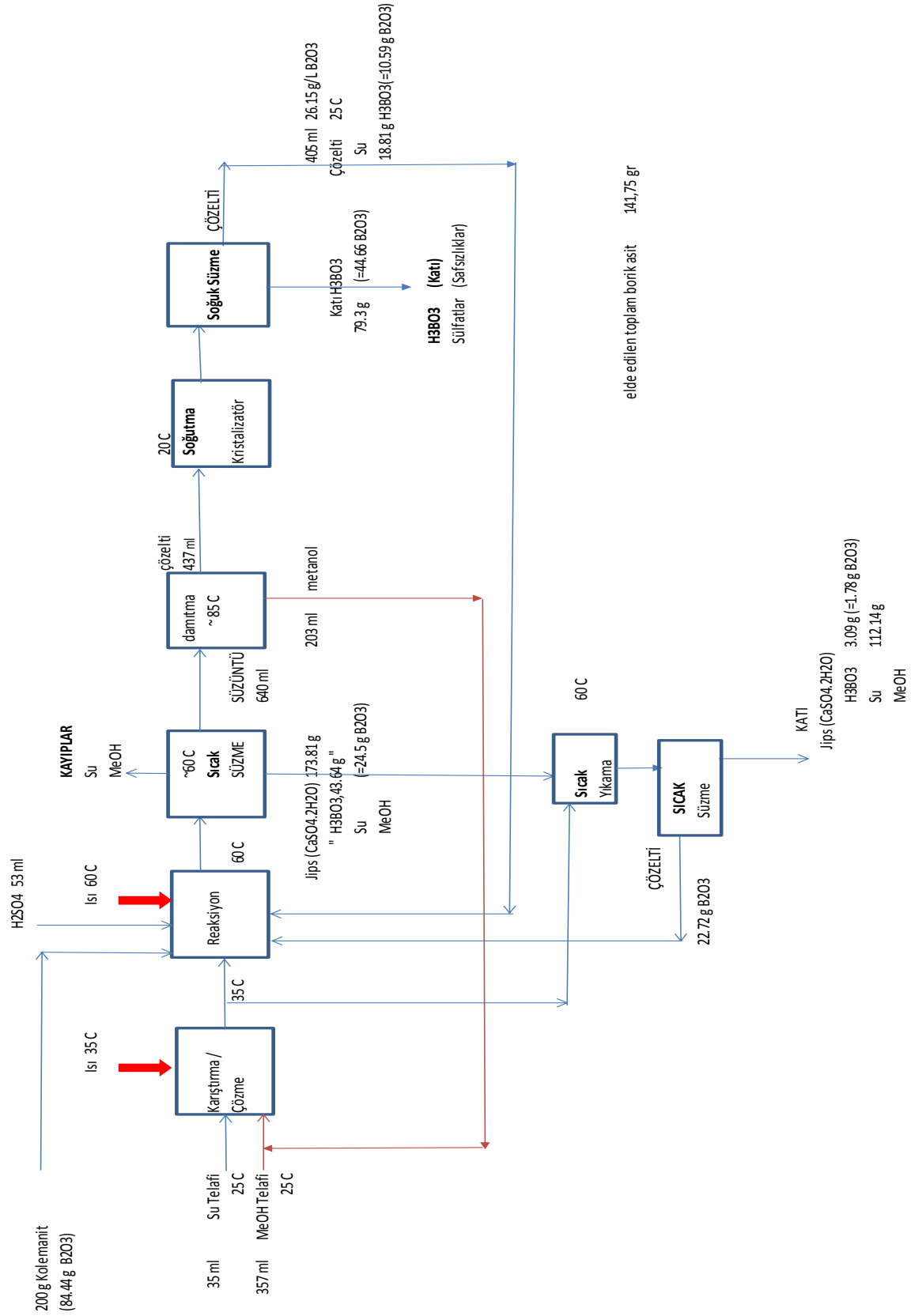
Sıcaklık etkisi: Diğer parametreler sabit tutularak sıcaklığın artırılması ürün verimini daima artırmıştır. Sıcaklığın artışı ile reaksiyon verimi arttığı için ürün oluşumu artmış ve böylece reaksiyon sonunda pH değerinde daha düşük değerler gözlemlenebilmiştir. Sıcaklık artışıyla yan ürün ile borik asit kaybı azalmıştır. Sıcaklık artışı ile kristal elde edilme süresi de azalmıştır.

Reaksiyon süresi etkisi: İncelenen 30-60 dak aralığında reaksiyon süresinin elde edilen katı ürün miktarını doğru orantılı bir şekilde etkilediği görülmüştür. Ancak ürün safiyeti reaksiyon süresinden pek etkilenmemiştir. Oluşan ürün miktarı az olduğunda reaksiyon sonucundaki pH değeri daha yüksektir. Reaksiyon süresinin cevherin asit ile daha az süre

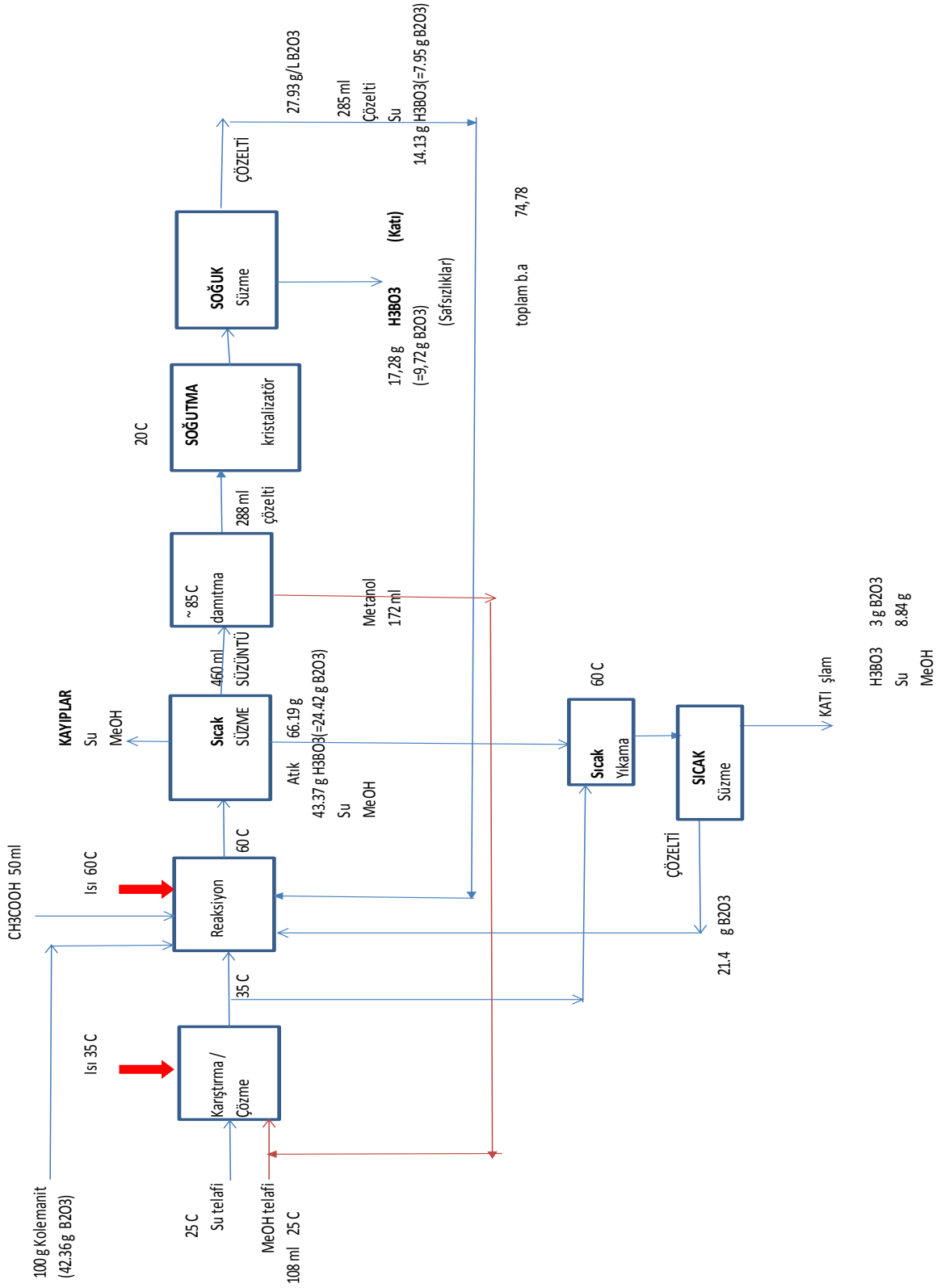
muamele olduğu için oluşan ürün miktarını etkilediği söylenebilir. Reaksiyon süresi olarak 60 dak yeterli olmuştur. Teorik olarak beklenen dönüşüme bu sürede ulaşılmıştır.

Deney sonuçları ve ilgili değerlendirmeler dikkate alınarak Bölüm 4.1–Şekil 4.1’de önerilmiş olan kaba akım şeması detaylandırılmış, sülfürik asit ve asetik asit kullanıldığı durumlar için oluşturulan akım şemaları Şekil 6.5 ve Şekil 6.6’da sırasıyla sunulmuştur. Sülfürik asitin kullanıldığı akım şeması için SET-5, asetik asitin kullanıldığı akım şeması için ise SET-14 esas alınmıştır.





Şekil 6.5. Sülfürik asit için geliştirilmiş akım şeması



Şekil 6.6. Asetik asit için geliştirilmiş akım şeması

6.2. Endüstriyel Proses Akım Şeması Oluşturulması

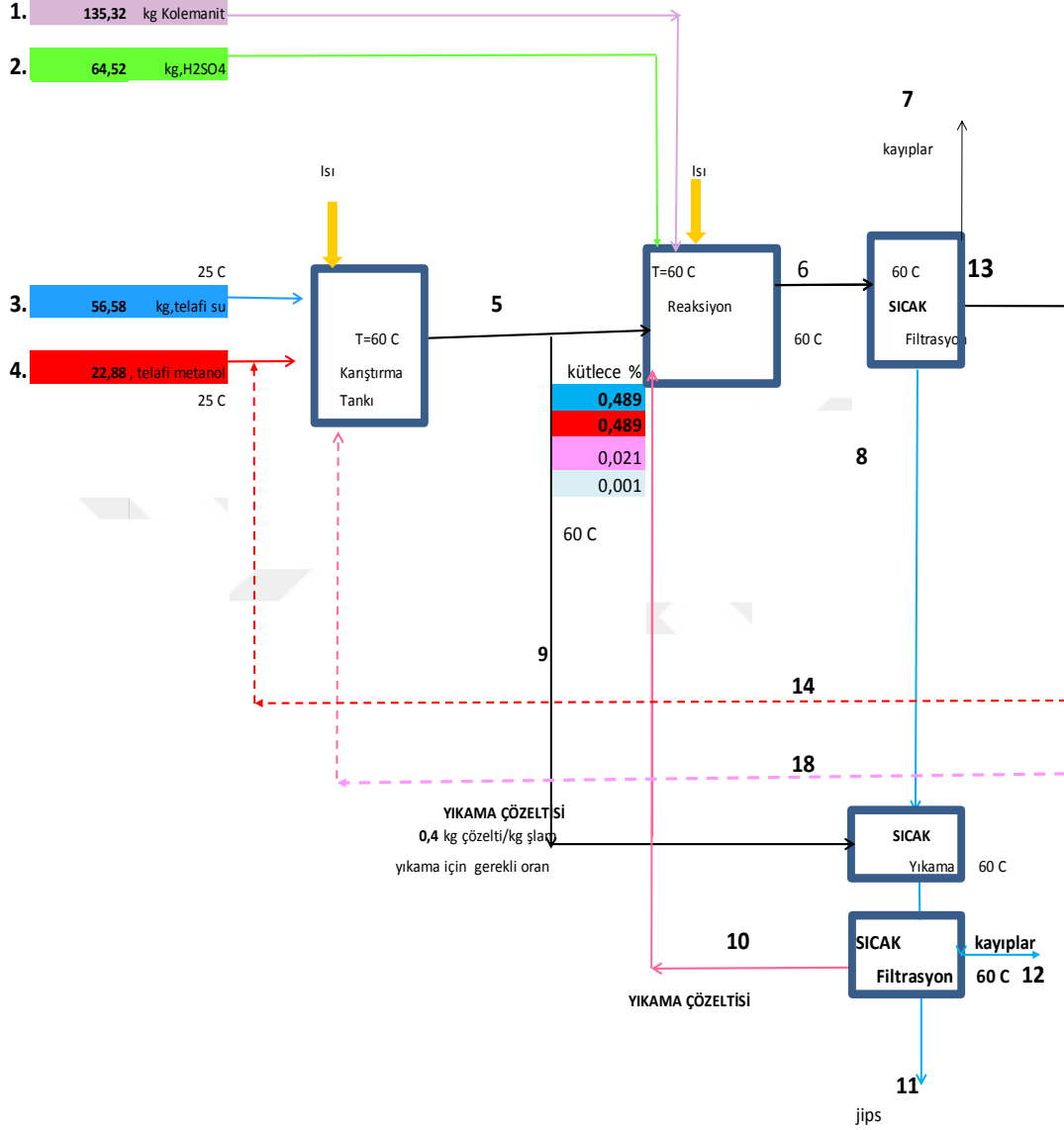
Deneysel bulgular ışığında geliştirilmiş olan Şekil 6.5 ve Şekil 6.6 esas alınarak ve proses ile ilgili bazı varsayımlar yaparak endüstriyel akım şeması oluşturulmuştur. Yapılan varsayımlar şu şekilde özetlenebilir;

- Bir saatlik reaktör kalış zamanı için reaksiyon %100 dönüşüm ile gerçekleşmektedir. Katı verimi ise %98'dir.
- Metanolün damıtılarak geri kazanımı esnasında laboratuvar çalışmalarında basit damıtma metodu kullanılmıştır. Sıcaklık olarak 85 °C'ye çıkılmış dolayısıyla metanol %100 geri kazanılamamıştır. Halbuki endüstriyel işletmede zenginleştirme kolonu kullanarak ve uygun geri akım oranında çalışarak %100'e yakın geri kazanım mümkündür. Ancak, hem filtrasyon işleminde hem de atık neminde bir miktar metanol kaybı kaçınılmazdır.
- Reaksiyon sonrası çözeltiden ayrılan yan ürünlerden borik asit kazanımı amacıyla yıkama aşamasında kullanılan yıkama çözeltilerinde sıcaklık kaybı olmadan, çözelti yıkama sonrasında sisteme geri beslenecektir.
- Yan ürün olarak oluşan jips 2 mol sulu, kalsiyum asetat 1 mol sulu.
- Proses sürekliliğinde kapasiteye bağlı olarak borik asit filtresinden çıkan zayıf çözeltilerin geri besleme miktarları kontrollü olarak değişecektir. Bu yüzden şemalarda bu akımlar kesikli olarak gösterilmiştir.
- Endüstriyel filtrasyon sistemi elbette ki laboratuvar ölçekli filtrasyon sisteminden daha etkili süzme gerçekleştirebilmektedir. Dolayısıyla akım şemaları çizilirken süzmeden kaynaklı sıvı kayıpları da %25 oranında azaltılmıştır.

Böylece hazırlanan endüstriyel akım şemaları Şekil 6.7 – 6.10'da verilmiştir. Bundan sonraki kullanımlarda kolaylık sağlanması ve değişik kapasitelere uyarlanması da kolaylık sağlamak için 100 birim ürün (borik asit) baz alınarak sülfürik asit ve asetik asit kullanılan durumlar için hazırlanan akım şemaları sırasıyla Şekil 6.7 ve Şekil 6.9'da verilmiştir. 100 000 ton/yıl borik asit üretim kapasiteli akım şemaları ise Şekil 6.8 ve Şekil 6.10'da verilmiştir.

