

**ÜLEKSİTİN BISÜLFAT ÇÖZELTİLERİNDE
ÇÖZÜNDÜRÜLMESİNİN KİNETİĞİ, OPTİMİZASYONU
VE ELDE EDİLEN ÇÖZELTİLERDEN
BORİK ASİT ÜRETİMİ**

Erbil KAVCI

Doktora Tezi

Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı

Doç. Dr. Turan ÇALBAN

Prof. Dr. Sabri ÇOLAK

2013

Her Hakkı Saklıdır

**ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

DOKTORA TEZİ

**ÜLEKSİTİN BİSÜLFAT ÇÖZELTİLERİNDE
ÇÖZÜNDÜRÜLMESİNİN KİNETİĞİ, OPTİMİZASYONU VE ELDE
EDİLEN ÇÖZELTİLERDEN BORİK ASİT ÜRETİMİ**

Erbil KAVCI

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI

**ERZURUM
2013**

Her hakkı saklıdır



T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



TEZ ONAY FORMU

ÜLEKSİTİN BİSÜLFATLI ÇÖZELTİLERDE ÇÖZÜNDÜRÜLMESİNİN KİNETİĞİ
OPTİMİZASYONU VE ELDE EDİLEN ÇÖZELTİLERDEN BORİK ASİT ÜRETİMİ

Doç. Dr. Turan ÇALBAN danışmanlığında, Prof. Dr. Sabri ÇOLAK Ortak danışmanlığında, Erbil KAVCI tarafından hazırlanan bu çalışma 24/09/2013 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı'nda Dotora tezi olarak **oybirliği/oy çokluğu (7/7)** ile kabul edilmiştir.

Başkan :Prof. Dr. Hanifi SARAÇ

İmza : 

Üye :Prof. Dr. Sabri ÇOLAK

İmza : 

Üye :Prof. Dr. Recep SADELER

İmza : 

Üye :Doç. Dr. Turan ÇALBAN

İmza : 

Üye :Doç. Dr. Soner KUŞLU

İmza :

Üye :Yrd. Doç. Dr. Fatih DEMİR

İmza :

Üye :Yrd. Doç. Dr. Özlem KORKUT

İmza :

Yukarıdaki sonucu onaylıyorum



Prof. Dr. İhsan EFEOĞLU
Enstitü Müdürü

Bu çalışma BAP, projeleri kapsamında desteklenmiştir.
Proje No: 2012/101

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

ÖZET

Doktora Tezi

ÜLEKSİTİN BISÜLFAT ÇÖZELTİLERİNDE ÇÖZÜNDÜRÜLMESİNİN KİNETİĞİ OPTİMİZASYONU VE ELDE EDİLEN ÇÖZELTİLERDEN BORİK ASİT ELDESİ

Erbil KAVCI

Atatürk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Turan ÇALBAN
Ortak Danışman: Prof. Dr. Sabri ÇOLAK

Bu çalışmada; Bandırma Bor ve Asit Fabrikaları Eti Maden İşletmelerinden elde edilen Üleksitin sodyum bisülfat çözeltisindeki çözünmesinin kinetiği ve optimizasyonu incelenmiş ve elde edilen çözeltilerden borik asit üretimi amaçlanmıştır.

Çalışmanın birinci aşamasında, üleksitin sodyum bisülfat çözeltisindeki çözünme kinetiği incelenmiştir. Üleksitin bisülfat çözeltilerinde çözünme hızının sıcaklığın, karıştırma hızının ve sodyum bisülfat konsantrasyonunun artması ile arttığı, tane boyutunun ve katı/sıvı oranının artması ile azaldığı tespit edilmiştir. Aktivasyon enerjisi 36,37 kJ/mol olarak bulunmuştur. Çözünmenin kül filminden difüzyon kontrollü olduğu tespit edilmiş ve seçilen parametrelere bağlı olarak elde edilen hız ifadesi aşağıdaki gibi bulunmuştur:

$$1-3(1-X)^{2/3} + 2(1-X) = [6,17 \cdot (Rp)^{-1,72} \cdot [C_A]_0^{0,97} \cdot (K/S)^{-0,66} \cdot (K.H)^{1,17} \cdot e^{-4374,4/T}] t$$

Çalışmamızın ikinci aşamasında, üleksitin sodyum bisülfat çözeltisinde çözündürülmesinin optimizasyonu "Taguchi Metodu" kullanılarak incelenmiştir. Denemelerde sıcaklık, katı/sıvı oranı, NaHSO₄ çözeltisi konsantrasyonu, tane boyutu, reaksiyon süresi parametre olarak seçilmiştir. Yapılan deneyler sonucunda bulunan optimum şartlar; sırasıyla, sıcaklık 85°C, katı/sıvı oranı 0,11 g/ml, NaHSO₄ çözeltisi konsantrasyonu 1,3 M, tane boyutu -10 meş, reaksiyon süresi 20 dk'dır. Bu şartlarda üleksitin %98,3'ü çözülmüştür. Bu aşamadan sonra sıcaklık ve tane boyutu sabit alınarak daha yüksek katı/sıvı oranında çalışmak için bir optimizasyon deney sistemi daha tasarlanmıştır. Denemelerde NaHSO₄ çözeltisi konsantrasyonu, katı/sıvı oranı ve süre parametre olarak seçilmiştir. Buna göre optimum şartlar NaHSO₄ çözeltisi konsantrasyonu 1,7 M, katı/sıvı oranı 0,166 g/ml ve süre 120 dk olarak bulunmuş ve üleksitin %99,6'sı çözülmüştür.

Çalışmanın üçüncü aşamasında, bu çözeltilerden borik asit elde edilmiştir.

2013, 114 Sayfa

Anahtar Kelimeler: Bor, üleksit, optimizasyon, liçing, çözünme kinetiği.

ABSTRACT

Ph.D. Thesis

INVESTIGATION OF KINETICS AND OPTIMIZATION OF ULEXITE MINERAL IN SODIUM HYDROGEN SULFATE SOLUTIONS AND PRODUCTION OF BORIC ACID FROM OBTAINED SOLUTIONS

Erbil KAVCI

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

Supervisor: Asst. Prof. Dr. Turan ÇALBAN
Co Advisor: Prof. Dr. Sabri ÇOLAK

The aim of the study was to investigate the dissolution kinetics and optimization of ulexite from Bandırma Boron Works and to produce boric acid.

In the first part of the study, it was studied the dissolution kinetics of ulexite in sodium hydrogen sulfate solutions. It was found that the dissolution rate increased with an increase in the reaction temperature, concentration and stirring speed and with a decrease in the particle size and solid/liquid ratio. The activation energy of this solution was found to be 36,37 kJ/mol. The leaching of ulexite was controlled by diffusion through the ash or product layer. The rate expression associated with the dissolution rate of ulexite depending on the parameters chosen may be summarized for in sodium hydrogen sulfate, as follows:

$$1-3(1-X)^{2/3} + 2(1-X) = [6,17 \cdot (D)^{-1,72} \cdot [C_A]_0^{0,97} \cdot (S/L)^{-0,66} \cdot (w)^{1,17} \cdot e^{-4374,4/T}] t$$

In the second part of the study, the optimization of dissolution of ulexite in sodium hydrogen sulfate is investigated by using Taguchi method. In the experiments, the reaction temperature, solid-liquid ratio, concentration of sodium hydrogen sulfate, particle size, and reaction time were chosen as parameters.

The B₂O₃ ratio passed into solution was 98,3% at the optimum conditions which are 85°C reaction temperature; -10 mesh particle size; 0,11 g.mL⁻¹ solid-liquid ratio; concentration of sodium hydrogen sulfate 1,3 M, 20 min reaction time. Then reaction time and particle size was constant. To increase solid-liquid ratio, the optimization of dissolution of ulexite in sodium hydrogen sulfate is investigated by using second Taguchi method. In the experiments, the solid-liquid ratio, concentration of sodium hydrogen sulfate and reaction time were chosen as parameters. The B₂O₃ ratio passed into solution was 99,6% at the optimum conditions which are 0,166 g.mL⁻¹ solid-liquid ratio; concentration of sodium hydrogen sulfate 1,7 M, 120 min reaction time.

In the third part of the study, boric acid was produced the obtained solutions.

2013, 114 Pages

Keywords: Boron, ulexite, optimization, leaching, dissolution kinetics,

TEŞEKKÜR

Tüm çalışmalarım boyunca engin ilminden yararlandığım, insanî ve ahlâkî değerleri ile de örnek edindiğim, göstermiş olduğu engin hoşgörü ve sabırdan dolayı muhterem hocam sayın Prof. Dr. Sabri ÇOLAK'a yürekten teşekkürü bir borç bilirim.

Lisansüstü çalışmalarım boyunca, teorik eğitimler yanı sıra meslekî yaşamım ve yeni çıkacağım akademik hayatıma kattığı heyecandan dolayı değerli hocam sayın Doç. Dr. Soner KUŞLU'ya çok teşekkür ederim.

Doktora çalışmam süresince bilgi ve deneyimleriyle yolumu açan, yanımda olan danışmanım kıymetli hocam sayın Doç. Dr. Turan ÇALBAN'a teşekkürlerimi sunarım.

Tez izleme komitemde bulunan sayın Prof. Dr. Recep SADELER'e teşekkürü bir borç bilirim.

Ayrıca çalışmalarım boyunca bana güç veren, maddi ve manevi destekleriyle, sabır ve inançlarıyla başarıya ulaşmamı sağlayan değerli aileme, annem Ayşe KAVCI ve eşim Tülay KAVCI'ya ve birlikte çalışmaktan gurur ve mutluluk duyduğum hocalarıma, asistan arkadaşlarıma ve dostlarıma içten teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışma Üniversitemiz Araştırma Fonu tarafından 2012/101 numaralı Bilimsel Araştırma Projesi olarak desteklenmiştir. Araştırma Fonu Yönetim Kurulu Üyelerine, çalışmalarım boyunca her türlü imkânı karşılamaya çalışan Kimya Mühendisliği Bölüm Başkanlığı'na ve çalışanlarına teşekkür ederim.