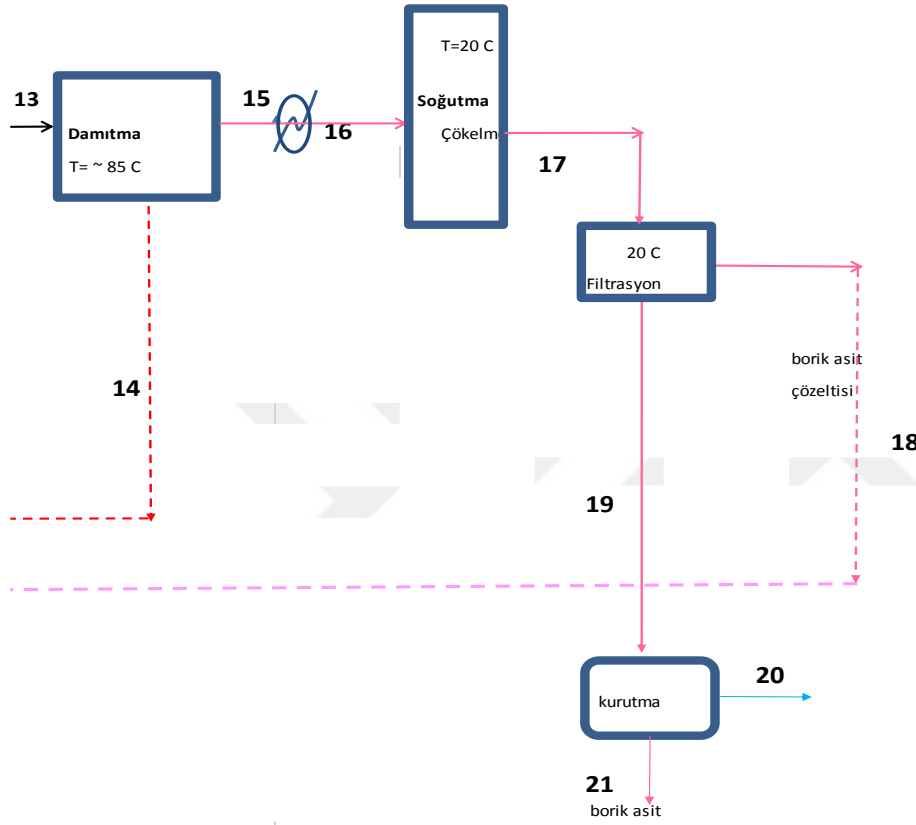
6.2.1. Sülfürik asit kullanılan proses

100 kg ürün eldesi için hazırlanan akım şeması Şekil 6.7’de verilmiştir.



Akım Numarası	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
kolemanit, kg	135,32	-	-	-	-	-	-	-	-	-
su, kg	-	-	56,58	-	235,00	211,30	1,70	21,18	32,45	32,45
metanol, kg	-	-	-	22,88	235,00	235,00	1,70	21,18	32,45	32,45
sülfürik asit, kg	-	64,52	-	-	-	-	-	-	-	-
borik asit, kg	-	-	-	-	9,10	119,42	-	10,32	9,10	17,61
jips, kg	-	-	-	-	0,38	113,80	-	113,43	0,08	0,08
Toplam, kg	135,32	64,52	56,58	22,88	479,48	679,52	3,40	166,10	74,08	82,59
T, C	25	25	25	25	60	60	60	60	60	60

Şekil 6.7. Sülfürik asit kullanılan endüstriyel proses akım şeması (100 birim borik asit üretimi için)

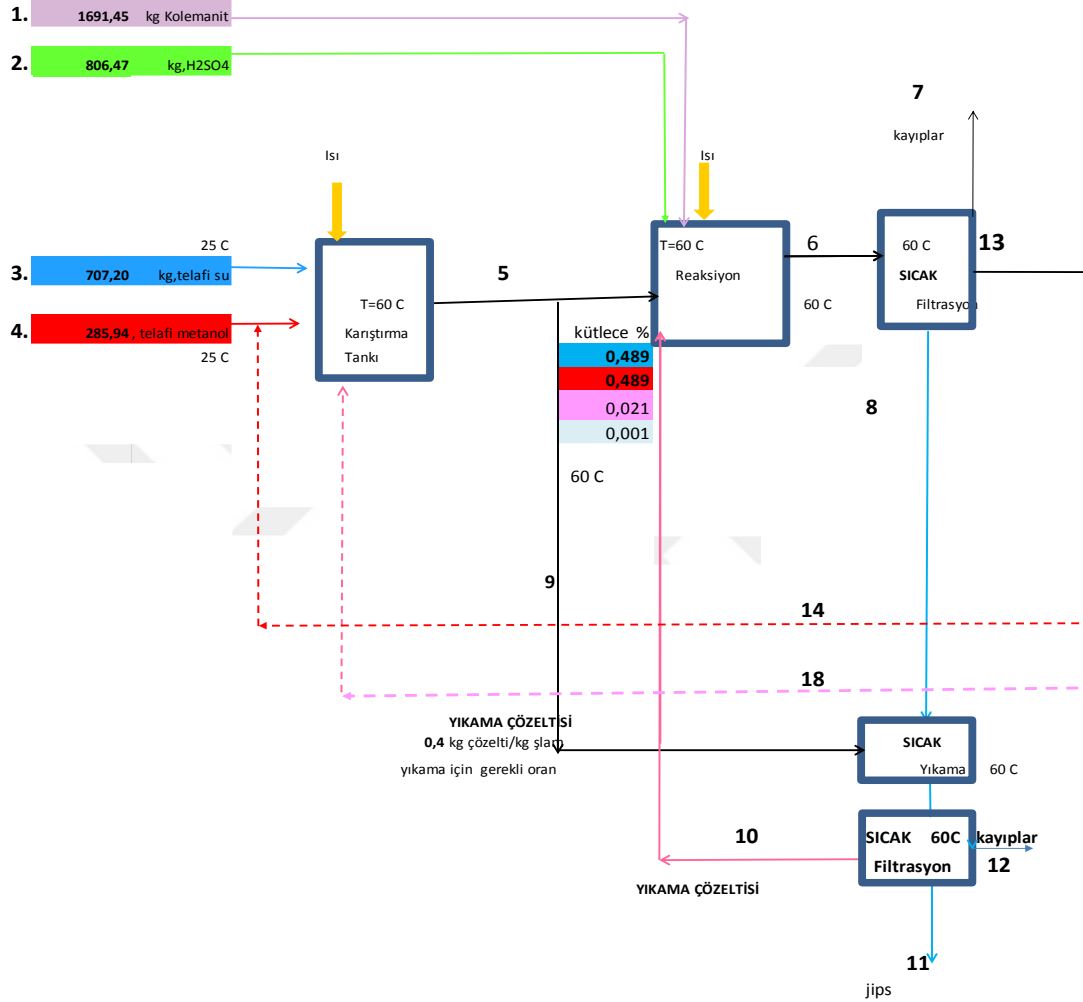


11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
21,12	0,05	188,42	-	188,42	188,42	188,42	178,42	10,00	10,00	-
21,12	0,05	212,12	212,12	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,81	-	109,10	-	109,10	109,10	109,10	9,10	100,00	-	100,00
113,35	-	0,38	-	0,38	0,38	0,38	0,38	-	-	-
157,41	0,11	510,02	212,12	297,90	297,90	297,90	187,90	110,00	10,00	100,00
60	60	60	25	85	20	20	20	20	20	20

Şekil 6.7.(devam) Sülfürik asit kullanılan endüstriyel proses akım şeması (100 birim borik asit üretimi için)

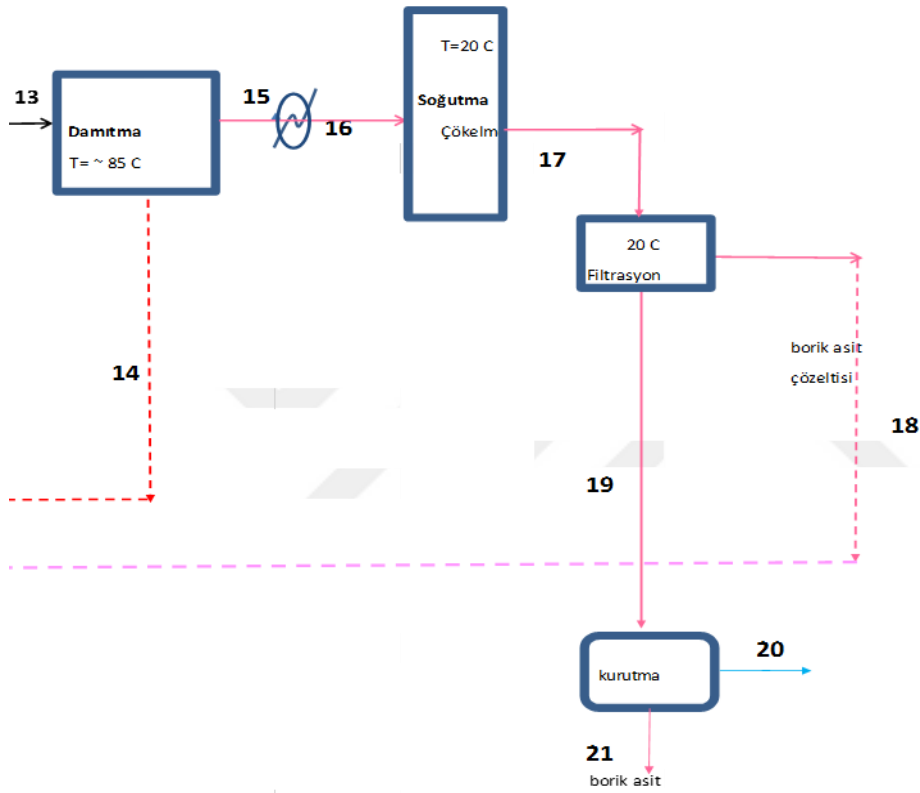
Sülfürik asit kullanılan proses için ön maliyet değerlendirmesi

Endüstriyel tesis kapasitesi olarak tipik ve kullanılan bir değer olan 100 000 ton/yıl seçilmiştir. Bu kapasiteye göre uyarlanan endüstriyel proses akım şeması ve akış hızları kg/sa biriminde Şekil 6.8’de verilmiştir.



Akım Numarası	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
kolemanit, kg/sa	1691,45	-	-	-	-	-	-	-	-	-
su, kg/sa	-	-	707,20	-	2937,50	2641,24	21,24	264,71	405,64	405,64
metanol, kg/sa	-	-	-	285,94	2937,50	2937,50	21,24	264,71	405,64	405,64
sülfürik asit, kg/sa	-	806,47	-	-	-	-	-	-	-	-
borik asit, kg/sa	-	-	-	-	113,75	1492,77	-	129,02	113,75	220,10
jips, kg/sa	-	-	-	-	4,71	1422,53	-	1417,83	0,97	0,97
Toplam, kg/sa	1691,45	806,47	707,20	285,94	5993,46	8494,04	42,47	2076,27	926,00	1032,35
T, C	25	25	25	25	60	60	60	60	60	60

Şekil 6.8. Sülfürik asit kullanılan endüstriyel proses akım şeması (100 000 ton/yıl borik asit üretimi için)



11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
264,05	0,66	2355,30	-	2355,30	2355,30	2355,30	2230,30	125,00	125,00	-
264,05	0,66	2651,56	2651,56	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
22,67	-	1363,75	-	1363,75	1363,75	1363,75	113,75	1250,00	-	1250,00
1416,86	-	4,71	-	4,71	4,71	4,71	4,71	-	-	-
1967,62	1,32	6375,30	2651,56	3723,74	3723,74	3723,76	2348,76	1375,00	125,00	1250,00
60	60	60	25	85	20	20	20	20	20	20

Şekil 6.8.(devam) Sülfürik asit kullanılan endüstriyel proses akım şeması (100 000 ton/yıl borik asit üretimi için)

Bu kısımda belirlenen kapasiteler için bir ön maliyet değerlendirmesi yapılmıştır. Bu değerlendirme kapsamında sabit sermaye yatırımı (SSY) ve toplam ürün maliyeti yaklaşık olarak belirlenmiştir. Sabit sermaye yatırımı belirlenirken Peters, Timmerhaus ve West (1991) [32] tarafından önerilen yöntem takip edilmiş ve temel ekipmanların fiyatlarını esas alan yöntem dikkate alınmıştır. Tesis kapasitesi göz önünde bulundurularak ana ekipmanlar için yaklaşık boyutlandırma analizi yapılmış ve ekipmanların satın alınma maliyetleri ile beraber Çizelge 6.5'te verilmiştir. Bu çizelgede verilen ve proses için satın alınması gereken temel ekipmanların fiyatları, Peters, Timmerhaus ve West (1991) [32], Turton ve ark. (2012) [33], ve yerel imalat verileri dikkate alınarak belirlenmiştir. Bunu yaparken yapı malzemesi olarak 304 paslanmaz çelik seçilmiştir. Sadece, bilindiği gibi, konsantre sülfürik asit tankları için yeterli olan karbon çelik tercih edilmiştir. Belirtilen kaynaklardan alınan fiyat verileri CEPCI [34] indeksi kullanılarak bulunan düzeltme faktörü ile çarpılarak güncellenmiştir.

Çizelge 6.5. Sülfürik asit kullanılan tesis ana ekipmanları, boyut ve satın alınma maliyetleri

Ekipman	Adet	Kapasite	Kapasite birimi	Maliyet, \$	Maliyet, ₺
Proses suyu ara tankı	1	60	m ³	76 760	230 280
Metanol ana tankı	1	3400	m ³	334 953	1 004 859
Metanol ara tankı	1	40	m ³	62 804	188 411
Asit tankı	1	75	m ³	83 738	251 215
Kolemanit tartım ünitesi	1	20	ton/saat	183 333	550 000
Karıştırma tankı	1	15	m ³	55 826	167 477
Isı değiştirici (ısıtma)	1	200	m ²	43 109	129 327
Reaktör	1	80	m ³	293 084	879 252
Filtre (sıcak)	1	60	m ²	393 665	1 180 996
Damıtma	1	20; 1,5	h(m); d(m)	113 664	340 992
Isı değiştirici (soğutma)	1	200	m ²	43 109	129 327
Filtre (soğuk)	1	60	m ²	393 665	1 180 996
Kurutma	1	30	m ²	242 576	727 727
Elek	1	10	m ²	84 971	254 912
Toz tutma	1	5	m ³ /s	94 258	282 774
Pompalar	40	15	kW	558 255	1 674 765
Torbalama Makinası	1			533 333	1 600 000
			TOPLAM	3 591 103	10 773 312

(CEPCI=550,3, Eylül 2015, \$=3 ₺)

Kullanılacak yardımcı maddelerin de (utilite) yaklaşık gereksinimleri üretilen borik asitin ton başına gerekli değerleri olarak belirlenerek sülfürik asit kullanılan proses için Çizelge 6.6'de verilmiştir. Bu değerler belirlenirken halen çalışmakta olan benzer tesislerin bazı verilerinden de faydalanılmıştır.

Çizelge 6.6. Sülfürik asit kullanılan tesiste yardımcı maddelerin yaklaşık gereksinim ve maliyetleri

Yardımcı madde	Birim	Yaklaşık İhtiyaç	Birim Maliyet, ₺/birim	Yaklaşık maliyet, ₺/ton
Doğal Gaz	Nm ³ /ton	5,00	1	5
Elektrik	kWsaat/ton	160,00	0,08	12,8
Su	m ³ /ton	3,50	0,75	2,625
Yumuşak su	m ³ /ton	2,50	1,3	3,25
Buhar	ton/ton	1,70	70	119
Flokulant(non-iyonik)	kg/ton	0,15	5,5	0,825
Perlit	kg/ton	0,80	1	0,8
			TOPLAM	144,30

Bu şekilde, Peters, Timmerhaus ve West (1991) [32] tarafından önerilen yöntemle göre yapılan sabit sermaye yatırımı hesabı Çizelge 6.7'de verilmiştir. Buna göre, bu tez çalışması kapsamında geliştirilen proses için ve 100 000 ton/yıl borik asit kapasitesi için gerekli olan sabit sermaye yatırımı (SSY) 47 518 810 ₺ olarak belirlenmiştir. %10 işletme sermayesi (İS) eklenmesi ile toplam sermaye yatırımı (TSY) 52 798 678 ₺ olmaktadır.