Çalışmanın alana ve bilim dünyasına yararlı olmasını dilerim.

Erbil KAVCI

Eylül 2013

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER ve KISATMALAR DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ	xi
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	33
2.1. Liçing Teorisi	33
2.1.1 Reaksiyon kontrollü liçing	35
2.1.2. Difüzyon kontrollü liçing.....	35
2.1.3. Ara yüzey kontrollü liçing	35
2.1.4. Reaksiyon kontrollü liçing için eşitlikler	36
2.1.5. Difüzyon kontrollü liçing için eşitlikler	41
2.2. Liçing Kinetiğini Etkileyen Faktörler	44
2.2.1. Tane boyutu	44
2.2.2. Sıcaklık	45
2.2.3. Karıştırma hızı	45
2.2.4. Reaktan konsantrasyonu.....	47
2.3. Deney Tasarımı ve Taguchi Metodu	47
2.3.1. Taguchi yöntemi.....	48
2.3.2. Taguchi deney tasarımı	49
2.4. Kristalizasyon Mekanizması	53
2.4.1. Kristalin Tanımı	53
2.4.2. Doygun Çözelti-Çözünürlük-Aşırı Doygunluk.....	53
2.4.3. Çekirdeklenme.....	55
2.4.4. Kristal çekirdekçiklerinin oluşumu	56
2.4.5. Birincil çekirdeklenme	56
2.4.5.a. Homojen çekirdeklenme.....	57

2.4.5.b. Heterojen çekirdeklenme.....	58
2.4.6. İkincil Çekirdeklenme	59
2.5. Miers'in Aşırı Doymunluk Teorisi.....	59
2.5.1. Miers teorisinin sınırlamaları	61
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	62
3.1. Materyallerin Temini ve Hazırlanması.....	62
3.2. Cevher İçerisindeki B ₂ O ₃ Analizinin Yapılışı.....	62
3.3. Reaksiyon Sonunda Elde Edilen Çözeltilerin Analizi.....	63
3.3.1. B ₂ O ₃ tayini.....	63
3.3.2. CaO ve Na ₂ O tayini	64
3.4. Analiz Esnasında Kullanılan Çözeltilerin ve İndikatörlerin Hazırlanması	65
3.4.1. 0.1 M NaOH çözeltisinin hazırlanması ve ayarlanması	65
3.4.2. PH-metre cihazının kalibrasyonu	65
3.4.3. Fenolftaleynin hazırlanışı	65
3.5. Çözündürme İşleminde Kullanılan Parametreler	65
3.6. Deney Sistemi.....	66
3.6.1. Deneyin Yapılışı.....	67
4. ARAŞTIRMA BULGULARI.....	69
4.1. Reaksiyon Sıcaklığının Etkisi	69
4.2. Tane Boyutunun Etkisi	70
4.3. Karıştırma Hızının Etkisi.....	71
4.4. Katı/Sıvı Oranının Etkisi	72
4.5. NaHSO ₄ Çözeltisi Konsantrasyonunun Etkisi	73
4.6. Üleksit Cevherinin Çözündürülmesinin Optimizasyonu.....	74
4.7. Varyans Analizleri.....	84
4.8. Borik asit eldesi	86
5. TARTIŞMA ve SONUÇ.....	88
5.1. Çözünme Reaksiyonları	88
5.2. Kinetik Modelleme.....	89
5.3. Parametrelerin Değerlendirilmesi.....	90
5.3.1. Tane boyutuna bağımlılık.....	90
5.3.2. Reaksiyon sıcaklığına bağımlılık	92

5.3.3. Karıştırma hızına bağımlılık.....	94
5.3.4. Katı/Sıvı oranına bağımlılık	95
5.3.5. NaHSO ₄ çözeltisi konsantrasyonuna bağımlılık	96
5.4. Kinetik Değerlendirme	97
5.4.1. Tane boyutuna bağımlılık.....	99
5.4.2. NaHSO ₄ çözeltisi konsantrasyonuna bağımlılık	100
5.4.3. Katı/ Sıvı oranına bağımlılık	102
5.4.4. Karıştırma hızına bağımlılık.....	103
5.4.5. Reaksiyon sıcaklığına bağımlılık	105
5.4.6. Deney sisteminde t* değerlerine karşılık elde edilen D _e değerleri.....	106
5.5. Optimizasyon İçin Değerlendirme	107
5.6. Sonuç.....	109
KAYNAKLAR	111
EKLER	114
EK-1	114
ÖZGEÇMİŞ	115

SİMGELER ve KISATMALAR DİZİNİ

A	Ön üstel sabit
B	1 mol A ile reaksiyona giren katının mol sayısı
B	Stokiyometrik factor
C_i	Yüzeyde reaktan konsantrasyonu (mol/cm^3)
C	Konsantrasyon (mol/cm^3)
De	Difüzyon katsayısı (m^2/s)
E_a	Aktivasyon enerjisi (kJ/mol)
K.H	Karıştırma hızı (rpm)
k_s	Reaksiyon hız sabiti (cm/dk)
k_g	Kütle iletim katsayısı ($\text{mol}/\text{m}^2\text{s}$)
K/S	Katı/sıvı oranı (g/mL)
M_B	Katının ortalama molekül ağırlığı (g/mol)
Rp	Katı parçacığının yarıçapı (cm)
T	Sıcaklık (K)
T	Zaman (dk)
V	Reaktör içindeki çözelti hacmi (L)
TB	Tane boyutu (mes)
X	Dönüşüm kesri
ρ_B	Katı parçacığının yoğunluğu (mol/cm^3)
t^*	Tam dönüşüm için gerekli süre (dk)
PS	Tane boyutu (meş)
S/L	Katı/sıvı oranı (g/mL)
SS	Karıştırma hızı (rpm)
Anova	Varyans analizi (Analysis of variance)
μ	Dinamik viskozite (kg/ms)
M	Moleküler ağırlık (g/mol)
n	Değişken parametre sayısı
η	Ortam viskozitesi (kg/ms)

N	Toplam deney sayısı
N_{sc}	Schmit sayısı
SS_E	Saf hata
N_{Re}	Reynold sayısı
ΔX	Difüzyon tabakasının kalınlığı (cm)
Y_m	Marjinal ortalama değer

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Türkiye’deki en önemli bor bileşiklerinin resimleri.....	7
Şekil 1.2. Üleksit cevheri (MTA 2013).	14
Şekil 1.3 Üleksit cevherinin SEM fotoğrafı.....	15
Şekil 1.4. Üleksit cevherinin EDS spectral analizi	16
Şekil 2.1. Liçing prosesinin basit bir örneği	33
Şekil 2.2. Liç edilen maddenin yüzeyindeki konsantrasyon miktarı	34
Şekil 2.3. Büzülen tanecik modeline göre liçing şeması.....	39
Şekil 2.4. Büzülen taneciğin liçing modeli.	41
Şekil 2.5. Difüzyonla kontrollü liçing karıştırma hızının fonksiyonudur.	46
Şekil 3.1. Çözünürlük–Süper Çözünürlük Grafiği.....	54
Şekil 3.2. Çekirdeklenme çeşitleri	56
Şekil 3.3. Çalkalamanın Çekirdeklenme Davranışına Etkisi.....	58
Şekil 3.4. Miers’in aşırı doygunluk teorisi	60
Şekil 3.5. Deneysel çalışmalarımızda kullanılan deney sistemi	67
Şekil 4.1. Üleksitin çözünme hızı üzerine sıcaklığın etkisi	69
Şekil 4.2. Üleksitin çözünme hızı üzerine tane boyutunun etkisi.....	71
Şekil 4.3. Üleksit cevherinin çözünme hızı üzerine karıştırma hızının etkisi.....	72
Şekil 4.4. Üleksit cevherinin çözünme hızı üzerine katı/sıvı oranının etkisi.....	73
Şekil 4.5. Üleksit cevherinin çözünme hızı üzerine konsantrasyonun etkisi.....	74
Şekil 4.6. Reaksiyon Sıcaklığının performans istatistiği üzerine etkisi.....	78
Şekil 4.7. Katı/Sıvı oranının performans istatistiği üzerine etkisi	78
Şekil 4.8. NaHSO ₄ çözeltisi konsantrasyonun performans üzerine etkisi	79
Şekil 4.9. Tane boyutunun performans istatistiği üzerine etkisi.....	79
Şekil 4.10. Reaksiyon süresinin performans istatistiği üzerine etkisi.....	80
Şekil 4.11. NaHSO ₄ çözeltisi konsantrasyonunun performans üzerine etkisi	82
Şekil 4.12. Katı/Sıvı oranının performans istatistiği üzerine etkisi	83
Şekil 4.13 Reaksiyon süresinin performans istatistiği üzerine etkisi.....	83
Şekil 4.14. Elde edilen borik asit için X-Ray analiz sonucu.....	87

Şekil 5.1. Çalışılan farklı tane boyutları için NaHSO ₄ çözeltilerinde t'nin 1-3(1-X) ^(2/3) +2(1-X) ile olan değişimi.....	91
Şekil 5.2. t*'nın R ² ile olan değişimi	92
Şekil 5.3. Çalışılan farklı sıcaklıklar için NaHSO ₄ çözeltisindeki t'nin 1-3(1-X) ^{2/3} +2(1-X) ile olan değişimi	93
Şekil 5.4. Çalışılan farklı karıştırma hızları için NaHSO ₄ çözeltisindeki t'nin 1-3(1-X) ^{2/3} +2(1-X) ile olan değişimi	94
Şekil 5.5. Çalışılan farklı katı/sıvı oranları için t'nin 1-3(1-X) ^{2/3} +2(1-X) ile olan değişimi	95
Şekil 5.6. Çalışılan NaHSO ₄ çözeltisi konsantrasyonları için t'nin 1-3(1-X) ^{2/3} +2(1-X) ile olan değişimi	97
Şekil 5.7. lnk' nın lnRp' ye karşı değişim grafiği.....	100
Şekil 5.8. lnk ₁ 'in ln[C _A] ₀ 'a karşı değişim grafiği	101
Şekil 5.9. lnk ₂ ' nin ln(K/S)' ya karşı değişim grafiği	103
Şekil 5.10. lnk ₃ ' ün ln(K.H.)' na karşı değişim grafiği.....	104
Şekil 5.11. 1/T' nin lnk ₄ ' e karşı değişim grafiği.....	106

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1. Bor elementinin atomik yapısı.....	2
Çizelge 1.2. Bor elementinin kimyasal özellikleri.....	2
Çizelge 1.3. Bor Elementinin fiziksel özellikleri.....	3
Çizelge 1.4. Dünya bor rezervleri (Bin Ton-B ₂ O ₃).....	7
Çizelge 1.5. Türkiye'deki en önemli bor mineralleri ve buldukları yerler	8
Çizelge 1.6. Kristal suyu içeren boratlar.....	9
Çizelge 1.7. Bileşik boratlar (Hidroksil ve/veya diğer tuzlar ile).....	10
Çizelge 1.8. Sassolit (doğal borik asit)	10
Çizelge 1.9. Susuz boratlar	10
Çizelge 1.10. Borofluoritler.....	10
Çizelge 1.11. Borosilikat mineralleri	11
Çizelge 1.12. Turmalin grubu mineraller	11
Çizelge 1.13. Ham bor ürünleri	12
Çizelge 1.14. Ticari öneme sahip bor mineralleri ve bileşikleri.	12
Çizelge 1.15. Üleksitin özellikleri.....	14
Çizelge 1.16. Ticari boyutta dünyada üretilen rafine bor ürünleri	17
Çizelge 3.1. Çalışmalarda kullanılan üleksit cevherinin kimyasal bileşimi.....	62
Çizelge 3.2. Çözündürme işleminde kullanılan parametreler	66
Çizelge 3.3. Üleksit cevherine ait fraksiyonların B ₂ O ₃	66
Çizelge 4.1. Üleksit cevherine ait fraksiyonların ortalama tane boyutları.....	70
Çizelge 4.2. Optimizasyon denemelerinde kullanılan parametre ve seviyeleri.....	75
Çizelge 4.3. L ₁₆ (4 ⁵) ortogonal deney planı.....	75
Çizelge 4.4. Üleksitin çözünmesine ait optimizasyon deney sonuçları	76
Çizelge 4.5. B ₂ O ₃ çözünürlüğü için marjinal ortalama değerler.....	77
Çizelge 4.6. İkinci Optimizasyon denemelerinde kullanılan parametre ve seviyeleri....	80
Çizelge 4.7. L ₉ (3 ³) ortogonal deney planı.....	81
Çizelge 4.8. Üleksitin çözünmesine ait ikinci optimizasyon deney sonuçları.....	81
Çizelge 4.9. B ₂ O ₃ çözünürlüğü için marjinal ortalama değerler.....	82
Çizelge 4.10. Optimizasyon deneyi için varyans analizi	85

Çizelge 4.11. Optimizasyon deneyi için varyans analizi	86
Çizelge 5.1. Reaksiyona girmemiş çekirdek modeline göre integre hız ifadeleri	90
Çizelge 5.2. Değişik tane boyutları için elde edilen t^* değerleri	91
Çizelge 5.4. Değişik sıcaklık değerleri için elde edilen t^* değerleri	94
Çizelge 5.5. Değişik karıştırma hızları için elde edilen t^* değerleri.....	95
Çizelge 5.6. Değişik katı/sıvı oranları için elde edilen t^* değerleri.....	96
Çizelge 5.6. Değişik NaHSO_4 çözeltisi konsantrasyonları için elde edilen t^* değerleri.....	97
Çizelge 5.7. Değişik tane boyutları için k , R_p , $\ln k$ ve $\ln R_p$ değerleri	99
Çizelge 5.8. Değişik NaHSO_4 çözeltisi konsantrasyonları için k , $[C_A]_0$, $\ln[C_A]_0$, $\ln k_1$ değerleri.....	101
Çizelge 5.9. Değişik Katı/Sıvı oranları için k , (K/S) , $\ln(K/S)$, $\ln k_2$ değerleri	102
Çizelge 5.10. Değişik karıştırma hızları için k , $(K.H)$, $\ln(K.H)$, $\ln k_3$ değerleri	104
Çizelge 5.11. Değişik reaksiyon sıcaklıkları için k , k_4 , $\ln k_4$, T , $1/T$ değerleri	106
Çizelge 5.12. t^* değerlerine karşılık Elde edilen D_e değerleri.....	107
Çizelge 5.13. Optimum çalışma şartlarında yapılan deneyde elde edilen borik asit sonuçları	108
Çizelge 5.14. Optimum çalışma şartlarında yapılan deneylerde üleksitin çözünme verimi.....	108
Çizelge 5.15. Üleksitin çözünme verimi B_2O_3 ve H_3BO_3 olarak çözünen miktarları ...	110

1. GİRİŞ

Birçok endüstri dalında yaygın bir kullanım alanı bulan bor mineralleri ve türevleri, 21. yüzyılın petrolü olarak adlandırılmakta ve yaşam standartlarının kalitelendirilmesinde ki önemi gün geçtikçe artmaktadır. Bir bor ürünü bazı durumlarda başka bir ürünün yerini tutabilmesine rağmen, günümüz koşullarında bor ürünlerinin yerini aynı kalite ve ucuzlukta tutabilecek başka bir mineralin bulunmayışı ve stratejik anlamda da değerli olması bor minerallerine özel bir konum kazandırır (Dişli 2010).

Dünyanın toplam bor rezervlerinin B_2O_3 bazında 1,2 milyar ton olduğu tahmin edilmekte ve rezervlerin %63'ü Türkiye'de bulunmaktadır. Mevcut Dünya bor üretiminin değişmeyeceği ön görülür ise, Türkiye'deki bor rezervlerinin Dünya bor talebini 400 yıl karşılayabileceği; ABD ve Rusya'daki rezervlerin ise ancak 70 yıl kadar yetebileceği söylenebilir. Bu rezervler dikkate alındığında, dünya bor tüketimi açısından Türkiye'nin ne kadar önemli olduğu ortaya çıkmaktadır (Güyaguler 2001).

Periyodik sistemde üçüncü grup elementi olan borun atom numarası 5'dir. Kütle numaraları 10 ve 11 olan iki kararlı izotopu vardır. Bunlar; ^{10}B (%18,8) ve ^{11}B (%81,2) izotoplarıdır. Borun radyoaktif izotopları 8B ve ^{12}B 'dir.

Bor, amorf ve kristalin polimorf olmak üzere çeşitli allotropik formlarda bulunur. Alfa ve beta rombohedral formlar en çok çalışılanlarıdır. Alfa rombohedral strüktür $1200^\circ C$ 'nin üzerinde bozulur ve $1500^\circ C$ 'de beta rombohedral form oluşur. Amorf form yaklaşık $1000^\circ C$ 'nin üzerinde beta rombohedrale dönüşür.

Kristal bor, önemli ölçüde hafiftir, serttir, çizilmeye karşı mukavemetlidir ve ısıya karşı kararlıdır. Bor kırmızı ötesi ışığın bazı dalga boylarına karşı saydamdır ve oda sıcaklığında zayıf elektrik iletkenliğine sahiptir. Yüksek sıcaklıkta iyi bir iletkendir. Kristal bor kimyasal olarak inerttir. Bor hidroklorik ve hidroflorik asitlerle

kaynatıldığında bozulmaz. Sadece çok ince öğütülmüş bor, konsantre nitrat asidi ile yavaş oksitlenir (DPT 2001).

Çizelge 1.1. Bor elementinin atomik yapısı (BOREN 2013)

Atomik Çapı	1.17 Å
Atomik Hacmi	4.6 cm ³ /mol
Kristal Yapısı	Rhombohedral
Elektron Konfigürasyonu	1s ² 2s ² p ¹
İyonik Çapı	0.23 Å
Elektron Sayısı (yüksüz)	5
Nötron Sayısı	6
Proton Sayısı	5
Valans Elektronları	2s ² p ¹

Çizelge 1.2. Bor elementinin kimyasal özellikleri (BOREN 2013)

Özellikler	Değeri
Elektrokimyasal Eşdeğer	0.1344 g/amp-hr
Elektronegativite (Pauling)	2.04
Füzyon Isısı	50.2 kJ/mol
İyonizasyon Potansiyeli	Birinci: 8.298 İkinci: 25.154 Üçüncü: 37.93
Valans Elektron Potansiyeli (-eV)	190

Çizelge 1.3. Bor Elementinin fiziksel özellikleri (BOREN 2013)

Özellikler	Değeri
Atomik Kütle	10.811
Kaynama Noktası	4275 K, 4002°C, 7236°F
Termal Genleşme Katsayısı	0.0000083 cm/cm/°C (0°C)
Kondüktivite	Elektriksel: $1.0E^{-12}$ 10 ⁶ /cm Termal: 0.274 W/cmK
Yoğunluk	2.34 g/cc @ 300 K
Görünüş	Sarı-Kahverengi, ametal kristal.
Elastik Modülü	Bulk: 320/GPa
Atomizasyon Entalpisi	573.2 kJ/mol @ 25°C
Füzyon Entalpisi	22.18 kJ/mol
Buharlaşma Entalpisi	480 kJ/mol
Sertlik	Mohs: 9.3 Vickers: 49000 MN m ⁻²
Buharlaşma Isısı	489.7 kJ/mol
Ergime Noktası	2573K 2300°C 4172°F
Molar Hacmi	4.68 cm ³ /mole
Fiziksel Durumu	Katı
Spesifik Isısı	1.02 J/gK
Buhar Basıncı	0.348 Pa@2300°C

Bor, yeryüzünde toprak, kayalar ve suda yaygın olarak bulunan bir elementtir. Toprağın bor içeriği genelde ortalama 10-20 ppm olmakla birlikte ABD'nin batı bölgeleri ve Akdeniz'den Kazakistan'a kadar uzanan yörede yüksek konsantrasyonlarda bulunur. Deniz suyunda 0,5-9,6 ppm, tatlı sularda ise 0,01-1,5 ppm aralığındadır. Yüksek konsantrasyonlarda ve ekonomik boyutlardaki bor yatakları, borun oksijen ile bağlanmış bileşikler olarak daha çok Türkiye ABD'nin kurak, volkanik ve hidrotermal aktivitesinin yüksek olduğu bölgelerde bulunmaktadır.