Çizelge 6.7. Sülfürik asit kullanılan tesisin sabit sermaye yatırımı hesabı (2016)

	Kabul edilen oran	₺	₺	₺
I. DİREKT GİDERLER (DG)				32 535 401
A. Ekipmanlar+kurulum+araçlar+borular+elektrik+izolasyon			22 193 022	
1. Satın alma fiyatı (SAF)		10 773 312		
2. Kurulum (İzolasyon ve boyama dahil)	%39 SAF	4 201 592		
3. Enstrümantasyon ve kontrol ekipmanı	%26 SAF	2 801 061		
4. Borulama (Montajlı)	%31 SAF	3 339 727		
5. Elektrik (Montajlı)	%10 SAF	1 077 331		
B. İnşaat, proses ve yedek	%29 SAF		3 124 260	
C. Servis olanakları ve saha ıslahatları	%67 SAF		7 218 119	
D. Arazi			0	
II. ENDİREKT GİDERLER (EG)				14 983 409
A. Mühendislik ve denetim	%11 DG		3 578 894	
B. Mahkeme giderleri	%1 SSY		475 188	
C. İnşaat giderleri ve müteahhit ücreti	%13 SSY		6 177 445	
D. Beklenmedik giderler	%10 SSY		4 751 881	
III. SABİT SERMAYE YATIRIMI (SSY)				47 518 810
IV. İŞLETME SERMAYESİ (İS)	%10 TSY			5 279 868
V. TOPLAM SERMAYE YATIRIMI (TSY)				52 798 678

Böyle bir tesis çalıştırıldığında, üretim maliyeti hesabı da yapılmıştır. Öncelikle, incelenen tesis katı-sıvı prosesi olduğundan, tesisin hizmet ömrü (tahmini servis ömrü) 15 yıl olarak kabul edilmiştir [32]. Sabit giderlerin (SG) temel unsuru olan amortisman değeri hesaplanırken bu hizmet ömrü ve basit amortisman hesaplama yöntemi kullanılmıştır. İşletme giderlerinin (İG) temel unsuru olan ham maddeler için güncel fiyatlar Çizelge 6.8’ de verilmiştir ve hammaddeler için proses akış şemasında verilen akış hızları kullanılmıştır. Ayrıca, hem ekipman başına gerekli işçi sayısı hem de proses kapasitesine göre gerekli işçi sayısı tablolarından [32] karşılaştırmalı bir şekilde 45 çalışan olarak hesaplanmıştır. Çalışanların dağılımı 35 işçi, 6 usta başı, 3 mühendis ve 1 baş mühendis olarak yapılmıştır. İşçilik maliyeti Kamu İhale Kurumu’nun İşçilik Hesaplama uygulamasından yararlanılarak hesaplanmıştır [35].

Çizelge 6.8. Sülfürik asit kullanılan tesis için hammadde fiyat ve gereksinimleri

Tesis	Hammadde	₺/ton	ton/yıl	₺/yıl
Sülfürik asit kullanılan proses	Kolemanit	130	135 320	17 591 000
	H ₂ SO ₄	80	64 520	5 161 600
	MeOH	850	22 880	19 448 000

Çizelge 6.9. Sülfürik asit kullanılan tesis için toplam ürün maliyeti değerlendirmesi

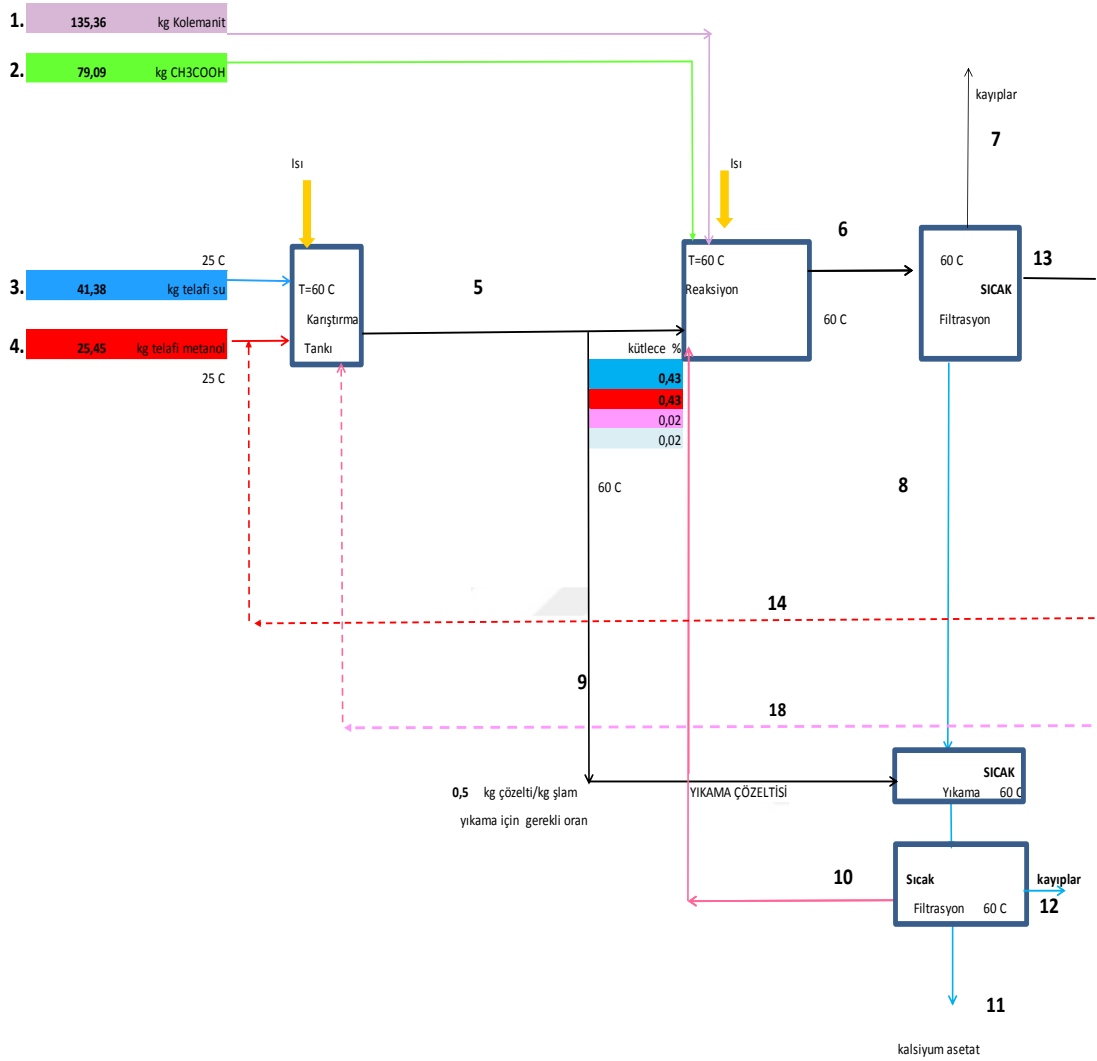
	Kabul edilen oran	₺/yıl	₺/yıl	₺/yıl
I. ÜRETİM GİDERLERİ				75 634 036
A. Sabit Giderler (SG)			3 833 184	
1. Amortisman		3 167 921		
2. Yerel Vergi, resim, harç	%1 SSY	475 188		
3. Sigorta	%0,4 SSY	190 075		
4. Kiralama		0		
5. Finansman giderleri		0		
B. İşletme Giderleri (İG)			63 350 122	
1. Ham maddeler		42 201 200		
2. İşçilik		2 445 444		
3. Direkt denetim ve büro işleri	%15 işçilik	366 817		
4. Yardımcı birimler	%15 SSY	14 430 000		
5. Bakım ve Onarım	%6 SSY	2 851 129		
6. İşletme gereçleri	%15 bakım ve onarım	427 669		
7. Laboratuvar giderleri	%10 işçilik	244 544		
8. Patent ve haklar	%10 SG	383 318		
C. Tesis genel giderleri	%10 TG		8 450 730	
II. GENEL GİDERLER				8 873 267
A. Genel yönetim giderleri	%2,5 TG	2 112 683		
B. Dağıtım ve pazarlama giderleri	%6 TG	5 070 438		
C. Araştırma ve geliştirme giderleri	%2 TG	1 690 146		
III. TOPLAM GİDERLER (TG)				84 507 303
Ürün Maliyeti, ₺/ton				845

Hesaplanan ürün maliyeti ile ilgili değerler Çizelge 6.9'da verilmiştir. Görüldüğü gibi toplam üretim maliyeti 84 507 303 ₺/yıl ve bir ton borik asit için ürün maliyetinin yaklaşık 845 ₺'dir. Bunun yanı sıra proseste yan ürün olarak ortaya çıkan ve tarımsal gübre olarak kullanılabilen jipsin piyasadaki satış değeri ton başına 400 ₺'dir [36]. Dolayısıyla belirlenen tesis kapasitesine göre ortaya çıkan yıllık ortalama 113 350 ton jipsten de yıllık 45 340 000 ₺'lik bir gelir elde edilmesi mümkündür.

6.2.2. Asetik asit kullanılan proses

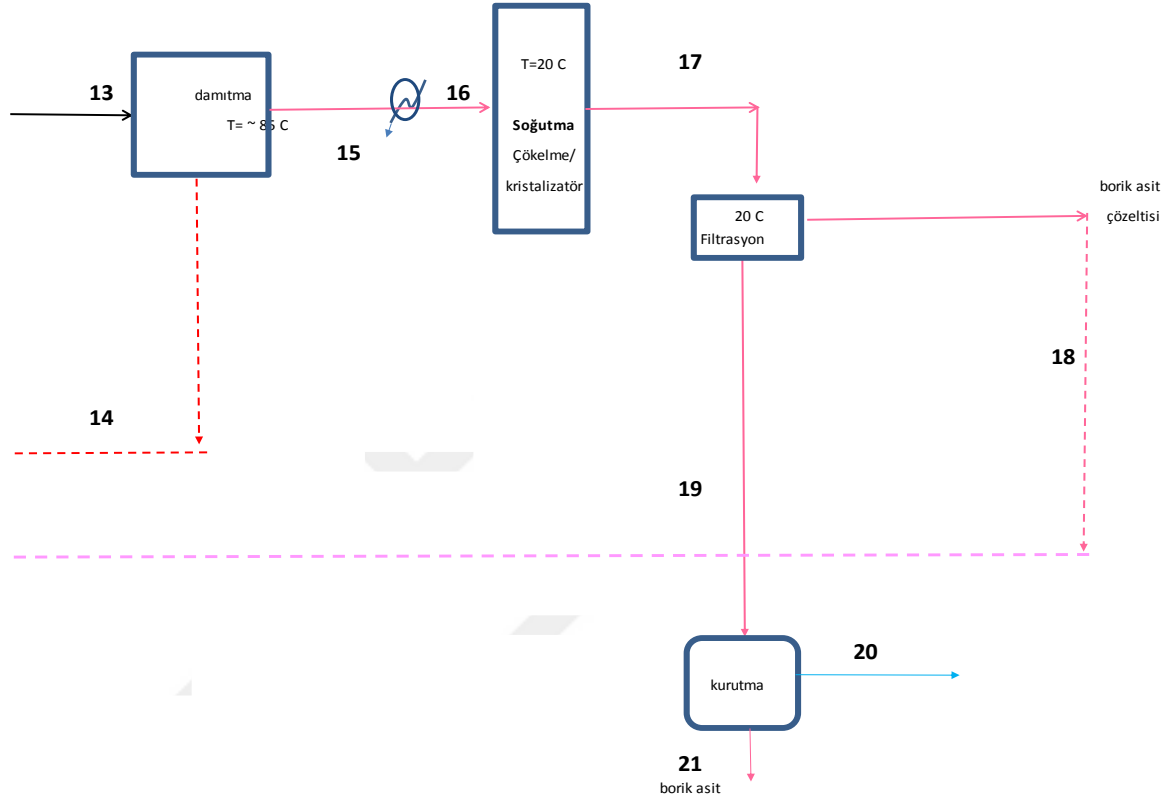
100 kg ürün eldesi için hazırlanan akım şeması Şekil 6.9'da verilmiştir.





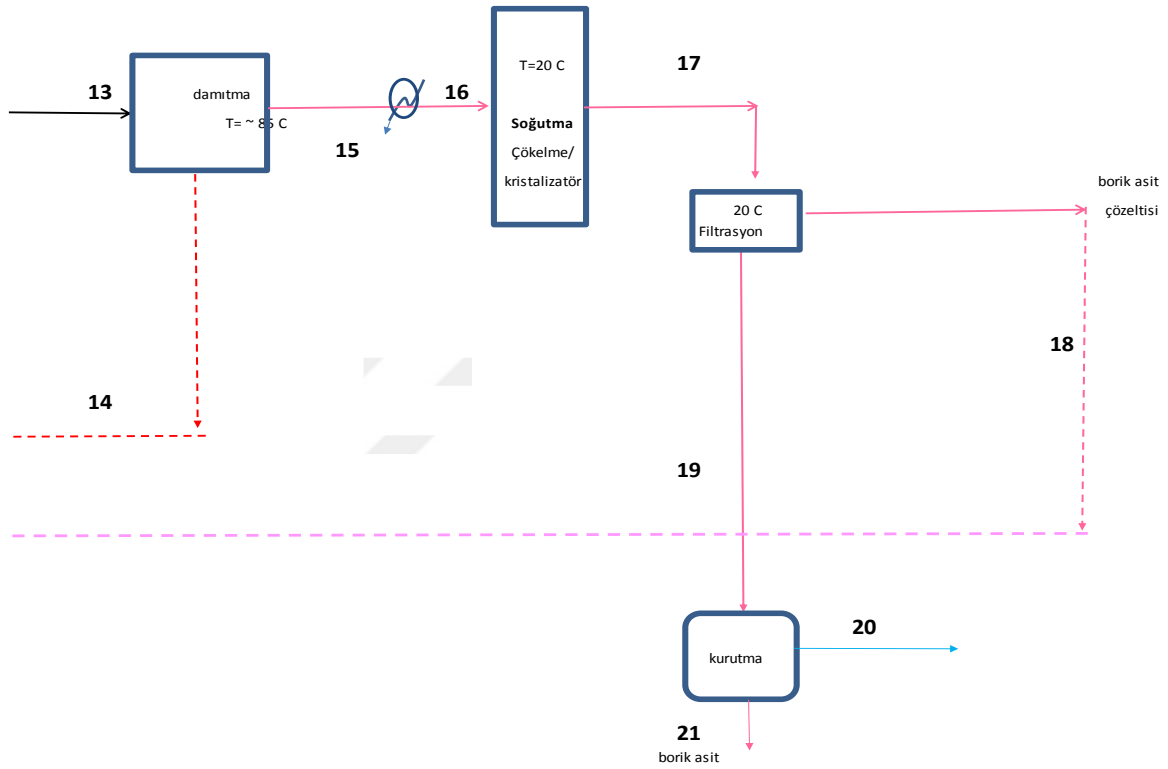
Akım Numarası	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
colemanit, kg	135,36	-	-	-	-	-	-	-	-	-
su, kg	-	-	41,38	-	234,60	228,67	1,94	23,51	34,47	34,47
metanol, kg	-	-	-	25,45	234,60	234,60	1,94	23,51	34,47	34,47
asetik asit, kg	-	79,09	-	-	-	-	-	-	-	-
borik asit, kg	-	-	-	-	9,10	120,56	-	11,46	9,10	18,70
kals.aset., kg	-	-	-	-	66,05	191,97	-	125,92	9,89	9,89
Toplam, kg	135,36	79,09	41,38	25,45	544,35	775,80	3,88	184,40	87,93	97,53
T, C	25	25	25	25	60	60	60	60	60	60

Şekil 6.9. Asetik asit kullanılan endüstriyel proses akım şeması (100 birim borik asit üretimi için)



11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
23,45	0,06	203,22	-	203,22	203,22	203,22	193,22	10,00	10,00	-
23,45	0,06	209,15	209,15	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,86	-	109,10	-	109,10	109,10	109,10	9,10	100,00	-	100,00
116,03	-	66,05	-	66,05	66,05	66,05	66,05	-	-	-
164,79	0,12	587,52	209,15	378,37	378,37	378,37	268,37	110,00	10,00	100,00
60	60	60	25	85	20	20	20	20	20	20

Şekil 6.9.(devam) Asetik asit kullanılan endüstriyel proses akım şeması (100 birim borik asit üretimi için)



11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
293,13	0,73	2540,30	-	2540,30	2540,30	2540,30	2415,30	125,00	125,00	-
293,13	0,73	2614,39	2614,39	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
23,21	-	1363,75	-	1363,75	1363,75	1363,75	113,75	1250,00	-	1250,00
1450,35	-	825,60	-	825,60	825,60	825,60	825,60	-	-	-
2059,81	1,47	7344,05	2614,39	4729,65	4729,65	4729,65	3354,65	1375,00	125,00	1250,00
60	60	60	25	85	20	20	20	20	20	20

Şekil 6.10.(devam) Asetik asit kullanılan endüstriyel proses akım şeması (100 000 ton/yıl borik asit üretimi için)

6.2.1.1 bölümünde sülfürik asit kullanılan proses için yapılan ön maliyet değerlendirme adımları benzer şekilde izlenerek aynı değerlendirme asetik asit kullanılan proses için bu bölümde yapılmıştır. Tesis kapasitesi göz önünde bulundurularak ana ekipmanlar için yaklaşık boyutlandırma analizi yapılmış ve ekipmanların satın alınma maliyetleri ile beraber Çizelge 6.10'da verilmiştir

Çizelge 6.10. Asetik asit kullanılan tesis ana ekipmanları, boyut ve satın alınma maliyetleri

Ekipman	Adet	Kapasite	Kapasite birimi	Maliyet, \$	Maliyet, ₺
Proses suyu ara tankı	1	40	m ³	50 243	150 729
Metanol ana tankı	1	3400	m ³	334 953	1 004 859
Metanol ara tankı	1	40	m ³	62 804	188 411
Asit tankı	1	90	m ³	100 486	301 458
Kolemanit tartım ünitesi	1	20	ton/saat	183 333	550 000
Karıştırma tankı	1	15	m ³	55 826	167 477
Isı değiştirici (ısıtma)	1	200	m ²	43 109	129 327
Reaktör	1	80	m ³	293 084	879 252
Filtre (sıcak)	1	60	m ²	393 665	1 180 996
Damıtma	1	20; 1,5	h(m); d(m)	113 664	340 992
Isı değiştirici (soğutma)	1	200	m ²	43 109	129 327
Filtre (soğuk)	1	60	m ²	393 665	1 180 996
Kurutma	1	30	m ²	242 576	727 727
Elek	1	10	m ²	84 971	254 912
Toz tutma	1	5	m ³ /s	94 258	282 774
Pompalar	40	15	kW	558 255	1 674 765
Torbalama Makinası	1			533 333	1 600 000
			TOPLAM	3 581 334	10 744 003

Kullanılacak yardımcı maddelerin de (utilite) yaklaşık gereksinimleri üretilen borik asitin ton başına gerekli değerleri olarak belirlenerek sülfürik asit kullanılan proses için Çizelge 6.11’de verilmiştir.