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

Tarihte ilk olarak 400 yıl önce Babiller Uzak Doğu'dan boraks ithal etmiş ve bunu altın işletmeciliğinde de kullanmışlardır. Mısırlıların da boru, mumyalamada, tıpta ve metalürji uygulamalarında kullandıkları bilinmektedir. İlk boraks kaynağı Tibet Göllerinden elde edilmiştir. Boraks; koyunlara bağlanan torbalarda Himalayalar'dan Hindistan'a getirilmiştir. Eski Yunanlılar ve Romalılar boratları temizlik malzemesi olarak kullanmıştır. İlaç olarak ilk kez Arap doktorlar tarafından M.S. 875 yılında kullanılmıştır (Çalık 2002).

Borik Asit 1700'lü yılların başında borakstan yapılmış, 1800'lü yılların başında ise elementer bor elde edilmiştir.

Elementer bor 1808 yılında Fransız kimyacı Gay-Lussac ile Baron Louis Thenard ve bağımsız olarak İngiliz kimyacı Sir Humphry Davy tarafından bulunmuştur.

Modern bor endüstrisi ise 13. yy'da Marco Polo tarafından Tibet' ten Avrupa'ya getirilmesiyle başlamıştır. 1771 yılında, İtalya'nın Tuscani bölgesindeki sıcak su kaynaklarında sassolit bulunduğu anlaşılmış 1852'de Şili'de endüstriyel anlamda ilk boraks madenciliği başlamıştır. Nevada, California, Caliko Mountain ve Kramer yöresindeki yatakların bulunarak işletilmeye alınmasıyla ABD dünya bor gereksinimini karşılayan birinci ülke haline gelmiştir. Türkiye' de ilk işletmenin 1861 yılında çıkartılan Maadin Nizannamesi uyarınca 1865 yılında bir Fransız şirketine işletme imtiyazı verilmesiyle başladığı bilinmektedir.

1950 yılında Bigadiç ve 1952 yılında Mustafa Kemal Paşa yöresindeki kolemanit yatakları bulunmuştur. 1956 yılında Kütahya Emet Kolemanit, 1961 yılında Eskişehir Kırka Boraks yataklarının bulunması ve işletilmeye başlatılmasıyla Türkiye, dünya bor üretimi içinde %3 olan payını 1962'de %15, 1977'de %39 düzeyine yükseltmiştir. (MTA 2013).

Bor Madenciliğinde Önemli Tarihler ve Türkiye’de Bor Madenciliğinin Tarihçesi

1702 Borik Asitin ilk kez İtalya’da laboratuvar ölçeğinde üretimi

1830 İtalya’da ilk borik asit üretimi

1852 Şili’de ilk ticari bor madeni işletmeciliği

1861 İlk Osmanlı Maden Yasası

1864 Kaliforniya’da ilk ticari bor üretimi

1865 Aziziye/Susurluk bölgesindeki pandemit adlı kalsiyum boratın işletme hakkının Compaigne Industrielle Desmazures şirketine verilmesi, böylelikle Türkiye’de ilk bor madenciliğinin başlaması şirketin Türkiye orijinli madeni kullanarak Fransa’da bir boraks rafineri tesisi kurması,

1872 Nevada ve Kaliforniya’da ilk üleksit cevherinin bulunması ve üretimin başlaması

1881 Death Valley Boraks rezervinin bulunması

1885 Borate / Kaliforniya bor rezervinin bulunması “Twenty Mule Team” yıllarının başlangıcı

1887 Compaigne Industrielle des Mazures’e Aziziye rezervi işletme hakkının 50 yıllık süre ile verilmesi

1887 Sultançayır rezervinin Charles Hanson & Co. Şirketi tarafından işletmeye alınması

1887 İngiltere’de kurulan The Borax Company şirketinin Compaigne Industrielle des Mazures Aziziye rezervinde çoğunluk hissesini alması

1899 Borax Consolidated Limited (BCL)şirketinin kurulması

1899 Desmazures’e ait sahaların BCL tarafından alınması

1913 Kramer Bor yataklarının bulunması

(I. Dünya savaşı yılları, ABD 110.000 t/y boraks ile dünyanın en büyük üreticisi idi.)

1935 Türkiye’de maden arama ve işletme faaliyetlerini yapmak üzere Etibank ve MTA’nın kurulması

1951 Bigadiç Kolemanit rezervlerinin özel şirketler tarafından işletilmeye başlanması

1954 BCL’in Türkiye’deki madencilik faaliyetlerini geliştirmek amacı ile Türk Boraks Madencilik A.Ş.ni kurması

1954 Sultançayırı maden ocağının kapatılması

1958 Etibank Emet yataklarından ilk cevherin üretimi

1959 Türkiye'nin ilk cevher ihracatı

1960 Türk Boraks Madencilik A.Ş. ve Türk ortakları tarafından Kırka Sodyum Borat yataklarının bulunması

1964 Etibank'ın 20.000 t/y boraks dekahidrat kapasiteli ilk tesisinin işletmeye alınması

1968 Etibank'ın 6.000 t/y kapasiteli ilk borik asit tesisinin devreye alınması

1968 Bakanlar Kurulu kararı ile Türk Boraks Madencilik A.Ş.'nin tüm maden arama ve işletme haklarının Etibank'a devri

1975 Bandırma Sodyum Perborat Tesisinin İşletmeye Alınması

1978 2172 sayılı yasa ile Bor rezervlerinin tüm madencilik ve işletme haklarının Etibank'a verilmesi

1984 Kırka I. Bor Türevleri Tesisinin işletmeye alınması

1987 Bandırma II. Borik Asit Tesisinin işletmeye alınması

1996 Kırka II. Boraks pentahidrat tesisinin işletmeye alınması

2001 Kırka III. Boraks pentahidrat tesisinin işletmeye alınması

2004 Emet Borik Asit Tesisinin devreye alınması

(BOREN 2013).

Dünya Bor Rezervleri

Dünya bor rezervleri hakkında güvenilir kesin bir rakam vermek güç olmakla birlikte, dünyanın önemli bor yataklarının ise; Türkiye, Rusya ve ABD'de olduğu bilinmektedir.

Ülkemizden sonra dünyanın bilinen en önemli bor yatakları ABD'nin Kaliforniya eyaletindeki Mojave Çölü'ndedir. Yine aynı bölgede Searles Gölünde önemli borat yatakları mevcuttur.

Ayrıca, Sırbistan'da bor yatakları bulunmuş olup, savaş dolayısıyla arama işlemleri tamamlanamamıştır.

Dünya bor rezervleri genellikle 3 bölgede toplanmaktadır:

Amerika'da Güney-Batı Mojave Çölü

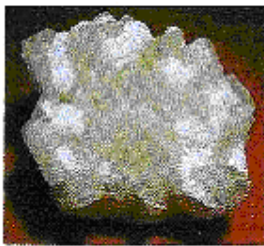
Türkiye'yi de içeren güney-orta Asya orojenik kemeri

Güney Amerika And dağları kuşağı

Çizelge 1.4. Dünya bor rezervleri (Bin Ton-B₂O₃) (DPT 2006).

Ülke	Görünür Ekonomik Rezerv	Muhtemel Mümkün Rezerv	Toplam Rezerv	Toplam Rezervdeki Pay (%)	Görünür Ekonomik Rezerv Ömrü	Toplam Rezerv Ömrü
Türkiye	227.000	624.000	851.000	72,20	240	412
A.B.D.	40.000	40.000	80.000	6,80	33	79
Rusya	40.000	60.000	100.000	8,50	16	78
Çin	27.000	9.000	36.000	3,10	17	23
Arjantin	2.000	7.000	9.000	0,80	1	6
Bolivya	4.000	15.000	19.000	1,60	3	12
Şili	8.000	33.000	41.000	3,50	5	26
Peru	4.000	18.000	22.000	1,90	3	14
Kazakistan	14.000	1.000	15.000	1,30	2	10
Sırbistan	3.000	0.000	3.000	0,30	2	2
Toplam (Bin Ton)	369.000	807.000	1.176.000	100,00	317	652

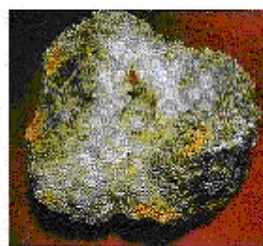
Türkiye Bor Madenciliği



Üleksit
Kırka-Eskişehir



Kolemanit
M.Kemalpaşa-Bursa



Kolemanit
M.Kemalpaşa-Bursa



Boraks
Kırka-Eskişehir

Şekil 1.1. Türkiye'deki en önemli bor bileşiklerinin resimleri (Çalık 2002).

Türkiye’de bilinen başlıca borat yatakları Batı Anadolu’da yer almakta ve bu yataklar dünya rezervinin %60-70’ine sahip bulunmaktadır. Türkiye rezervlerinin %37’si Bigadiç, %34’ü Emet, %28’i Kırka ve %1’i Kestelek bölgesinde bulunmaktadır.

Bigadiç işletmesinde başlıca bor mineralleri kolemanit ve üleksittir. Boratlar 1-8 m kalınlıkta tabakalar halinde killer arasında yer alırlar. Kapalı ve açık ocaklardan üretilen tüvenan cevherler 600000 ton/yıl tüvenan cevher yıkama kapasiteli konsantratörlerde zenginleştirilerek, 25-125 mm, 3-25 mm kolemanit konsantreleri ile 3-125 mm ve 0.2-3 mm üleksit konsantreleri elde edilir.

Bor mineral ve bileşiklerinin ülkemiz içinde kullanılması çok kısıtlıdır. Kırka (Eskişehir) ve Bandırma (Balıkesir)’de yer alan tesislerde bor cevherleri rafine ürüne dönüştürülmektedir.

Çizelge 1.5. Türkiye’deki en önemli bor mineralleri ve buldukları yerler (Çalık 2002).

Mineral	Bulduğu Yer
Tinkal	Kırka/Eskişehir,
Kolemanit	Bigadiç/Balıkesir, Emet/ Kütahya, Kestelek/ Bursa
Üleksit	Bigadiç/Balıkesir

Bor Mineralleri

Çizelge 1.6. Kristal suyu içeren boratlar (DPT 2001).

Kernit (razorit)	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Tinkalkonit	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Boraks (Tinkal)	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
Sborgit	$\text{NaB}_5\text{O}_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Eakwrit	$\text{Na}_4\text{B}_{10}\text{O}_{17} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
Probertit	$\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Üleksit	$\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Nobleit	$\text{CaB}_6\text{O}_{10} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Goworit	$\text{CaB}_6\text{O}_{10} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Florovit	$\text{CaB}_2\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Kolemanit	$\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Meyerhofferit	$\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
İnyoit	$\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$
Preseit(pandermit)	$\text{Ca}_4\text{B}_{10}\text{O}_{19} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
Tercit	$\text{Ca}_4\text{B}_{10}\text{O}_{19} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Ginorit	$\text{Ca}_2\text{B}_{14}\text{O}_{23} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
Pinnoit	$\text{MgB}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
Kaliborit	$\text{HKMg}_2\text{B}_{12}\text{O}_{21} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
Kurnakavit	$\text{Mg}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$
İnderit	$\text{Mg}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$
Predorazhenskit	$\text{Mg}_3\text{B}_{10}\text{O}_{18} \cdot 4 \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$
Hidroborasit	$\text{CaMgB}_6\text{O}_{11} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
İnderborit	$\text{CaMgB}_6\text{O}_{11} \cdot 11\text{H}_2\text{O}$
Larderellit	$(\text{NH}_4)_2\text{B}_{10}\text{O}_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Ammonioborit	$(\text{NH}_4)_3\text{B}_{15}\text{O}_{20} \cdot (\text{OH})_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Veatçit	$\text{SrB}_6\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
p-Veatçit	$(\text{Sr}, \text{Ca}) \text{B}_6\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Çizelge 1.7. Bileşik boratlar (Hidroksil ve/veya diğer tuzlar ile) (DPT 2001)

Teepleit	$\text{Na}_2\text{B} \cdot (\text{OH})_4\text{Cl}$
Bandilit	$\text{CuB} \cdot (\text{OH})_4\text{Cl}$
Hilgardit	$\text{Ca}_2\text{BO}_8 \cdot (\text{OH})_4\text{Cl}$
Borasit	$\text{Mg}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{Cl}$
Fluoborit	$\text{Mg}_3(\text{BO}_3)$
Hambergit	$\text{Be}_2(\text{OH}, \text{F}) \text{BO}_3$
Suseksit	MnBO_3H
Szaybelit	$(\text{Mg}, \text{Mn})\text{BO}_3\text{H}$
Roveit	$\text{Ca}_2\text{Mn}_{22+}((\text{OH})_4 (\text{B}_4\text{O}_7(\text{OH})_2))$
Seamanit	$\text{Mn}_{32+}(\text{OH}) (\text{B} (\text{OH})_4 (\text{PO}_4))$
Viserit	$\text{Mn}_4\text{B}_2\text{O}_5 (\text{OH}, \text{Cl})_4$
Lüneburgit	$\text{Mg}_3 (\text{PO}_4)_2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
Kahnit	Ca_2Bas
Sulfoborit	$\text{Mg}_3\text{SO}_4\text{B}_2\text{O}_4 (\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Borik Asit**Çizelge 1.8.** Sassolit (doğal borik asit) (DPT 2001).

Sassolit (doğal borik asit)	$\text{B}(\text{OH})_3$
-----------------------------	-------------------------

Çizelge 1.9. Susuz boratlar (DPT 2001).

Jenemejevit	$\text{Al}_6\text{BO}_{15} \cdot (\text{OH})_3$
Kotoit	$\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_8$
Nordenskiöldine	CaSnB_2O_6
Rodozoit	$\text{CsB}_{12}\text{Be}_4\text{Al}_4\text{O}_{28}$
Varvikit	$(\text{Mg}, \text{Fe})_3\text{TiB}_2\text{O}_8$
Ludvigite	$(\text{Mg}, \text{Fe}_{2+})_2\text{Fe}_{2+}\text{BO}_5$
Paygeit	$\text{Fe}_{2+}, \text{Mg})_2\text{Fe}_{3+}\text{BO}_5$
Pinakiolit	$\text{Mg}_3\text{Mn}_{2+}\text{Mn}_{23+}\text{B}_2\text{O}_{10}$
Hulsit	$(\text{Fe}_{2+}\text{Mg}_{2+}, \text{Fe}_{3+}, \text{Sn}_{4+})_3\text{BO}_3\text{O}_2$

Çizelge 1.10. Borofluoritler (DPT 2001).

Avagadrit	$(\text{K}, \text{Cs}) \text{BF}_4$
Ferruksit	NaBF_4

Çizelge 1.11. Borosilikat mineralleri (DPT 2001).

Akzinit grubu	$(Ca, Mn, Fe, Mg) 3Al_2BSi_4O_{15} (OH)$
Bakerit	$Ca_4B_4(BO_4) (SiO_4)_3(OH) 3H_2O$
Kapelenit	$(Ba, Ca, Ce, Na)_3(V, Ce, La) _6(BO_3)_6 Si_3O_9$
Karyoserit	Melanoseritin toryumca zengin türüdür.
Danburit	$CaB_2Si_2O_8$
Datolit	$CaBSiO_4OH$
Dumortiyerit	$Al _7O_3(BO_3) (SiO_4) _3$
Grandidiyerit	$(Mg, Fe) Al_3BSiO_9$
Homilit	$(Ca, Fe) _3B_2Si_2O_{10}$
Howlit	$Ca_2B_5SiO_9(OH)_5$
Hyalotekit	$(Pb, Ca, Ba) _4 BSi_6O_{17}(OH, F)$
Kornerupin	$Mg_3A_{16}(Sr, Al, B) 5O_{21}(OH)$
Manondonit	$LiAl_4(AlBSi_2O_{10}) (OH)_8$
Melanoserit	$Ce_4CaBSiO_{12}(OH)$
Safirin	$Mg_3, 5A_{19}Si, 5O_2$
Searlesit	$NaBSi_2O_6H_2O$
Serendibit	$Ca_4(Mg, Fe, Al)_6(Al, Fe)_9(Si, Al)_6 3O_4$

Çizelge 1.12. Turmalin grubu mineraller (DPT 2001).

Tritom	$(Ce, La, YTh_5(Si, B)_3(O, OH, F)_{13}$
İdokr (Vezüvyanit)	$Ca_{10}Mg_2Al_4(Si_4)_5(Si_2O_7)_2(OH) _4$

Ham Bor Ürünleri

Dünyada üretilen bor cevherlerinin hemen hemen tamamı bir zenginleştirme işleminden sonra, ya parça yada öğütülmüş konsantre halinde pazarlanır ve kullanılır. Bu tür ürünler ham bor olarak tanımlanabilmektedir. Ham bor ürünlerinin (konsantreler) mineral yapısı ve üretildikleri yerler Çizelge 1.13’de verilmiştir.

Çizelge 1.13. Ham bor ürünleri (Acarkan 2002).

Ürün adı	Formülü	Bulunduğu yer
Tinkal konsantre	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	Türkiye, ABD, Arjantin
Üleksit konsantre	$\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Türkiye, ABD, Arjantin
Kolemanit konsantre Öğütülmüş kolemanit	$\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Türkiye, ABD, Arjantin, Şili
Hidroborasit konsantre	$\text{CaMgB}_6\text{O}_{11} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Türkiye, Arjantin
Szaybelit konsantre	$\text{MgBO}_2(\text{OH})$	Kazakistan, Çin

Çizelge 1.14. Ticari öneme sahip bor mineralleri ve bileşikleri (Kalafoglu ve Örs 2003).