Çizelge 6.11. Asetik asit kullanılan tesiste yardımcı maddelerin yaklaşık gereksinim ve maliyetleri

Yardımcı madde	Birim	Yaklaşık İhtiyaç	Birim Maliyet, ₺/birim	Yaklaşık maliyet, ₺/ton
Doğal Gaz	Nm ³ /ton	5,00	1	5
Elektrik	kWsaat/ton	160,00	0,08	12,8
Su	m ³ /ton	2,00	0,75	1,5
Yumuşak su	m ³ /ton	2,50	1,3	3,25
Buhar	ton/ton	1,70	70	119
Flokulant(non-iyonik)	kg/ton	0,15	5,5	0,825
Perlit	kg/ton	0,80	1	0,8
			TOPLAM	143,18

Proses için sabit sermaye yatırımı hesabı Çizelge 6.12’de verilmiştir. Buna göre, bu tez çalışması kapsamında geliştirilen proses için ve 100 000 ton/yıl borik asit kapasitesi için gerekli olan sabit sermaye yatırımı (SSY) 47 389 537 ₺ olarak belirlenmiştir. %10 işletme sermayesi (İS) eklenmesi ile toplam sermaye yatırımı (TSY) 52 655 041 ₺ olmaktadır. Bu değerlerin Çizelge 6.7’deki sülfürik asit kullanılan tesise ait değerlere göre biraz daha düşük olduğu görülmüştür.

Çizelge 6.12. Asetik asit kullanılan tesisin sabit sermaye yatırımı hesabı (2016)

	Kabul edilen oran	₺	₺	₺
I. DİREKT GİDERLER (DG)				32 446 890
A. Ekipmanlar+kurulum+araçlar+borular+elektrik+izolasyon			22 132 647	
1. Satın alma fiyatı (SAF)		10 744 003		
2. Kurulum (İzolasyon ve boyama dahil)	%39 SAF	4 190 161		
3. Enstrümantasyon ve kontrol ekipmanı	%26 SAF	2 793 441		
4. Borulama (Montajlı)	%31 SAF	3 330 641		
5. Elektrik (Montajlı)	%10 SAF	1 074 400		
B. İnşaat, proses ve yedek	%29 SAF		3 115 761	
C. Servis olanakları ve saha ıslahatları	%67 SAF		7 198 482	
D. Arazi			0	
II. ENDİREKT GİDERLER (EG)				14 942 647
A. Mühendislik ve denetim	%11 DG		3 569 158	
B. Mahkeme giderleri	%1 SSY		473 895	
C. İnşaat giderleri ve müteahhit ücreti	%13 SSY		6 160 640	
D. Beklenmedik giderler	%10 SSY		4 738 954	
III. SABİT SERMAYE YATIRIMI (SSY)				47 389 537
IV. İŞLETME SERMAYESİ (İS)	%10 TSY			5 265. 504
V. TOPLAM SERMAYE YATIRIMI (TSY)				52 655 041

İşletme giderlerinin (İG) temel unsuru olan ham maddeler için güncel fiyatlar Çizelge 6.13' te verilmiştir ve hammaddeler için proses akış şemasında verilen akış hızları kullanılmıştır. Çalışanlar, sülfürik asit kullanılan proses ile benzer yaklaşım ile 35 işçi, 6 usta başı, 3 mühendis ve 1 baş mühendis olmak üzere toplam 45 kişi olarak belirlenmiştir. İşçilik maliyeti Kamu İhale Kurumu'nun İşçilik Hesaplama uygulamasından yararlanılarak hesaplanmıştır [35]. Böylece hesaplanan ürün maliyeti ile ilgili değerler Çizelge 6.14'te verilmiştir. Görüldüğü gibi toplam üretim maliyeti 96 519 390 ₺/yıl ve bir ton borik asit için ürün maliyetinin yaklaşık 965 ₺'dir. Bunun yanı sıra tesis kapasitesine göre yıllık ortalama 116 030 ton kalsiyum asetatın yan ürün olarak ortaya çıkması da, piyasadaki 2 500 ₺/ton satış değeri ile yıllık 290 075 000 ₺'lik önemli bir gelir kaynağı olabilmektedir.

Çizelge 6.13. Asetik asit kullanılan proses için hammadde fiyat ve gereksinimleri

Tesis	Hammadde	TL/ton	ton/yıl	TL/yıl
Asetik asit kullanılan proses	Kolemanit	130	135.360	17.566.900
	CH ₃ COOH	160	79.090	12.633.600
	MeOH	850	25.450	19.314.000

Çizelge 6.14. Asetik asit kullanılan tesis için toplam ürün maliyeti değerlendirmesi

	Kabul edilen oran	₺/yıl	₺/yıl	₺/yıl
I. ÜRETİM GİDERLERİ				86 384 854
A. Sabit Giderler (SG)			3 822 756	
1. Amortisman		3 159 302		
2. Yerel Vergi, resim, harç	%1 SSY	473 895		
3. Sigorta	%0,4 SSY	189 558		
4. Kiralama		0		
5. Finansman giderleri		0		
B. İşletme Giderleri (İG)			72 910 159	
1. Ham maddeler		51 883 700		
2. İşçilik		2 445 444		
3. Direkt denetim ve büro işleri	%15 işçilik	366 817		
4. Yardımcı birimler	%15 SSY	14 317 500		
5. Bakım ve Onarım	%6 SSY	2 843 372		
6. İşletme gereçleri	%15 bakım ve onarım	426 506		
7. Laboratuvar giderleri	%10 işçilik	244 544		
8. Patent ve haklar	%10 SG	382 276		
C. Tesis genel giderleri	%10 TÜM		9 651 939	
II. GENEL GİDERLER				10 134 536
A.Genel yönetim giderleri	%2,5 TÜM	2 412 985		
B.Dağıtım ve pazarlama giderleri	%6 TÜM	5 791 163		
C.Araştırma ve geliştirme giderleri	%2 TÜM	1 930 388		
III. TOPLAM GİDERLER (TG)				96 519 390
Ürün Maliyeti, TL/ton				965

6.3. Ekonomik Değerlendirme

Yaklaşık yatırım maliyetleri ve yaklaşık yıllık toplam giderleri hesaplanan her iki proses için kârlılık ve geri ödeme süreleri de incelenmiştir. Bunlarla ilgili hesaplamalar aşağıda verilmiştir.

6.3.1. Kârlılık analizi ve geri ödeme süresi

Bildiğimiz kadarıyla bugün için Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü'nün borik asit satış fiyatı yaklaşık 600 \$/ton'dur (=1 800 ₺/ton). Bu satış fiyatına göre kâr hesabı ve yatırımın geri dönüş hızı hem sülfürik asit kullanılan hem de asetik asit kullanılan proses için Çizelge 6.15'te verilmiştir. Yatırım geri dönüş hızı (YGDH) hesaplanırken Eş. 6.1, geri ödeme süresi (GÖD) hesaplanırken Eş. 6.2 kullanılmıştır.

$$\%GDH = \frac{Net\ Kâr}{SSY} \times 100 \quad (6.1)$$

$$GÖD = \frac{SSY}{Net\ Kâr + Amortisman} \quad (6.2)$$

Çizelge 6.15. Kâr hesabı ve yatırımın geri dönüş hızı

	Sülfürik asit kullanılan proses	Asetik asit kullanılan proses
Toplam Satış Geliri, ₺/yıl (1 800 TL/ton x 100 000 ton)	180 000 000	180 000 000
Toplam Giderler , ₺/yıl	84 507 303	96 519 390
Brüt Kâr, ₺/yıl	95 492 697	83 480 610
Vergi %'si	20	20
Gelir Vergisi, ₺/yıl	19 098 539	16 696 122
Net Kâr, ₺/yıl	76 394 158	66 784 488
Yatırım Geri Dönüş Hızı (YGDH), %	160,77	140,93
Geri Ödeme Süresi (GÖD), yıl	0,60	0,68
Yan Ürün Satış Geliri, ₺/yıl	45 340 000	290 075 000

Görüldüğü gibi, önerilen prosesler oldukça kârlıdır. Bir kimyasal tesis için kabul edilebilir yatırım geri dönüş hızı %20-25 aralığında dır. Bu prosesler için ise yatırım geri dönüş hızı sülfürik asitli proste %160, asetik asitli proste %141 gibi büyük değerler olarak hesaplanmıştır. Bunun sonucu olarak da geri ödeme süresi yaklaşık 8 aydır. Tüm bu değerler, önerilen proses ile yapılacak bir tesisin oldukça ekonomik bir yatırım olacağını göstermektedir.

Ayrıca bu değerlendirme sırasında önemli bir durum daha göze çarpmıştır. Bilindiği üzere şuanda Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü tarafından borik asit üretimi esnasında yan ürün olarak açığa çıkan jips ticari olarak değerlendirilmemektedir. Karşılaştırmaların benzer olabilmesi açısından kâr değeri ve geri ödeme süresinin hesaplandığı bu değerlendirmede de her iki prosten çıkan yan ürünün ticari değeri dikkate alınmamıştır. Ancak Çizelge 6.15'te görüldüğü üzere asetik asit kullanılan proste yan ürün olarak oluşan çevre dostu, korozyona sebep olmayan ve buz çözücü olarak da kullanılabilen kalsiyum asetat oldukça kıymetli bir üründür ve ticari değeri yüksektir. Dolayısıyla doğru pazarlandığı takdirde borik asitten bile daha fazla bir satış geliri sağlanması mümkündür.

6.3.2. Önerilen proseslerin birbiri ile ve konvansiyonel proses ile karşılaştırılması

Ekonomik değerlendirme sonuçları göstermektedir ki; asetik asit kullanımı, sülfürik asit kullanımına göre kullanılan asit miktarında artışa sebep olmasına rağmen, hammadde fiyatları karşılaştırıldığında asetik asitin fiyatı büyük oranda etkilemediği görülmektedir. Bunun başlıca sebebi, asetik asit kullanımında yan ürün olarak oluşan kalsiyum asetatın bünyesinde jips kadar su bulundurmuyor olmasıdır. Jips bünyesinde 2 mol su bulundururken, kalsiyum asetat 1 mol su bulundurmaktadır. Dolayısıyla su kaybının daha az yaşanıyor olması ve bunun sonucu prosteeki telafi suyu kullanım miktarının bir miktar düşmüştür. Bu durum proses suyu tankının boyutunun küçültülebilmesine olanak sağlar. Ekipman boyutu küçülmesi ekipmanın satın alma fiyatını da düşürmektedir. Kullanılan yardımcı maddelerin miktarlarındaki değişiklik ve maliyete olan etkisi de göz ardı edilebilecek kadar azdır. Bunun yanı sıra kalsiyum asetatın jipse göre yaklaşık altı kat daha kıymetli bir madde oluşu da bu prosese değer katmaktadır.

Hali hazırdaki teknoloji ve üretim ile karşılaştırma yapıldığında ise, mevcut tesislerdeki ortalama ürün maliyeti yaklaşık 1 100 ₺/ton iken, sülfürik asit kullanılan projemize ait maliyetin 845 ₺/ton, asetik asit kullanılan projemize ait maliyetin 965 ₺/ton olduğu görülmektedir. Sadece borik asit satışı dikkate alınarak tesislerin kâr miktarları karşılaştırıldığında ise mevcut tesislerdeki yaklaşık brüt kâr 80 000 000 ₺ iken sülfürik asit kullanılan projemize brüt kâr 95 492 697 ₺, asetik asit kullanılan projemize brüt kâr 83 480 610 ₺'dir. Maliyet değerlendirmeleri göstermektedir ki projemiz kapsamında yaklaşık olarak yıllık ortalama 10 000 000 ₺ ve ton başına 195 ₺ daha kârlı bir üretim mümkün görünmektedir.

Bu kâr iyileştirmede en önemli husus kristalizatör ile ilgilidir. Mevcut üretim tesislerinde kullanılan büyük boyutlu kristalizatörler hem proje hizmetleri hem de kurulum maliyeti bakımından oldukça yüklü miktarlara malolmaktadır. Ancak borik asitin metanoldeki yüksek çözünürlüğünden yararlanılarak yürütülmüş olan bu proje kapsamında, metanolün çözültiden ayrılmasıyla borik asitin aşırı doymuş çözültiden kolayca çöküyor olması mevcut tesislerdeki kristalizatöre göre ekipmanın hem boyutunda hem de maliyetinde önemli azalma yaratmaktadır.

Metanoldeki yüksek çözünürlüğün diğer bir faydası da hammadde kullanım miktarı üzerindeki etkisidir. Şekil 6.7 ve Şekil 6.9'da verilmiş olan endüstriyel akım şemalarından da anlaşıldığı üzere metanolün ortamdan ayrılması sonrasında çözülti içinde bulunan borik asitin çökelti durumuna geçmesiyle, elde edilen ürün miktarında artış gözlenmektedir. Bu durum da dolaylı olarak daha az kolemanit kullanımı ile aynı miktarda ürün eldesine olanak sağlamaktadır.

7. SONUÇ VE ÖNERİLER

7.1. Borik Asit Üretimi

Hali hazırda kullanılan tesislerde çözücü olarak yalnızca su kullanmak suretiyle yaklaşık 95°C'de kolemanitin sülfürik asit ile reaksiyona girmesiyle borik asite dönüşüm sağlanmaktadır. Bu çalışmada ise borik asitin metanoldeki çözünürlüğünün suya göre daha yüksek olmasından yararlanılarak, çözücü olarak ve reaktör ortamında metanol-su karışımının kullanılması araştırılmıştır. Asit olarak hali hazırdaki tesislerde kullanılmakta olan sülfürik asit bu çözücü ortamıyla beraber denendikten sonra buna alternatif olarak asetik asit kullanımı da araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.

7.1.1. Çözücü koşullarının belirlenmesi

Borik asitin EK-3'te verilmiş olan farklı kütle oranlarında ve farklı metanol-su karışımları içinde çözünürlük değerleri göz önünde bulundurulduğunda sıcaklığın çözünürlüğü artırdığı görülmüştür. En yüksek çözünürlük değerinin 60°C'de elde edilmesi dolayısıyla çalışma sıcaklığı olarak 60°C seçilmiştir. Sabit sıcaklıkta karışımdaki metanolün kütle oranı arttıkça borik asitin çözünürlüğünün de arttığı görülmüştür. Ancak metanolün geri kazanımının değerlendirilmesi sırasında, 60°C olarak seçilen çalışma sıcaklığının metanolün kaynama noktası olan 64,7°C'ye yakınlığı dolayısıyla metanolün karışımdaki kütle oranı arttıkça damıtılma verimi düşmüş, metanol kaybı artmıştır. Bu yüzden metanol-su karışımı için en uygun kütle oranı olarak %50 metanol-%50 su oranı seçilmiştir.