Mineral/bileşik adı	Kimyasal formül	B_2O_3 içeriği, %
Tinkal	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$	36.5
Tinkalkonit	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	48.8
Kernit	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	51.0
Kolemanit	$\text{Ca}_4\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	50.8
Üleksit	$\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$	43.0
Probertit	$\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	49.6
Boraks dekahidrat	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$	36.5
Boraks pentahidrat	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	48.8
Susuz Boraks	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	69.12
Borik Asit	H_3BO_3	56.4
Sodyum Perborat tetrahidrat	$\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	23.45
Sodyum Perborat monohidrat	$\text{NaBO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	34.88
Bor Oksit	B_2O_3	100.00

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

Tabiatta genellikle renksiz ve saydam olarak bulunur. Ancak içindeki bazı maddeler nedeniyle pembe, sarımsı, gri renklerde de bulunabilir. Sertliği 2- 2.5, özgül ağırlığı 1.7 gr/cm³ B_2O_3 içeriği %36.6 dir. Tinkal suyunu kaybederek kolaylıkla tinkalkonite dönüşebilir. Kille ara katkılı tinkalkonit ve üleksit ile birlikte bulunur. Ülkemizde Eskişehir-Kırka yataklarından üretilmektedir.

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

Tabiatta renksiz, saydam uzunlamasına iğne şeklinde küme kristaller şeklinde bulunur. Sertliği 3, özgül ağırlığı 1.95 gr/cm^3 ve B_2O_3 içeriği %51'dir. Soğuk suda az çözünür. Kırka'da Na-borat kütesinin alt seviyelerinde yer alır. Dünyada ise Arjantin ve A.B.D.'de bulunur.

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

Kirli beyaz, açık sarımsı renklere olup ışınal ve lifsi şekilli kristaller şeklinde bulunur. Kristal boyutları 5 mm ile 5 cm arasında değişir. B_2O_3 içeriği %49.6'dır. Kestelek yataklarında üleksit ikincil mineral olarak gözlenir. Ancak Emet'te tekdüze tabakalı birincil olarak ve Doğanlar, İğdeköy bölgesinde kalın tabakalı olarak oluşmuştur.

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

Monoklinik sistemde kristallenir. Sertliği 4-4.5, özgül ağırlığı 2.42'dir. B_2O_3 içeriği %50.8'dir. Suda yavaş, asitte (HCl) hızla çözünür. Bor bileşiklerinde en yaygın olanıdır. Türkiye'de Emet, Bigadiç ve Kestelek de, dünyada ise A.B.D.'de bilinen birçok yatak vardır.

Pandermit (Priseit) ($\text{Ca}_4\text{B}_{10}\text{O}_{19} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)

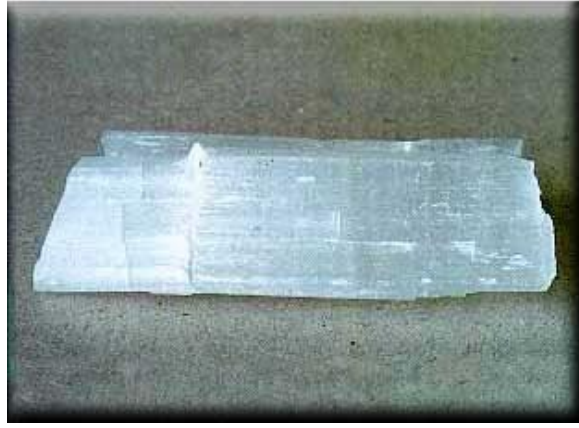
Beyaz renkte ve masif olarak teşekkül etmiş olup kireçtaşına benzer. Ülkemizde Sultançayırı ve Bigadiç yataklarında Pandermit gözlenmektedir. B_2O_3 içeriği %49.8'dir.

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

Bir merkezden ışınal ve iğne şeklindeki kristallerin rastgele yönelmiş ve birbirini kesen kümeler halinde bulunur. Lifsi bir dokuya sahiptir. B_2O_3 içeriği %50.5'tir. Beyaz

renkte, bazen içerisindeki impüritelere bağlı olarak sarı ve kırmızımsı renklere (arsenik içeriğine göre) kolemanit, üleksit, probertit, tunalit ile birlikte bulunur. Ülkemizde en çok Emet, Doğanlar, İğdeköy yörelerinde ve Kestelek'te oluşmuştur.

Üleksit



Şekil 1.2. Üleksit cevheri (MTA 2013).

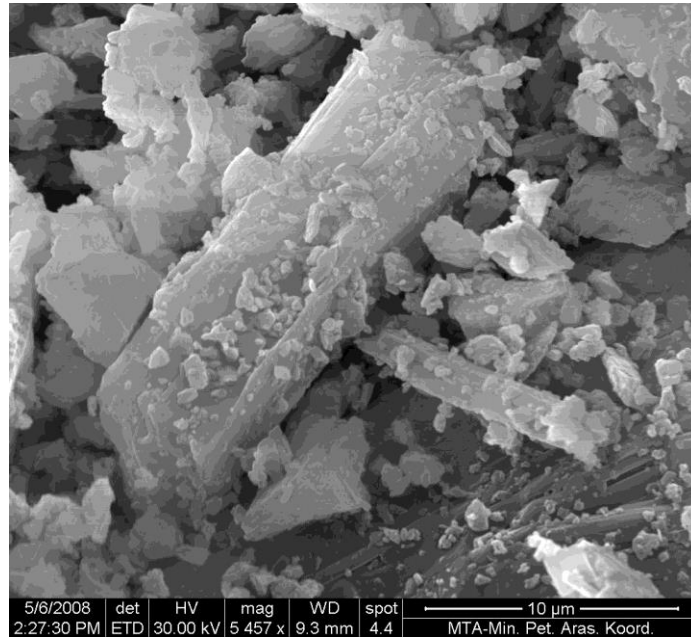
Çizelge 1.15. Üleksitin özellikleri (MTA 2013).

Kimyasal Bileşimi	(NaCaB ₅ O ₉ .8H ₂ O)
Kristal Sistemi	Triklinik, hücre parametreleri : a=8.73, b=12.75, c= 6.70 Å , α =90° 16' , β = 109° 08' , γ =105° 07'.
Kristal Biçimi	Genellikle iğnemsiz kristalli; merceksi ya da nodüler, ışınal, pamuk yumağı şekilli .
Kristal Yapısı	Yapıdaki B ₅ O ₆ (OH) ₆ polianyonu izoledir ve 2 B-O üçgeni ve 3 B-O dörtyüzlüsünden oluşur.
Kristal Bileşimi	%7,65 Na ₂ O, %18,85 CaO ,%42.95 B ₂ O ₃ , %35.55 H ₂ O
Sertlik	2.5 Mohs.
Özgül Ağırlık	1.955 gr / cm ³
Dilinim	{ 010} Mükemmel, { 1-10} iyi .
Renk ve Şeffaflık	Beyaz, renksiz, ipeksi; şeffaf
Parlaklık	Camsı
Ayrırcı Özellikleri	Pamuk yumağı şekli, düşük yoğunluğu, soğuk suda çözünmeyip sıcak suda çözünmesi.
Ayrışması	Ayrışarak jips ve Kolemanit' e dönüşür.
Bulunuşu	Türkiye'de Emet, Kırka, Bigadiç borat yataklarında yaygın olarak ve Bigadiç yatağında ikinci cevher olarak bulunur. Masif, karnabahar, lifsel, koni, rozet, pamuk yumağı ve çubuksal görünüm sergiler. Emet yataklarında üç farklı düzeyde rastlanır. Burada kolemanit ve hidroborasit ile birlikte bulunur. Kırka' da borat yatakları içinde boraks, kolemanit ve inyonit ile; kil tabakaları içinde ise kurnakovit ve inderit ile birlikte bulunur. Dünyada ise Arjantin' de bulunmaktadır.

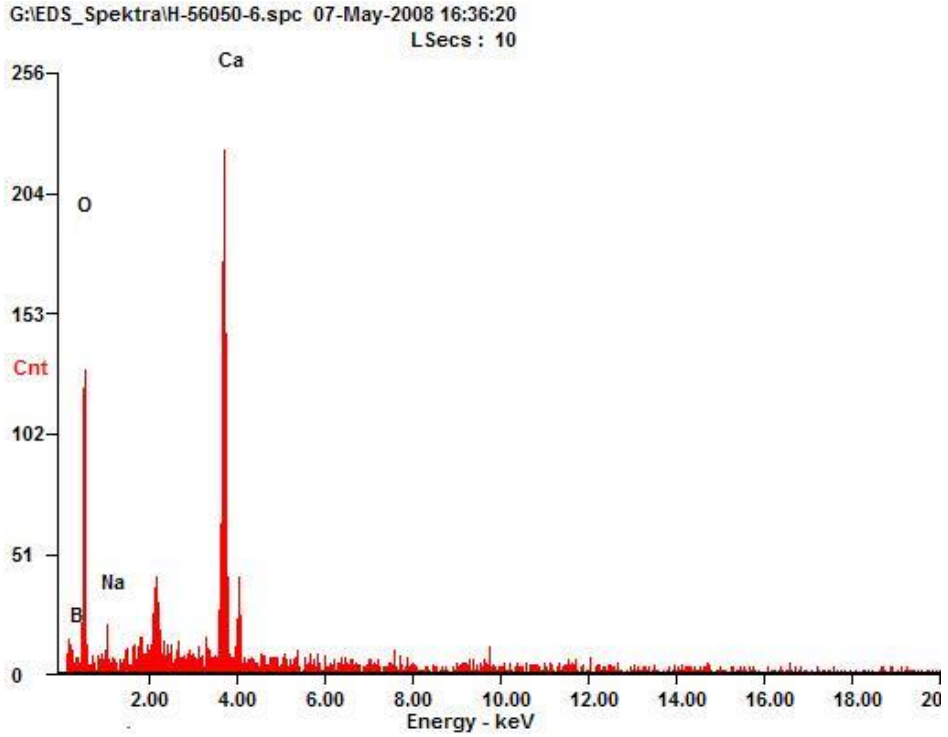
Isıl işlemler altında, hidratlı bor minerallerinden olan Üleksit bünyesinde ki kristal suyunu kaybeder ve bu esnada mineralojik yapısal değişmelere maruz kalır.