7.1.2. Sülfürik asit kullanımı

1. Planlanan deneyler ile karşılaştırma yapmak amacıyla, hali hazırda kullanılan borik asit üretim tesisi paralelinde bir deney yapılmıştır. Bu deneyde çözücü olarak yalnızca su kullanılmış ve kolemanit sülfürik asit ile 88°C'de reaksiyona tabi tutulmuştur. %90 dönüşüm gerçekleşmiştir.
2. Yapılan çözünürlük deneyleri ışığında reaksiyon sonuçları göstermiştir ki çözücü ortamında metanolün varlığı, oluşan ürünlerden borik asitin çözünürlüğünü artırmakta ve konvansiyonel prosesdeki kristallendirme evresinde katı ürün eldesi sırasında karşılaşılan fiziksel ve ekonomik zorlukların giderilmesine olanak sağlamaktadır.

Reaksiyondan sonra çözeltilerden metanolün buharlaştırılmasıyla aşırı doymuş çözeltilerden borik asit kristallerinin ayrıştırılması çok daha kolay olmuştur.

3. Sıcaklık reaksiyonlar için önemli bir parametredir. Çalışma sıcaklığı olarak belirlenen 60°C'ye alternatif olarak 40°C denenmiştir. Her iki deneyde de aynı miktarda asit kullanılmasına rağmen, pH değeri sıcaklıktan etkilenmekte ve sıcaklığın düşmesiyle artmaktadır. pH değerindeki bu artışın reaksiyon verimini ve ürün safiyetini azaltıcı, bunların yanı sıra g borik asit/g şlam değerini de artırıcı yönde etkilediği görülmüştür. Sıcaklığın artması ile reaksiyon basamağında dönüşüm artmıştır ve bu da ürün safiyetini artırmıştır. 60°C olarak belirlenen sıcaklık, halen tesislerde uygulanan proses sıcaklığı olan 95°C'ye kıyasla enerji tasarrufu da sağlamaktadır.
4. Zamanın etkisini gözlemlemek adına 60 dakika olarak belirlenen reaksiyon süresine alternatif olarak 30 dakikalık bir reaksiyon süresi denenmiştir. 30 dakikalık reaksiyon sonucunda oluşan katı ürün safiyetinde büyük farklılıklar görülmemiştir ancak oluşan katı ürün miktarı azalmıştır. Bu durum asitin kolemanit ile reaksiyona girip ürün oluşturması için 30 dakikanın yetersiz olduğunu göstermiştir. Dolayısıyla katı ürün verimi yaklaşık %30 daha düşük hesaplanmıştır.

7.1.2. Asetik asit kullanımı

1. Asetik asit sülfürik asite göre daha zayıf bir asittir. Dolayısıyla, aynı etkinliği sağlamak için asitin daha fazla miktarda kullanımı ve daha yüksek sıcaklıklarda çalışılmasının gerekip gerekmediği incelenmiştir. Bunun için reaksiyon sıcaklığı olarak 50°C ve 88°C denenmiştir. Ancak çözücü ortamında metanol bulunması reaksiyon sıcaklığını kısıtlayıcı bir etmendir. Dolayısıyla 88°C'deki çalışmada çözücü olarak yalnızca su kullanılmıştır. Bu çalışmada ürün safiyetinin daha yüksek olduğu görülmüştür.
2. 100 g kolemanit için 50°C'da 132 ml asit kullanımıyla, 60°C'de 50 ml asit kullanımının ürün safiyeti bakımından hemen hemen yakın sonuçları verdiği gözlenmiştir. Dolayısıyla bundan sonraki uygulamalarda, asit miktarı artışının sıcaklık artışına kıyasla daha tasarruflu olabileceği dikkate alınabilir.
3. Sıcaklık ve asit miktarı ürün kristalizasyon süresi esnasında da önemli bir rol oynamaktadır. Asit miktarının düşürülmesi özellikle asetik asitin kullanıldığı çalışmalarda kristal eldesini geciktirmiştir. Asit miktarının fazla, sıcaklığın daha düşük veya sıcaklığın fazla, asit miktarının daha düşük olduğu durumlarda kristal daha kısa sürede alınmıştır.

Her iki asit kullanımı için ortak sonuçlardan biri; oluşan yan ürünlerdeki borik asit miktarını azaltmak için, yan ürünün reaksiyon çözeltisi ile yıkanması denenmiş ve borik asit miktarı %93 oranında azaltılabilmektedir.

Bir diğer ortak sonuç ise metanolün buharlaştırılmasıyla katı ürün eldesi miktarında ortalama %43 artış görülmüştür. Laboratuvar deneylerinde metanolün %40 ile %61 arasında bir miktarın geri kazanımı mümkün olmuştur. Çalışmalar laboratuvar ölçekli olduğundan ve analizler esnasında ister istemez metanol kaçağı olduğundan bu geri kazanım oranı pilot veya tam ölçekli tesiste gerekli tedbirler alındığı takdirde daha yüksek oranlara çıkacaktır.

7.2. Maliyet ve Ekonomi

Yapılan ekonomik değerlendirme, tesis hakkında yaklaşık maliyet ile ilgili fikir edinebilme amacı taşıyan bir ön ve yaklaşık maliyet değerlendirmesidir. Dolayısıyla %20 hata payı olasıdır. Sülfürik asit kullanılan proses ile asetik asit kullanılan proses arasında karşılaştırma yapılırken öncelikle hatırlanması gereken husus asetik asitin daha zayıf ama daha çevre dostu bir asit olmasıdır. Asetik asitin, zayıf oluşundan dolayı proseste asit kullanım miktarını ve buna bağlı olarak hammadde maliyet girdisini artıracakları zaten öngörülebilir. Dolayısıyla iki proses arasındaki temel maliyet farkı sebebi bu durumdadır. Ton başına ürün maliyeti sülfürik asit kullanımıyla 845 ₺, asetik asit kullanımıyla 965 ₺ olarak hesaplanmıştır. Ancak asetik asitin her bakımdan daha az zararlı oluşunun yanı sıra yan ürün olarak elde edilen kalsiyum asetatın daha değerlendirilebilir oluşu sülfürik asite göre 120 ₺/ton daha maliyetli olan bu prosesi tercih edilebilir kılmaktadır.

Özetle çalışmalar göstermiştir ki; mevcut sülfürik asit kullanılan proseste çözücü olarak yalnızca su kullanımı yerine alternatif olarak sülfürik asit kullanımı ile beraber çözücü olarak hem metanol hem su kullanımı, hem yatırım hem üretim maliyeti açısından daha kârlı bir prosestir. Sülfürik asit kullanılan ve çözücü olarak hem metanol hem su kullanılan proseste alternatif olarak ise prosesi daha çevreci hale getirmek adına asit olarak asetik asit kullanımı sülfürik asit kullanılan proseste göre yatırım maliyetini çok değiştirmese de ton başına üretim maliyetini 845'den 965 ₺'ye artırmıştır. Ancak bu maliyet artışına rağmen, asitin çevreci oluşu, oluşan yan ürünün kıymetli oluşu ile beraber yine de mevcut prosesten daha düşük maliyette bir üretim sağlanabildiğinden, proses alternatif oluşturacak niteliktedir.



KAYNAKLAR

1. Schlesinger, H. I., Brown, H. C., Finholt, A. E., Gilbreath, J. R., Hoekstra, H. R. ve Hyde, E.K. (1953). Sodium borohydride, its hydrolysis and its use as a reducing agent and in the generation of hydrogen, *Journal of the American Chemical Society*, 75, 215-219.
2. Özer, Ö., Çelikkan, H., Gündüz, U. ve Uysal, B. Z (2006). *Sodyum metaboratın geri dönüşümü ile sodyum bor hidrür üretimi*, 3.Uluslararası Bor Sempozyumunda sunuldu, Ankara.
3. İnternet: Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü Bor Elementi. URL:<http://www.webcitation.org/query?url=http%3A%2F%2Fwww.etimaden.gov.tr%2Ftr%2Fpage%2Fbor-elementi&date=2016-01-14>, Son Erişim Tarihi: 28.10.2015.
4. Demirel, H. S. (2014). Sodyum Metaborattan Borik Asit Üretimi, KM 492 Lisans Araştırma Projesi, Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü, Ankara, 2-3.
5. İnternet: www.etimaden.gov.tr. URL:<http://www.webcitation.org/query?url=http%3A%2F%2Fwww.etimaden.gov.tr%2Ffiles%2Fdocument%2Ffiles%2F2014%2520YILI%2520BOR%2520SEKT%25C3%2596R%2520RAPORU.pdf&date=2016-03-08>, Son Erişim Tarihi: 08.03.2016.
6. İnternet: www.etimaden.gov.tr. URL:<http://www.webcitation.org/query?url=http%3A%2F%2Fwww.etimaden.gov.tr%2Ffiles%2Ffiles%2FOGUTULMUS%2520KOLEMANIT.pdf&date=2016-03-08>, Son Erişim Tarihi: 08.03.2016.
7. Tolun, R.,Yarar, B. ve Gündiler, İ. (1972). Kolemanit cevherlerinin dekrepitasyon yolu ile zenginleştirilmesi, *Madencilik Dergisi*, 11(5), 1-5.
8. Yarar, B. (1973). Düşük tenörlü kolemanit cevherinin flotasyon yolu ile zenginleştirilmesi, *Madencilik 3. Kongre Kitabı*, 571 - 588.
9. İnternet: Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü Türkiye Bor Rezervleri. URL:<http://www.webcitation.org/query?url=http%3A%2F%2Fetimaden.gov.tr%2Ftr%2Fpage%2Furetim-turkiye-bor-rezervleri+%2F&date=2016-01-14>, Son Erişim Tarihi: 28.10.2015.
10. Bilal, C.(2003). *Kolemanitin Sülfürik Asit İle Reaksiyon Kinetiğinin İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 26-33.
11. Çetin, E., Eroğlu, İ. ve Özkar, S. (2001). Kinetics of gypsum formation and growth during the dissolution of colemanite in sulfuric acid, *Journal of Crystal Growth*, 231, 559-567.
12. Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü Ürün Kataloğu-Borik Asit / 18.12.2015

13. Perry, R. H. and Green, D. W. (1984). *Perry's Chemical Engineers' Handbook* (Sixth edition). New York: McGraw-Hill, 121.
14. Mergen, A., Demirhan, H., Bilen, M., Cebi, H. ve Gündüz, M. (2001). Tinkalden borik asit üretimi, Eti Holding A.Ş. , Ar-Ge Dairesi Başkanlığı, Ankara.
15. Gülensoy, H. ve Kocakerim, M. M. (1977). *Kolemanit mineralinin karbondioksitli sulardaki çözünürlüğü ve jeolojik oluşumu hakkındaki araştırmalar*, İstanbul Üniversitesi Kimya Fakültesi, İstanbul.
16. Çakaloz, T., Metin, L. ve Baç, N. (1973). *Kolemanitten karbonasyon yöntemi ile borik asit üretimi*, Orta Doğu Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü, Ankara
17. Özdemir, E., Erdöl, N. A. ve Saygılı, G. N. (2011). *Püskürtmeli kurutucuda borik asit üretimi*, 9. Uluslararası Kimya Mühendisliği Kongresinde sunuldu, İstanbul.
18. Bay, K. (2003). *Kolemanitten Zayıf Asitlerle Borik Asit Üretimi*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 26-33.
19. Çelikoyan, B. K. ve Bulutcu, A. N. (2010). Kolemanitten yeni bir yöntemle borik asit üretim prosesinin geliştirilmesi, *İstanbul Teknik Üniversitesi Dergisi*, 9(2), 15-26.
20. İnternet: [Wikipedia](http://www.webcitation.org/query?url=https%3A%2F%2Ftr.wikipedia.org%2Fwiki%2FA1%C3%A7%4B1_ta%C5%9F%C4%B1+%2F&date=2016-01-14) Jips.
URL:http://www.webcitation.org/query?url=https%3A%2F%2Ftr.wikipedia.org%2Fwiki%2FA1%C3%A7%4B1_ta%C5%9F%C4%B1+%2F&date=2016-01-14 Son Erişim Tarihi: 17.11.2015
21. İnternet: www.ekerjips.com.tr
URL:<http://www.webcitation.org/query?url=http%3A%2F%2Fwww.ekerjips.com.tr%2F&date=2016-01-14> Son Erişim Tarihi: 17.11.2015
22. İnternet: [wikipedia.com](http://www.wikipedia.com)
URL:http://www.webcitation.org/query?url=https%3A%2F%2Fen.wikipedia.org%2Fwiki%2FCalcium_acetate+%2F&date=2016-01-14 , Son Erişim Tarihi: 09.12.2015
23. İnternet: www.gelest.com
URL:<http://www.webcitation.org/query?url=http%3A%2F%2Fwww.gelest.com%2Fgoods%2Fpdf%2FmetalOrganicCatalog%2F20.pdf+%2F&date=2016-01-14> , Son Erişim Tarihi : 09.12.2015
24. Levent, S., Budak, A., Pamukoğlu, M. Y. and Gönen, M. (2014). Extraction of boric acid from tincal mineral by supercritical ethanol, *The Journal of Supercritical Fluids*, 92, 183-189.
25. İnternet: www.borax.com
URL:http://www.webcitation.org/query?url=http%3A%2F%2Fwww.borax.com%2Fdocs%2Fproduct_pdfs_data%2Fpds-borates-optibor.pdf%3Fsfvrsn%3D1&date=2016-03-08Product Data Sheet Optibor Boric Acids, 20 Mule Team Borax, Son Erişim Tarihi: 08.03.2016.

26. Baloğlu, H. (2007). *Trimetil borat üretim prosesi geliştirilmesi*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 5-7.
27. Abalı, Y. ve Arga, A. (2006). Kolemanitin Asetik Asit Çözeltilerinde Çözünmesinin Optimizasyonu, *Celal Bayar Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 2(2), 89-97.
28. Okorafor, O.C. (1999). Solubility and Density Isotherms for the Sodium Sulfate-Water-Methanol System, *Journal of Chemical Engineering Data*, 44, 488-490.
29. İnternet: Wikipedia Methanol.
URL:<http://www.webcitation.org/query?url=https%3A%2F%2Fen.wikipedia.org%2Fwiki%2FMethanol&date=2016-01-14> , Son Erişim Tarihi: 16.12.2015
30. Uysal, B. Z. (2003). *Kütle Transferi Esasları ve Uygulamaları* (İkinci baskı). Ankara: Gazi Kitabevi, 233-251.
31. İnternet: Emir Kimya.
URL:<http://www.webcitation.org/query?url=http%3A%2F%2Fwww.emirkimya.com+&date=2016-01-14>, Son Erişim Tarihi: 14.10.2015
32. Timmerhaus, K. D. , Peters, M. S. (1991). *Plant Design And Economics For Chemical Engineers* (4th Edition), Singapore: McGraw-Hill, 271-272, 150-211, 539-731.
33. Turton R., Bailie, R. C, Whiting W. B., Shaeiwitz J. A, Bhattacharya D. (2012). *Analysis, Synthesis and Design of Chemical Processes*(Fourth edition), NJ, USA:Prentice Hall, 951.
34. İnternet: Chemengonline.
URL:<http://www.webcitation.org/query?url=http%3A%2F%2Fwww.chemengonline.com%2F&date=2016-02-01>, Son Erişim Tarihi: 27.01.2016
35. İnternet: İşçilik Hesaplama.
URL:<http://www.webcitation.org/query?url=http%3A%2F%2Fwww.ihale.gov.tr%2FIsçilikHesaplamaWizard.aspx&date=2016-01-21>, Son Erişim Tarihi: 17.01.2016
36. İnternet: www.ekerjips.com.tr.
URL:<http://www.webcitation.org/query?url=http%3A%2F%2Fwww.ekerjips.com.tr%2F&date=2016-02-01> / kişisel görüşme 28.01.2016