Üleksit ısıl bozulmasını 60-500°C arasında iki aşamalı dehidrasyon ve iki aşamalı dehidroksilasyon reaksiyonları ile olup, 151°C ve 180°C’de endotermik DTA piki verir. Bu esnada üleksitin yapısı önce dehidrasyonun ilk aşamasında (60-180°C) $\text{NaCaB}_5\text{O}_6(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, daha sonra dehidrasyonun ikinci aşamasında (151-260°C) $\text{NaCaB}_5\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ kristal fazına dönüşmüştür.

Dehidrosiklasyon reaksiyonları ile amorflaşma olmuştur. Yapı önce dehidrosiklasyonun ilk aşamasında (180-260 °C) $\text{NaCa}_5\text{O}_6(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ve amorf fazlarından oluşan çok fazlı heterojen bir yapıya, dehidrosiklasyonun ikinci aşamasında da (260-500 °C) tamamen amorf yapıya dönüşmüştür. Bu aşamalı su buharı çıkışı sırasında yapıda çok sayıda mikron boyutlu çatlaklar oluşmuş ve yapı parçalanmadan tane şeklini korumuştur. Oluşan çatlaklar üleksitin porozite derecesini arttırmıştır. Amorflaşan yapı önce 636°C’de NaCaB_5O_9 şeklinde kristallenmiş, 855°C’de ise CaB_2O_4 şeklinde yeniden kristallenip NaB_3O_5 amorf fazda kalmıştır (Şener vd 1997; Tunç vd 1997).



Şekil 1.3 Üleksit cevherinin SEM fotoğrafı (Dişli 2010)



Şekil 1.4. Üleksit cevherinin EDS spectral analizi (Dişli 2010)

Rafine Bor Ürünleri;

Cam, cam elyafı, sabun ve deterjan, seramik, yangın geciktirici gereçler, tarım (gübrelerle katılır) nükleer uygulamalar nükleer reaksiyonların denetlenmesine yardımcı olur. B^{10} ve B^{11} 'in nötron absorplama tesir kesiti yüksektir. Bazı güç reaktörlerinde fazla reaktiviteyi önlemek için soğutma suyuna borik asit katılır. Kontrol çubukları %2 bor içeren alaşımlardan yapılır), metalürji, ilaç ve kozmetik (antibakteryal ve dezenfektan olarak, antiseptiklerde, diş macunlarında, parfümlerde, şampuanlarda, lens solüsyonlarında), elektronik ve bilgisayar sanayi dalları rafine bor ürünlerinin temel kullanım alanlarıdır. Rafine boraks ürünleri üretim tesisleri kapasitesi 1.600.000 ton dolayında olup bunun 452.000 tonu Türkiye'de bulunmaktadır. Rafine bor ürünleri borun en çok tüketilen türevlerini oluşturmaktadır.

Çizelge 1.16. Ticari boyutta dünyada üretilen rafine bor ürünleri (Acarkan 2002).

Ürün Adı	Formülü	B ₂ O ₃ (%)
Boraks Pentahidrat	Na ₂ B ₄ O ₇ 5H ₂ O	47.8
Boraks Dekahidrat	Na ₂ B ₄ O ₇ 10H ₂ O	36.5
Susuz Boraks	Na ₂ B ₄ O ₇	69.3
Borik Asit	H ₃ BO ₃	56.5
Susuz Borik Asit	B ₂ O ₃	100.0
Sodyum Perbarat	NaBO ₃ 4H ₂ O	22.0
Sodyum Metaborat	Na ₂ B ₂ O ₄ 4H ₂ O	64.2
Sodyum Oktaborat	Na ₂ B ₈ O ₁₃	81.8

Boraks Dekahidrat

Teknolojik olarak alkali metal boratların en önemlilerinden biri, disodyum tetraborat Dekahidrat (Na₂B₄O₇ 10H₂O) olarak adlandırılan boraks dekahidrattır. Tabiatta tinkal minerali olarak bulunur. Molekül ağırlığı 381,4 gr/mol, özgül ağırlığı 1,71 (20°C), oluşum ısısı -1497,2 kcal/mol'dür. Renksiz, monoklinik kristal yapısında bir tuzdur. Sulu çözeltileri yaklaşık, konsantrasyondan bağımsız olarak hafif alkali reaksiyon gösterir (pH=9.2) doygun boraks çözeltisi 105°C'de kaynar.

Boraks Penhidrat

Disodyum tetraborat penhidratın (Na₂B₄O₇.5H₂O) molekül ağırlığı 291,35 gr/mol, özgül ağırlığı 1,88, oluşum ısısı 1143,5 kcal/mol'dür. Mineral adı tinkalkonit olan pentahidrat boraksın dehidrasyonundan oluşan birikintiler halinde bulunur. Doymuş boraks çözeltisinin 60°C'nin üzerinde kristallenmesi ile oluşur.

Susuz Boraks

Disodyum tetraborat ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) molekül ağırlığı 201,27 gr/mol, özgül ağırlığı 2,3, oluşum ısısı -783,2 kcal/mol olan renksiz ve çok sert bir kristaldir. Ergime derecesi 741°C 'dir. Higroskopiktir, boraks hidratin 600- 700°C 'de dehidrasyonu ile stabil yapıda susuz boraks üretimi sağlanabilmektedir.

Borik Asit

Borik asit (H_3BO_3), molekül ağırlığı 61,83 gr/mol, B_2O_3 içeriği %56,3, ergime noktası 169°C , özgül ağırlığı 1,44, oluşum ısısı -1089 kJ/mol, çözünme ısısı 22,2 kJ/mol olan kristal yapılu bir maddedir. Oda sıcaklığında sudaki çözünürlüğü az olmasına rağmen, sıcaklık yükseldikçe çözünürlüğü de önemli ölçüde artmaktadır. Bu nedenle sanayide borik asidi kristallendirmek için genellikle doymuş çözeltiyi 80°C 'den 40°C 'ye soğutmak yeterli olmaktadır. Bor minerallerinden geniş ölçüde üretilen borik asit başlıca; cam, seramik ve cam yünü sanayinde kullanılmakta olup, kullanım alanları çok çeşitlidir. Borik asit, bor minerallerinin genel olarak sülfürik asit ile asitlendirilmesi ile elde edilmektedir. Türkiye'de borik asit üretimi başlıca; Bandırma'daki Etibor A.Ş. Boraks ve Asit Fabrikaları İşletmeleri tarafından yapılmaktadır.

Susuz Borik Asit

Ticari bor oksit, B_2O_3 'tür ve genellikle %1 su içerir. Genellikle borik asitten uygun sıcaklıkta su kaybettirilerek elde edilir. Renksiz cam görünüşlüdür. Bor oksit ve susuz boraks cam sanayide çok kullanılır. Yüksek sıcaklıkta borik asitten su buharlaşırken B_2O_3 kaybı artmaktadır. Cam üretim projesinde, borik asit yerine, bor oksit kullanılması enerji ve hammadde avantajı sağlamaktadır. Boroksit porselen sırlarının hazırlanmasında, çeşitli camlarda, ergitme işlemlerinde, seramik kaplamalarda kullanılır. Ayrıca pek çok organik reaksiyonun katalizörüdür. Pek çok bor bileşiğinde başlangıç maddesidir.

Sodyum Perborat

Sodyum perborat ($\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) genellikle tetrahidrat yapısındadır. Perborat üretiminde %33 B_2O_3 içeren boraks minerali kullanılmaktadır. Sodyum perborat, Bandırma'daki Etibor A.Ş. Boraks ve Asit Fabrikaları işletmeleri tarafından üretilmektedir. Sodyum perborat, ağartıcı etkisi dolayısıyla yaygın olarak sabun ve deterjan sanayinde kullanılmaktadır. Ayrıca kozmetik maddelerin yapımında, tekstil endüstrisinde, mum, reçine, tutkal ve sünger sanayide katkı maddesi olarak kullanılmaktadır.

Uç Ürünler;

- Elementer Bor
- Bor Karbür
- Bor Nitrür
- Bor Alaşımları (demirli, nikelli, kobaltlı)

Ham ve rafine ürünlerden üretilirler. En önemli özellikleri ileri teknoloji gerektiren yöntemlerle üretilmeleridir. Uç ürün sayısı diğerlerine göre çok fazladır. Belli başlı uç ürünler olarak elementer bor, bor karbür, bor nitrür, ve bor alaşımları sayılabilir.

Elementer Bor; askeri faaliyetler sırasında aydınlatma amacıyla kullanılmaktadır. Amorf bor ve kristalin bor olarak iki çeşidi bulunur. Amorf bor 2000\$/kg olup kristalin bor fiyatı ise 5000\$/kg'dır.

Bor Karbür; Elmaştan sonra ikinci en yüksek sertliğe sahip olanıdır. Yüksek sıcaklığa dayanıklıdır. Nötron absorblama yeteneği vardır. Bu özellikleri sayesinde askeri araçların zırhlanmasında ve nükleer reaktörlerde kullanılır.

Bor Nitrür; hegzogonal bor nitrür beyaz grafit olarak da bilinir. Oksidasyon direnci olan yüksek ısıya dayanan bir bor türevidir. Yüksek sıcaklıklarda yağlama malzemesi olarak çok geniş bir alanda kullanılmaktadır. Kübik bor nitrür suni elmas diye bilinir. 1320°C'ye kadar özelliklerini korur.

Ferrobör; bor ile alaşımlandırma ve trafo çekirdeklerinde kullanımı en önemli kullanım alanıdır. Ortalama fiyatları 50\$/kg dir. Nikelli ve kobaltlı bor alaşımlarından elde edilen teller EKG gibi cihazların sensörlerinin üretiminde tercih edilmektedir. Sıcak preste üretilen bor kompozitleri, malzemelerin sert kompozitiyle kaplanmasında kullanılmaktadır.