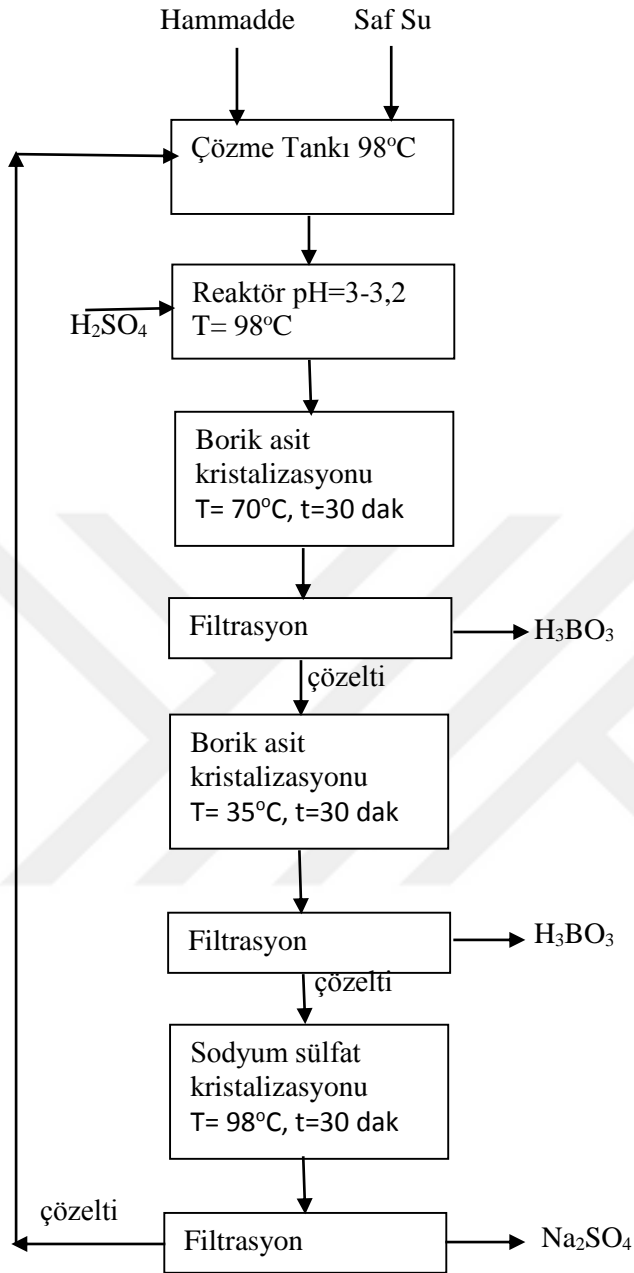






EKLER

EK-1. Tinkalden borik asit üretimi akım şeması



EK-2. Borik asit numunesinde yapılan analizler

1. B₂O₃ Analizi

-Elde edilen numuneden tartım alınıp suda çözülür. Çözeltiye metil oranj indikatörü damlatılarak 0,1 M HCl ile titre edilir. Bu işlem nötrleştirmek amacıyla yapılmaktadır.

-Aynı çözelti üzerinden analize devam edilir. Çözeltiye fenolftaleyn indikatörü damlatılarak ve mannitol eklenerek 0,5 N NaOH ile titre edilir. Sarfiyat kaydedilir. Mannitol borla kompleks oluşturarak analizde renk dönüşümü gözlenmesini kolaylaştırır.

$$\%B_2O_3 = \frac{(0,017405) \times F \times S}{T} \times 100$$

0,017405: 1 ml 0,5 N NaOH

Çözeltideki B₂O₃

Değeri (eşdeğer g)

F: faktör NaOH (0,9829)

T: tartım, gram

$$\%H_3BO_3 = \frac{\%B_2O_3}{0,56297}$$

0,56297: Borik asitin

B₂O₃ yüzdesi

Örnek Hesaplama

T=0,2870 g katı numune tartılmıştır. Yapılan tirasyon sonucu sarfiyat 8,75 ml dir.

$$\%B_2O_3 = \frac{(0,017405) \times 0,9829 \times 8,75}{0,2870} \times 100 = \%52,21 B_2O_3$$

$$\%H_3BO_3 = \frac{52,21}{0,56297} = \%92,7 H_3BO_3$$

2.SO₄ Analizi

- Standart grafiği hazırlamak için; 100 ppm lik SO₄ standart çözeltisinden 3, 5, 10 ve 20 ppmlik çözeltiler hazırlanır. Türbidimetrede okunan değere göre grafikleri çizilir.
- Numuneler için; tartım alınan numunenin üzerine 30 ml kaynamış su eklenir.
- pHını 2-3 arası olması için %10luk HCl ile ayarlanır.
- Sonra hacim suyla 50 ml ye balon joje içerisinde tamamlanır.
- Üzerlerine 1 ölçek BaCl₂ koyulur.

EK-2.(devam) Borik asit numunesinde yapılan analizler

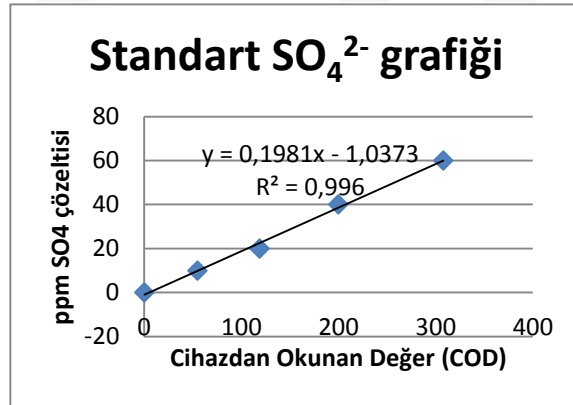
- Eğer çözelti çok bulanıksa seyreltme yoluna gidilir. Belli bir miktar hacim çekip daha büyük bir balon jöjeye alınarak istenilen seyreltme miktarına bağlı olarak suyla hacmine tamamlanır.
- Daha sonra bulanıklığı ölçmek için türbidimetre kabının içine ağzına kadar dolacak şekilde numuneden koyulur. (Türbidimetre cihazı çözeltinin bulanıklığını ölçtüğünden kabin dışarısında parmak izi bırakmamaya özen göstererek peçeteyle tutulmalıdır).
- Cihazdan okunan değerin(COD) karşılığı hazırlanan standart grafiğinden interpolasyo yöntemiyle bulunur. (Gerçek Okunan Değer)

$$\text{Ppm SO}_4 = (\text{GOD} * \text{toplam çözelti miktarı} * \text{seyreltme}) / \text{tartım}$$

Örnek Hesaplama :

Standart grafiği hazırlanması

Cihazdan okunan değeri(COD)	Standart çözelti, ppm
0,34	0
55,2	10
119	20
200	40
308	60



4,6468 g tartım alınan borik asit numunesinin toplam çözelti hacmi 50 ml dir. Seyreltme miktarı bulunmamaktadır. Cihazdan okunan değeri 16,5 dır.

$$y = 0,1981x - 1,0373 ; y: \text{GOD} \quad x: \text{COD}$$

$$\text{GOD} = 0,1981 * 16,5 - 1,0373 = 2,23$$

$$\text{ppm SO}_4 = \frac{2,23 \times 50}{4,6468} = 24 \text{ ppm SO}_4 \rightarrow \%0,24 \text{ SO}_4$$

$$\% \text{Na}_2\text{SO}_4 = \frac{\text{MA Na}_2\text{SO}_4}{\text{MA SO}_4} \times \% \text{SO}_4 = \frac{142,1}{98} \times \%0,24 = \%0,3 \text{ Na}_2\text{SO}_4$$

EK-2.(devam) Borik asit numunesinde yapılan analizler

3.XRD

Öncelikle cihaz güç kaynağı ardından soğutma ünitesi açılır. Cihazın ana sigortası kontrol edilir ve açık konumda olduğundan emin olunur. Bilgisayara tanımlı cihaz programı kontrol paneli açılarak istenilen akım ve voltaj değerleri girilir. Eğer X ışını 24 saat açılmamışsa “Long Time Not Use” seçilerek, 24 saat içinde açılmışsa “Everyday Use” seçilerek flaman yakılır ve istenilen akım ve voltaj değerlerine gelmesi beklenir. Bu süre zarfında okutulacak numune 50 µm veya altına kadar öğütülür. Düzgün pik eldesi için öğütme ve numune hazırlama oldukça önemlidir. Numune okutma kaplarına - cam veya alüminyum - spatül yardımıyla numune koyulur ve preslenir. Numune yüzeyi mümkün olduğunda pürüzsüz ve düzgün olmalıdır. Ardından cihazın numune tutucu bölümüne yerleştirilir. Numune ismi cihaza tanımlanarak “Execute” simgesine basılarak okutma işlemi başlatılır. Bir numune okunması için yaklaşık 15 dakikalık süre sonunda elde edilen pikler “MDI Jade 7” programı kütüphanesinde yorumlanır.

4.XRF

Okutulacak toz numuneden 12 g, bağlayıcı madde olan vaxtan 3 g tartım alınıp karışım 100 µm boyutuna kadar öğütülür. Bu kütle değerleri cihaz kalibrasyona bağlıdır. Öğütülen numunenin peleti basılır ve cihazın numune tutucusuna koyulur. Numunede bakılmak istenen element/oksitler seçilerek okuma işlemi başlatılır. Bir numune okunması için yaklaşık 20 dakikalık süre sonunda elde edilen sonuçlar numunenin %B₂O₃ ve kızdırma kaybı değerleri ile kıyaslanarak yorumlanır.

4.AAS

Cihaz açıldıktan sonra analizi yapılmak istenen element seçilir ve metodla ilgili parametreler (dalga boyu, gaz türü, standard miktarı, ölçüm şekli vb.) girilerek metod oluşturulur. Numune sayısı ve isimleri girilir. “Analysis” kısmından tüpler ve hava açılır. Ateşleme simgesine basılarak alev yakılır. Lamba ve gaz ayarları (ışık yolu kontrol ve alev boyu kontrolü) yapıldıktan sonra önce hazırlanan kör çözeltisi ardından numune verilerek okutulur ve sonuç bilgisayar ekranına cihaz tarafından verilir.

EK-2.(devam) Borik asit numunesinde yapılan analizler

5.ICP-OES

Güç düğmesinden cihaz açıldıktan sonra Argon gazı açılır. Harici fan açıldıktan sonra analiz için okuma programı seçilir. Analiz edilecek element veya elementlere ait dalga boyları tek tek seçilir. Daha sonra standart sayıları ve standart değerleri girilir. Analiz esnasında cihaz çalışma koşulları belirlenir (RF gücü, okuma tekrar sayısı, okuma süresi, okumadan önce çözelti geçme süresi v.b). Sonra Method' dan kaydedilerek çıkılır. "Plazma on" simgesine tıklanarak torch yakılır. Yaklaşık 15 dakika plazmanın stabil olması için beklenir. Daha sonra "start analysis" simgesine basılarak analize başlanır. İlk olarak standartlar sonra analiz edilecek numuneler okutulur ve sonuçlar çıktı olarak alınır.

EK-3. Borik asitin teorik ve deneysel çözünürlük değerleri

Borik Asit çözünürlüğünün teorik değerleri hesaplanırken, sudaki çözünürlük için literatürden alınan değerlerinin bulunduğu Çizelge 3.5 referans alınmıştır. Metanoldeki çözünürlük değerleri ise deneysel olarak elde edilmiştir. Farklı kütle oranlarına göre çözünürlüğün teorik olarak hesaplanması her bir sıcaklık için, çözücü içindeki su oranı ve %100 sudaki borik asit çözünürlüğünün çarpımı ile çözücü içindeki metanol oranı ve %100 metanoldaki borik asit çözünürlüğünün çarpımının toplanmasıyla elde edilmiştir. Örneğin %40 metanol-%60 su kütle oranına sahip bir çözeltide borik asit çözünürlüğünün teorik değerini hesaplamak için, %100 metanoldeki borik asit değeri ise 0,4 ile çarpılmıştır. %100 sudaki borik asit çözünürlük değeri 0,6 ile çarpılmıştır. Bu iki çarpımın toplam değeri bize %40metanol-%60 su çözeltisindeki borik asitin teorik çözünürlüğünü vermiştir. Belirlenen tüm sıcaklık ve kütle oranları için yapılan bu hesaplama A tablosunda verilmiştir. Deneysel çözünürlük değerleri ise 5.1.1 bölümündeki deney metodu ile belirlenerek teorik değerler ile karşılaştırılmıştır.

EK-3.(devam) Borik asitin teorik ve deneysel çözünürlük değerleri

A. Teorik borik asit çözünürlük değerleri (kütlece)

Borik Asit Çözünürlüğü, g/100 g çözücü, TEORİK						
T, C	0,8 g MeOH/0,2 gH ₂ O	0,6 g MeOH/0,4 g H ₂ O	0,5 g MeOH/0,5 g H ₂ O	0,4 g MeOH/0,6 g H ₂ O	0,2 g MeOH/0,8 g H ₂ O	%100 H ₂ O
20	17,41	14,32	12,77	11,23	8,13	5,04
30	19,65	16,39	14,76	13,12	9,86	6,6
40	24,21	20,34	18,40	16,47	12,59	8,72
50	28,77	24,46	22,31	20,15	15,85	11,54
60	35,01	29,96	27,44	24,91	19,86	14,81

B. Deneysel borik asit çözünürlük değerleri (kütlece)

Borik Asit Çözünürlüğü, g/100 g çözücü, DENEYSEL						
T, C	%100 MeOH	0,8 g MeOH / 0,2 g H ₂ O	0,6 g MeOH / 0,4 g H ₂ O	0,5 g MeOH / 0,5 g H ₂ O	0,4 g MeOH / 0,6 g H ₂ O	0,2 g MeOH / 0,8 g H ₂ O
20	20,51	17,52	14,35	12,88	11,29	8,16
30	22,91	19,75	16,52	15,06	13,23	9,94
40	28,09	24,32	20,36	18,46	16,52	12,64
50	33,08	28,16	24,12	22,16	20,06	15,87
60	40,06	34,89	29,24	27,13	24,72	19,76

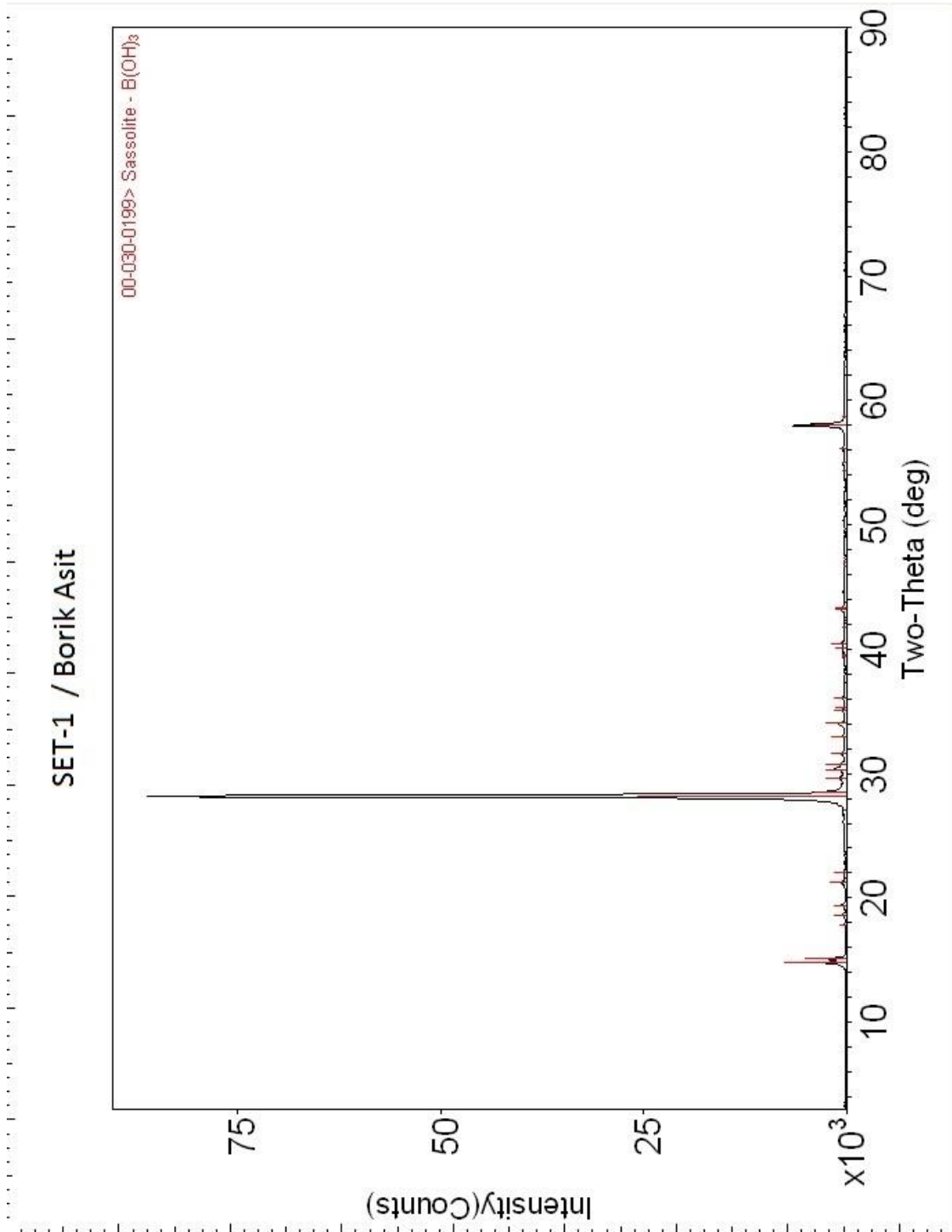
C. Deneysel borik asit çözünürlük değerleri (molce)

Borik Asit Çözünürlüğü, mol borik asit/mol çözücü						
molMeOH/mol H ₂ O T, C	2,25	0,84	0,56	0,37	0,14	
20	0,28	0,23	0,21	0,18	0,13	
30	0,32	0,27	0,24	0,21	0,16	
40	0,39	0,33	0,30	0,27	0,20	
50	0,46	0,39	0,36	0,32	0,26	
60	0,56	0,47	0,44	0,40	0,32	

EK-4. XRD analiz sonuçları

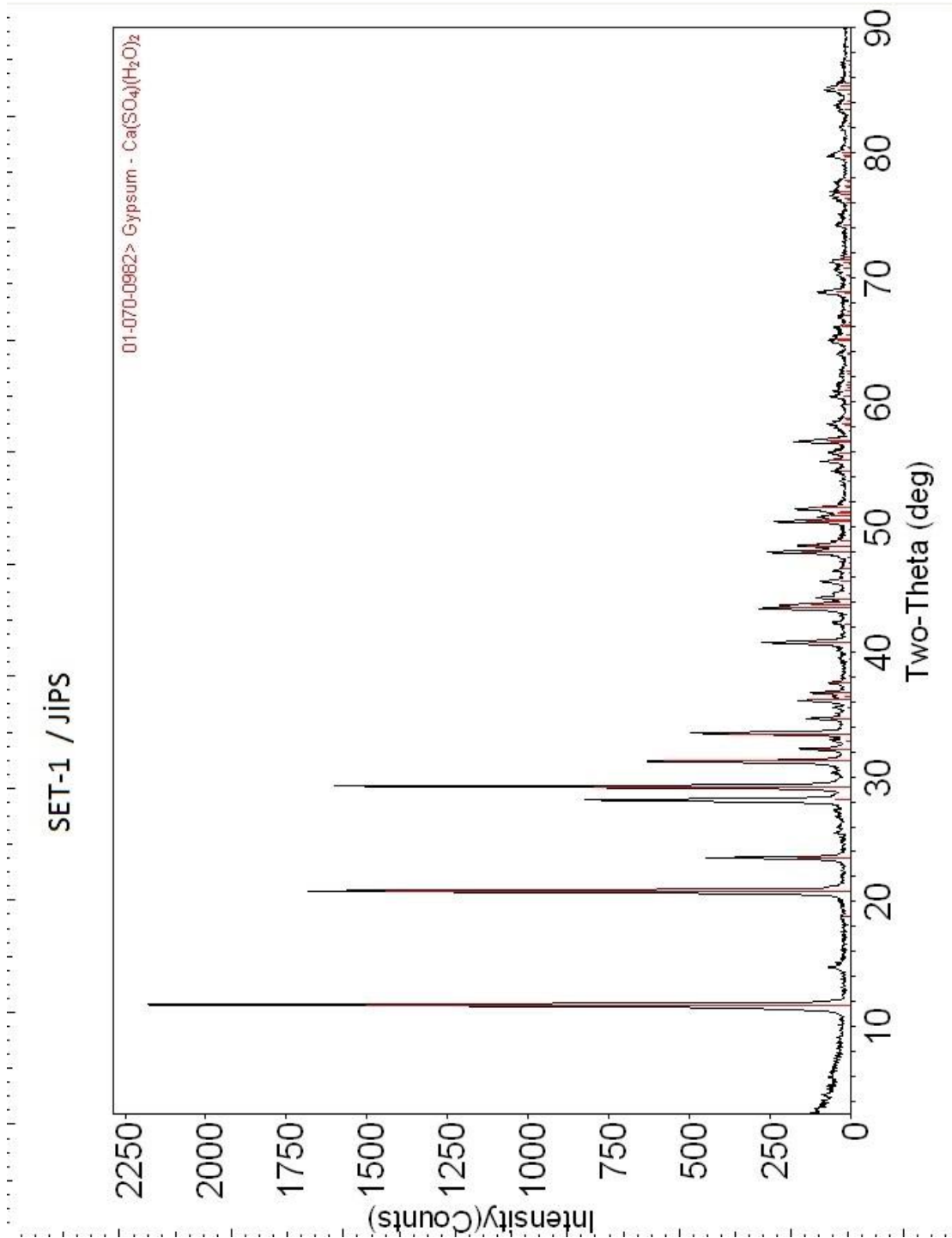
Yapılan deneylere ait tipik XRD sonuçları aşağıda sunulmuştur.

A. SET-1/ Borik Asit



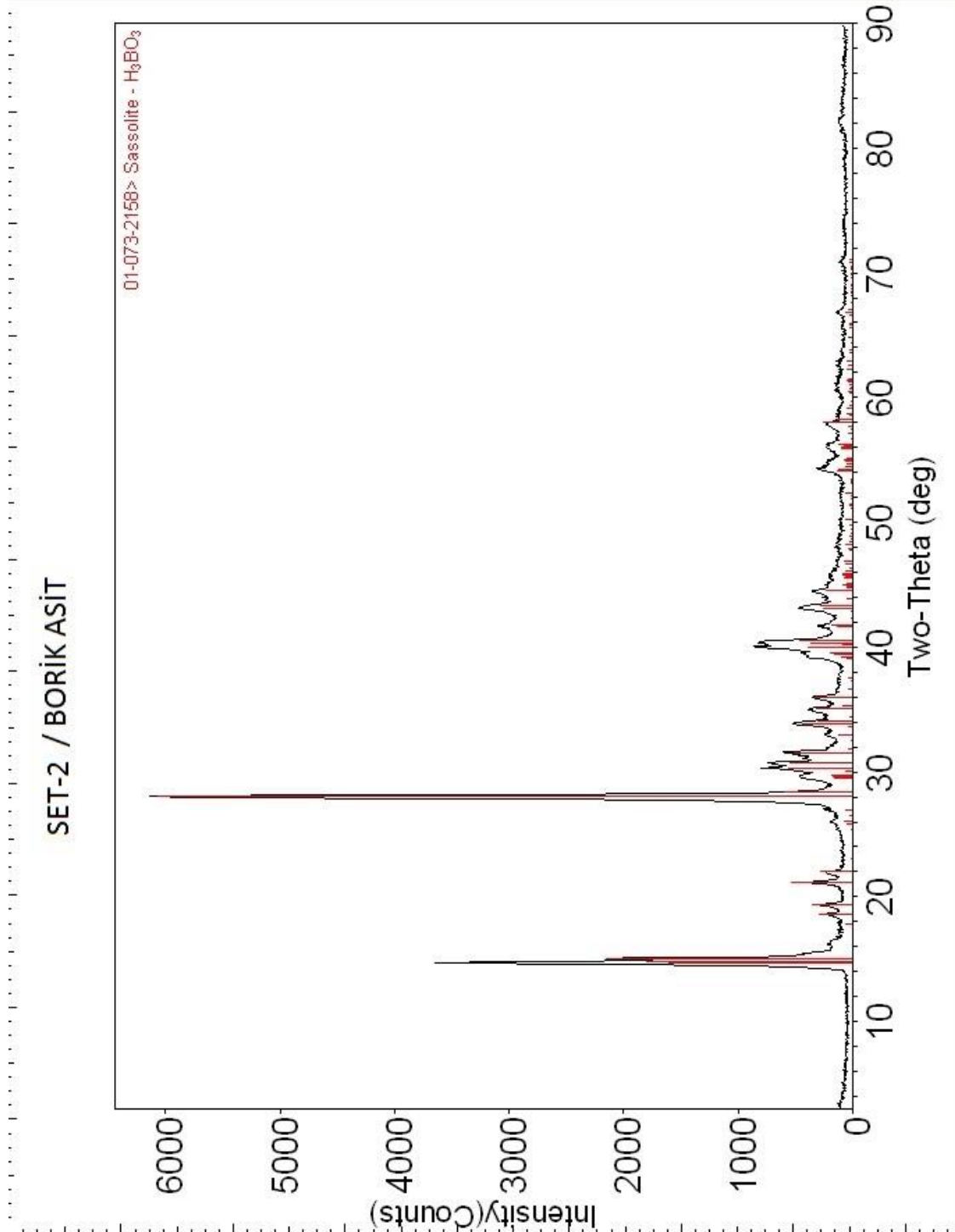
EK-4.(devam) XRD analiz sonuçları

B. SET-1 / Jips



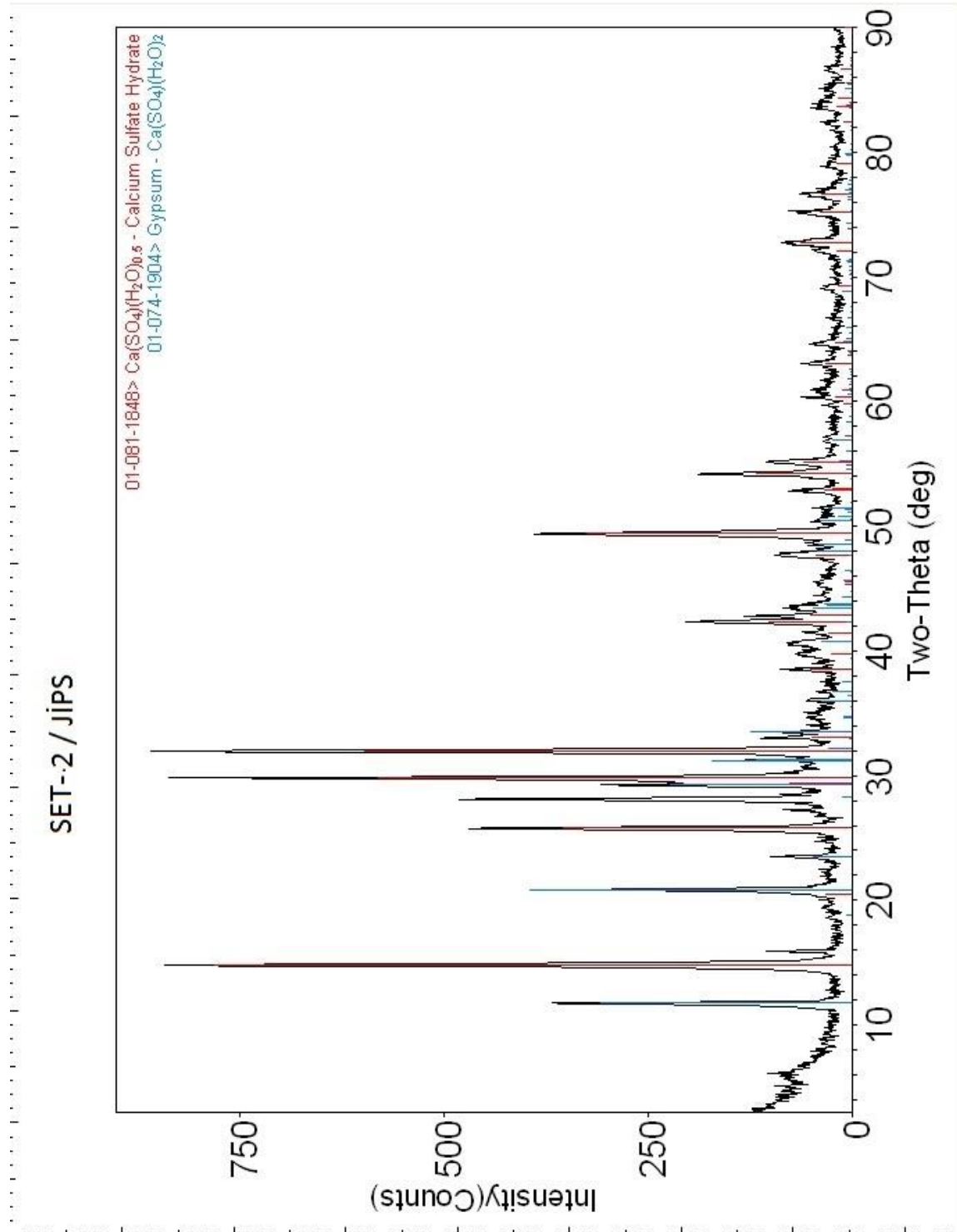
EK-4.(devam) XRD analiz sonuçları

C. SET-2 / Borik Asit



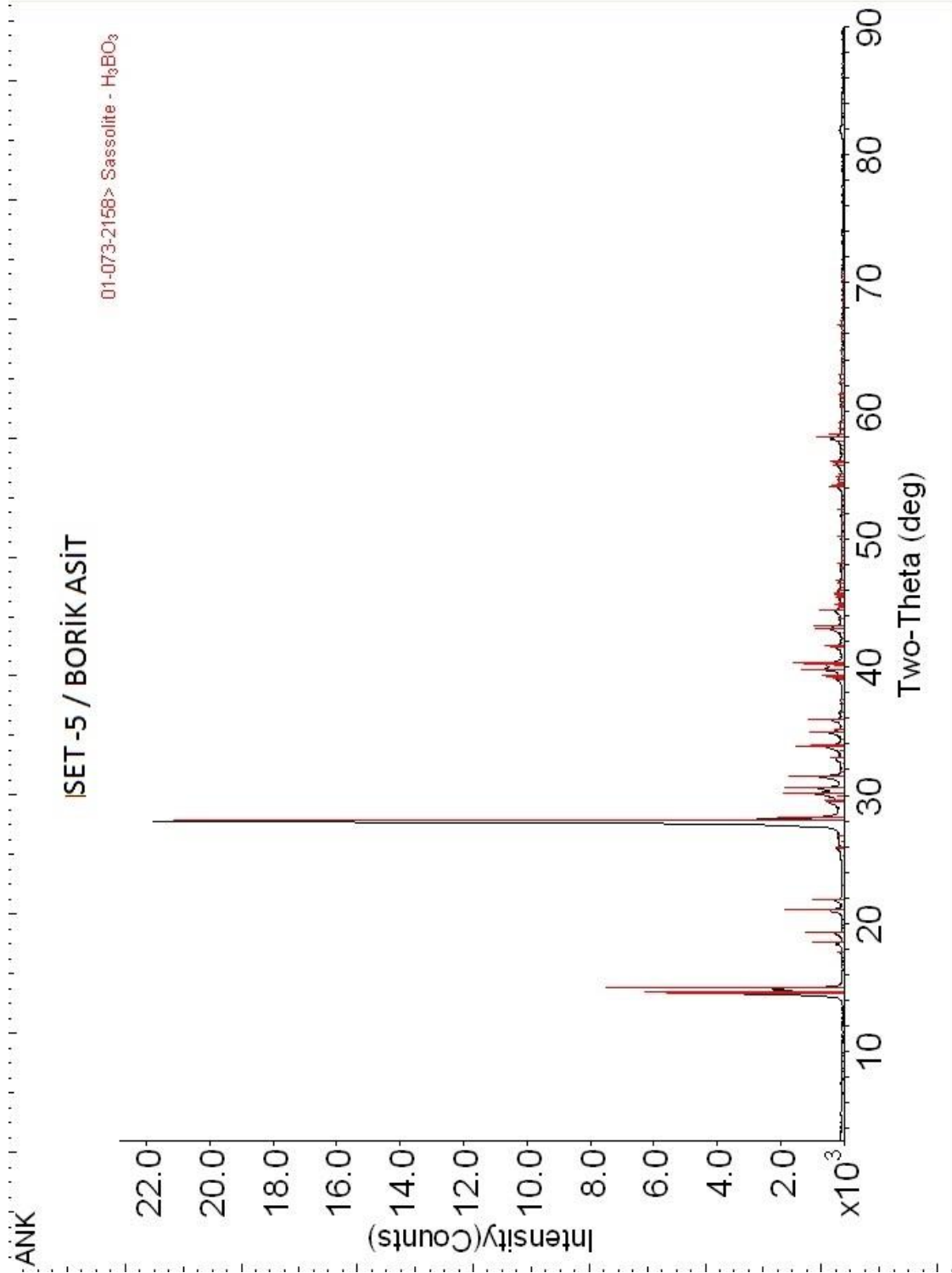
EK-4. (devam) XRD analiz sonuçları

D. SET-2 / Jips



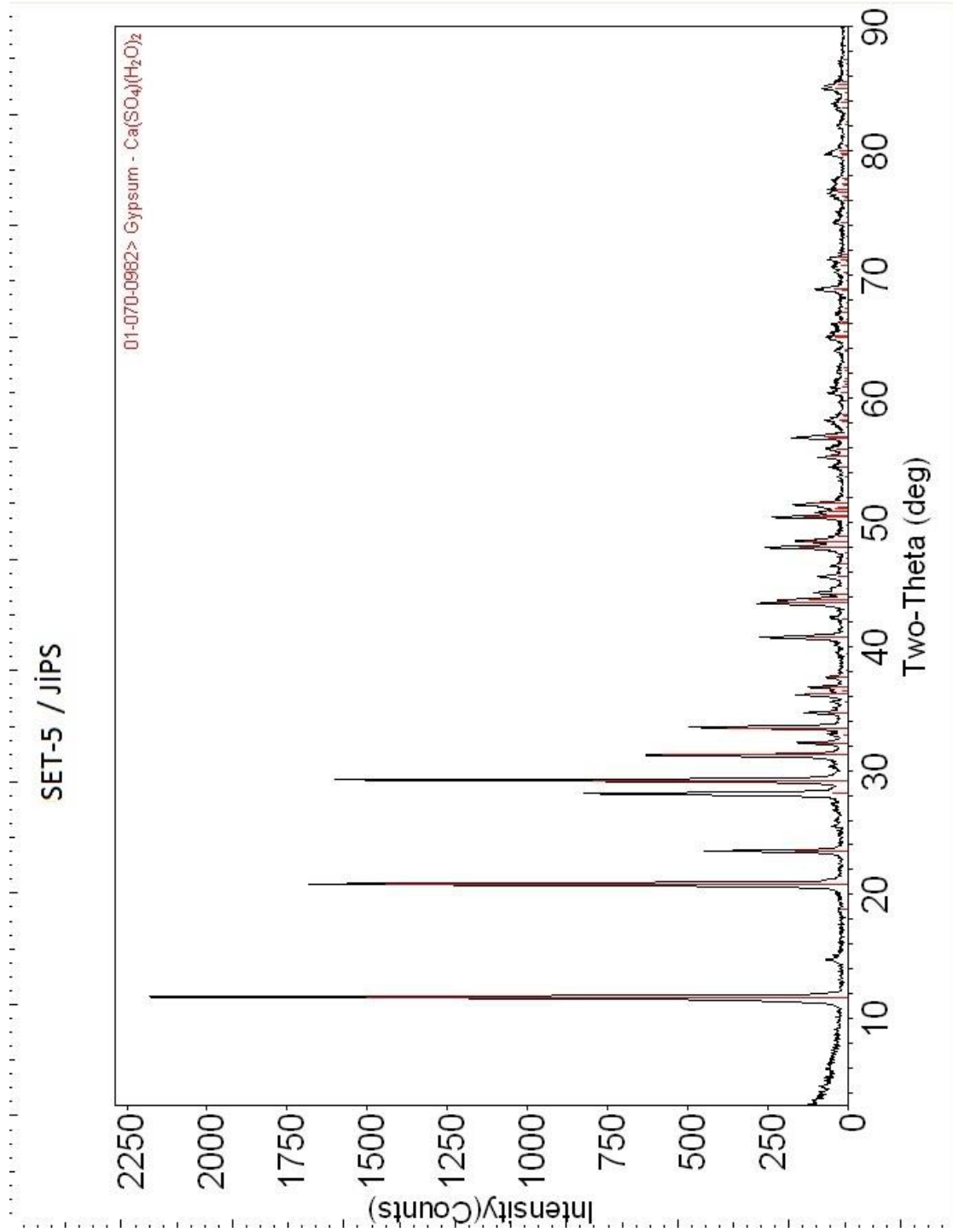
EK-4.(devam) XRD analiz sonuçları

E. SET-5 / Borik Asit



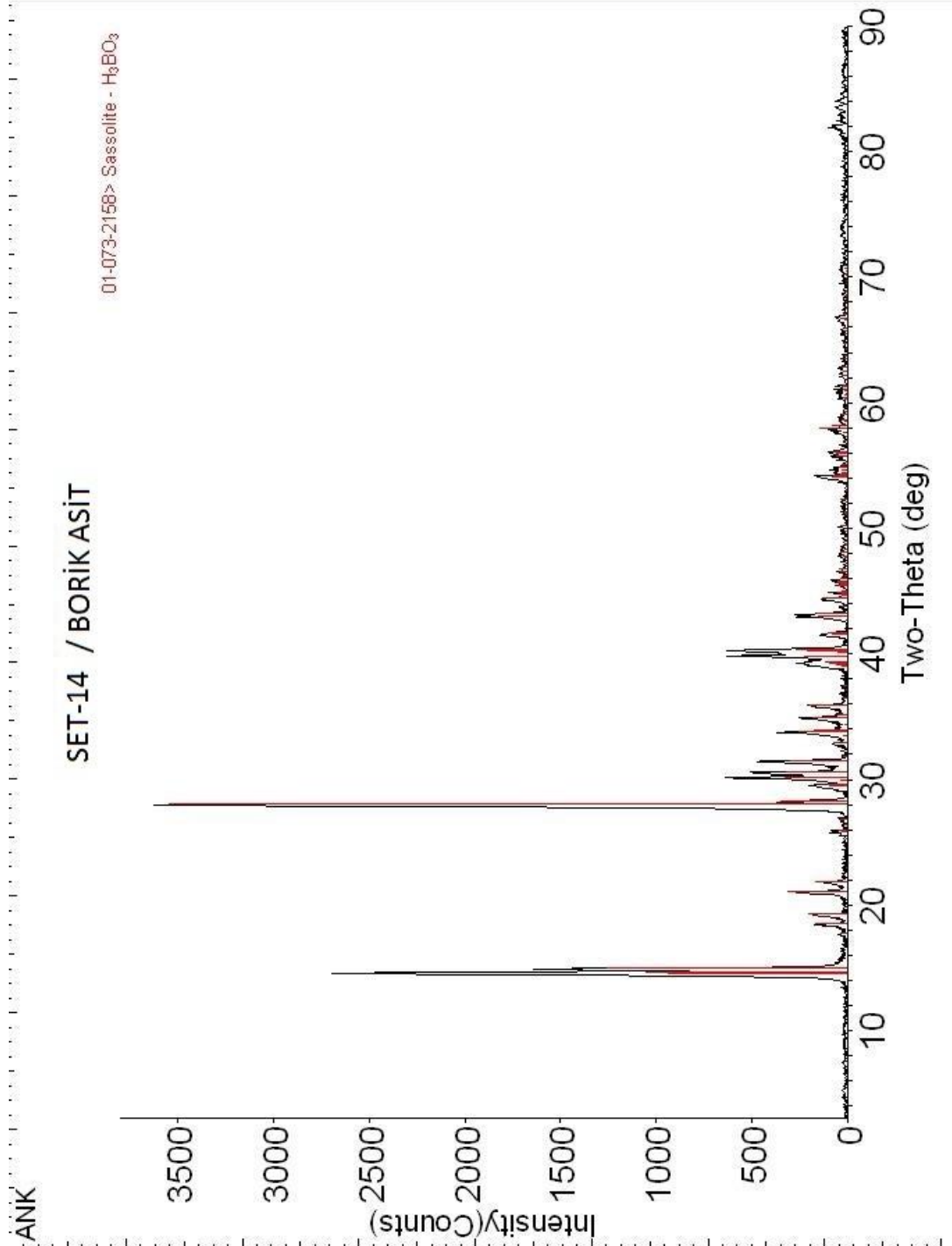
EK-4.(devam) XRD analiz sonuçları

F. SET-5 / Jips



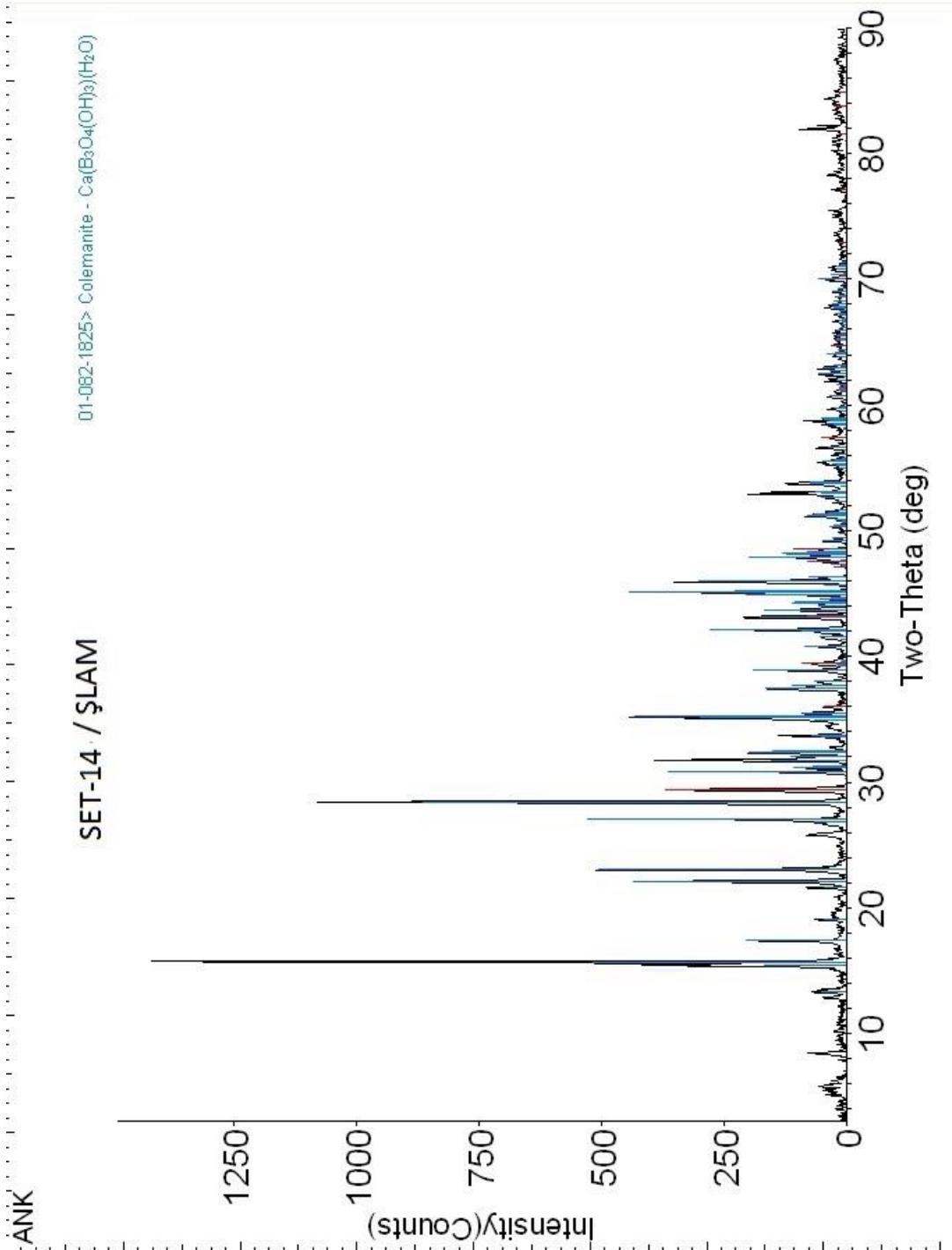
EK-4.(devam) XRD analiz sonuçları

G. SET-14 / Borik Asit



EK-4.(devam) XRD analiz sonuçları

H. SET-14 / Şlam



ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : DEMİREL, Hilal Seda
 Uyuğu : T.C.
 Doğum tarihi ve yeri : 12/07/1992, Bandırma
 Medeni hali : Bekâr
 Telefon : 0 (535) 253 03 83
 e-mail : hilalsedademirel@gmail.com



Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Yüksek lisans	Gazi Üniversitesi /Kimya Mühendisliği	2016
Lisans	Gazi Üniversitesi /Kimya Mühendisliği	2014
Lise	Bandırma Anadolu Lisesi	2010

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2015-Halen	Gazi Üniversitesi	Öğrenci Asistanlığı
2014-2015	TİKTA A.Ş.	Kimya Mühendisi

Yabancı Dil

İngilizce, Almanca

Yayınlar

- Demirel, H. S., İnce, T. E., Uysal, D. ve Uysal, B. Z. (2015). *Boric Acid Production From Sodium Metaborate with Sulfuric Acid*, 1st International Turkic World Conference on Chemical Sciences and Technologies, Bosnia and Herzegovina.
- Demirel, H. S., İnce, T. E., Uysal, D. ve Uysal, B. Z. (2015). *Boric Acid Production From Sodium Metaborate*, 1st International Science Conference of Young Scientist and Specialists, Baku.

Hobiler

Kitap okumak, yürüyüş yapmak, müzik dinlemek, yapboz yapmak

DİZİN

A

akım şeması · xii, 21, 25, 54, 55,
56, 57, 58, 60, 68, 70
Asetik Asit · 31, 37, 49, 51, 83

B

B₂O₃ · 2, 3, 4, 10, 11, 13, 14, 19,
25, 27, 29, 30, 31, 33, 34, 35,
37, 38, 47, 48, 49, 50, 51, 52
borik asit · iv, viii, x, xii, 1, 10, 12,
13, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21,
25, 26, 27, 28, 33, 34, 35, 40,
43, 44, 45, 46, 50, 51, 52, 53,
57, 58, 60, 63, 67, 68, 70, 73,
74, 76, 77, 78, 79, 80, 81
borik asit üretimi · viii, 79, 82

C

CEPCI · 62

Ç

çözünürlük · viii, xiii, 23, 34, 40,
44

D

damıtma · x, xiii, 28, 35, 36, 38,
44, 45, 46, 53, 57
danışman · 3
deney düzeneği · 38

E

ekonomik değerlendirme · viii,
76, 77

G

geri ödeme süresi · iv, viii, 76, 77

H

hidrojen · 3

J

jips · 20, 21, 23, 24, 25, 47, 48,
50, 51, 77

K

Kalsiyum asetat · 19, 24, 51
Kalsiyum sülfat · 23
kârlılık · 76
kaynak araştırması · vii, 10, 25
kaynaklar · viii, 82
key words · v
kolemanit · iv, vii, 7, 10, 11, 12,
17, 18, 19, 20, 21, 28, 30, 37,
38, 51, 62, 65, 72, 75, 78, 79,
80, 82
konvansiyonel proses · viii, 77
kristalizatör · 1, 27, 35, 78

M

maliyet · viii, 62, 63, 72, 73, 78,
81
metanol · iv, x, xii, 1, 26, 28, 31,
34, 35, 38, 40, 41, 42, 43, 44,
45, 46, 50, 51, 52, 53, 54, 57,
62, 72, 79, 80, 81

Ö

özgeçmiş · ix, 100

P

Proses Akım Şeması · viii, xii, 57,
60, 70

S

sabit sermaye yatırımı · xi, 62, 63,
64, 73, 74
sodyum bor hidrür · 1
sodyum meta borat · 1
sonuç ve öneriler · viii, 79
sülfürik asit · iv, xii, 1, 12, 13, 15,
16, 17, 18, 19, 20, 21, 23, 25,
26, 28, 31, 37, 47, 48, 50, 51,
52, 54, 57, 62, 63, 72, 73, 74,
76, 77, 78, 79, 81, 82
süzme · 28, 32, 39

Ş

Şekil · xii

T

tinkal · 3, 7, 10, 17, 25
toplam ürün maliyeti · xi, 62, 66,
75
trimetil borat · 26

Ü

üretim maliyeti · 65, 67, 74, 81
ürün safiyeti · 20, 35, 51, 54, 80

X

XRD · 32, 49, 88, 92

Y

yatırım geri dönüş hızı · iv, 76



GAZİ GELECEKTİR..