İleri teknoloji ürünü olan bor içerikli malzemelerin katma değeri borik aside göre çok yüksektir. Bu ürünlerdeki katma değer borik asidin 100 katı civarındadır. Türkiye'nin 700.000 ton ham ve rafine bor satışından elde ettiği gelir 220 milyon \$'dır. Batı ülkelerinin Türkiye'den kaynaklanan borik asit kullanarak üretmiş oldukları bor bileşikleri ticaretinde yarattıkları katma değer 22 milyar \$ civarında olduğu bilinmektedir. Bor bileşiklerinin kullanımı giderek artacağından mevcut tesis kapasitelerinin yükseltilmesi gerekecektir. Bor bileşiklerinin teknoloji transferi üzerinde çalışmalar sürdürülmektedir. Bu bileşiklerin üretimi yanında ileri teknoloji ürünleri içerisinde kullanılması için araştırma-geliştirme faaliyetleri sürdürülmektedir. Bu çerçevede uç ürünleri oluşturacak yeni şirketlerin oluşturulması çalışmaları yapılmaktadır. Önümüzdeki yıllarda sert metallerin yerini alacak kompozitlerin Türkiye'de yapılması halinde büyük kazanımlar sağlanacaktır.

İleri teknoloji ürünü olan kompozitlerde son beş yılda hem ciddi gelişmeler olmuş hem de uçaklardaki kullanım oranı çok artmıştır.

Bor Ürünlerinin Başlıca Kullanım Alanları

Bor kimyasalları; normal kullanım koşullarında insanlar, hayvanlar ve çevre sağlığı açısından herhangi bir risk taşımamaları, bazı kullanım alanlarında ise alternatiflerine göre daha avantajlı olmaları nedeni ile geniş bir kullanım alanına sahiptirler.

Bor kimyasalları; düşük ergime sıcaklıkları, metabolizma üzerinde etkileri, ağartma ve leke çıkarma, anti korrozif, alev geciktirici, antiseptik, anti bakteriyel, asidite ve alkalinite dengeleme, camsı yapı oluşumunu kolaylaştırma ve ısı dayanıklılık sağlama, nötron absorpsiyonu, yüksek iletkenlik gibi temel özellikleri ile birçok endüstriyel alanda kullanılmakta ve sanayinin tuzu olarak adlandırılmaktadır.

Yıllar itibari ile kaydedilen teknolojik gelişmeler, çevre ve insan sağlığı konusunda yenilenen kurallar, bazı endüstriyel alanlarda yeniden düzenlene yönetmelikler ve üretim ekonomisi öncelikleri, bor kimyasallarının kullanım alanlarını da etkilemektedir. Bazı alanlarda kullanım miktarı azalırken, hatta bor kullanımını terk edilirken, mevcut bor ürünleri için yeni kullanım alanları ortaya çıkmakta ya da kullanım alanlarına uygun yeni bor ürünleri üretilmektedir (Altun 2009).

Cam Sanayi

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

Camın ısıya dayanmasını, cam imalatı sırasında çabuk ergimesini ve denitrifikasyonun önlenmesini sağlayan bor; yansıtma, kırma, parlama gibi özelliklerini de arttırmaktadır. Bor, camı asite ve çizilmeye karşı korur. Cam tipine bağlı olarak; cam eriyiğinin %0.5

ile %0.23'ü bor oksitten oluşmaktadır. Örneğin Pyrex' de %13.5 B₂O₃ vardır. Otolar, fırınlar, çamaşır makinaları, çanak/çömlek v.b. de bu tür camlar tercih edilmektedir. A.B.D'de bu tür cam üreten 100' e yakın firma vardır. Biri de Corning Glass Works' dur. General Electric, Andron Hocking önemliler arasında yer almaktadır.

Cam Elyafı

Kullanılan bor oksidin A.B.D.' de %40'ı, Batı Avrupa' da %14'ü yalıtımlı cam elyafına harcanmaktadır. Ergimiş cama %7 borik oksit verecek şekilde boraks pentahidrat veya üleksit-probertit katılmaktadır. Maliyetine bağlı olarak sulu veya susuz tipleri kullanılmakta, bazı hallerde de borik asitten yararlanılmaktadır. Arzulanan yalıtım derecesine göre çeşitli spesifikasyonlar tanımlanır: R-1, R-7 v.b. gibi. Roll, loft veya sünger halinde imal edilmektedir. Binalarda yalıtım amacıyla kullanılmaya başlanmıştır.

Hafifliği, fiyatının düşüklüğü, gerilmeye olan direnci ve kimyasal etkilere dayanıklılığı nedeniyle plastiklerde, sınav elyaf v.b. de, lastik ve kâğıtta yer edinmiş olan cam elyaf, kullanıldığı malzemelere sertlik ve dayanıklılık kazandırmaktadır. Böylece sertleşmiş plastikler otomotiv, uçak sanayilerinde, çelik ve diğer metalleri ikame etmeye başlamıştır. Ayrıca spor malzemelerinde de (kayaklar, tenis raketleri v.b.) kullanılmaktadır. Yapılmakta olan araştırmalar yeni kullanım alanlarının da olacağını göstermektedir. Trafik işaretleri, karayolu onarımı birer örnek olarak verilebilir. Bu gibi mamullerde cam elyafı kullanıldığından, rafine kolemanit tercih edilmektedir. İngiltere' de oto başına 75 kg. cam yünü tüketilmektedir. Fransa' da Renault firması, üzerine polyester paneller monte edilen metal şasi imalatına girişmiştir. B₂O₃'e olan toplam talebin A.B.D' de %13'ü, Batı Avrupa'da %7'si bu tür elyaftan kaynaklanmaktadır. Otomobillerde borun kullanılması, arabaların ağırlığını azaltmakta ve dolayısıyla yakıt tüketimini azaltmaktadır. Ayrıca, araçlarda paslanmayı geciktirmektedir.

Optik Cam Elyafı

Işık fotonlarının etkin biçimde transferini sağlamaktadır. İngiliz Felecon'un ürettiği yeni bir elyaf saniyede 140 milyon baytı 27 km uzağa taşıyabilmektedir. Bu lifler %6 borik asit ihtiva etmektedir. Phillips'in Hollanda'daki fabrikasında bu lifler üretilmektedir.

Seramik Sanayi

Emayelerin viskozitesini ve doyunlaşma ısını azaltan borik oksit %20'ye kadar kullanılabilir. Özellikle emayeye katılan hammaddelerin %17-32'si borik oksit olup, sulu boraks tercih edilir. Bazı hallerde borik oksit veya susuz boraks da kullanılır.

Metale kaplanan emaye, onun paslanmasını önler ve görünüşüne güzellik katar. Çelik, alüminyum, bakır, altın ve gümüş emaye ile kaplanabilir. Emaye aside karşı dayanıklılığı artırır. Mutfak aletlerinin çoğu emaye kaplamalıdır. Banyolar, kimya sanayi teçhizatı, su tankları, silahlar v.b'de kaplanır.

1997 yılında Endüstriyel ülkelerin, seramik endüstrisinin borat tüketimi 69 000 ton civarında gerçekleşmiştir. Seramiği çizilmeye karşı dayanıklı kılan bor, %3-24 miktarında kolemanit halinde sırlara katılır.

Temizleme ve Beyazlatma Sanayi

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

Çamaşır yıkamada kullanılan deterjanlara katılan sodyum perborat ($\text{NaBO}_2\text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) aktif bir oksijen kaynağı olduğundan etkili bir ağartıcıdır. Perboratların çamaşır yıkamada klorlu temizleyicilerin yerini alması sıcak veya soğuk su kullanımına bağlıdır.

Çünkü perboratlar ancak 55°C'nin üstünde aktif hale geçerler. Ancak, ABD'de kullanılan aktivatör (tetracetylenehidroamin) kullanımı ile bu sorun giderilmeye çalışılmıştır.

1997 yılı deterjan sanayindeki bor tüketimi; Batı Avrupa'da 242.000 ton ve Kuzey Amerika'da ise 21.000 ton dur. Batı Avrupa'da tüketilen borun %35'i, Doğu Avrupa'da ise %5'i deterjan sanayisinde kullanılmaktadır. Dünya perborat talebinin %86'sı Batı Avrupa tarafından tüketilmektedir.

Yanmayı Önleyici (Geciktirici) Maddeler

Borik asit ve boratlar selülozik maddelere, ateşe karşı dayanıklılık sağlarlar. Tutuşma sıcaklığına gelmeden selülozdaki su moleküllerini uzaklaştırırlar ve oluşan kömürün yüzeyini kaplayarak daha ileri bir yanmayı engellerler.

Ateşe dayanıklı madde olarak selülozik yalıtım maddelerinin kullanımı borik asit talebinin artmasına yol açmıştır. A.B.D.'de kullanılmakla birlikte, son yıllarda çok fazla yaygınlaşmamıştır.

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

Tarım Sektörü

Bor mineralleri bitki örtüsünün gelişmesini artırmak veya önlemek amacıyla kullanılmaktadır. Bor, değişken ölçülerde, birçok bitkinin temel besin maddesidir. Bor eksikliği görülen bitkiler arasında yumru köklü bitkiler (özellikle şeker pancarı), kaba yoncalar, meyve ağaçları, üzüm, zeytin, kahve, tütün ve pamuk sayılmaktadır. Bu gibi hallerde susuz boraks ve boraks pentahidrat içeren karışık bir gübre kullanılmaktadır.

Bu ise, suda çok eriyebilen sodyum pentaborat ($\text{NaB}_5\text{O}_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) veya disodyum oktaboratın ($\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13}$) mahsulün üzerine püskürtülmesi suretiyle uygulanmaktadır.

Bor, sodyum klorat ve bromosol gibi bileşiklerle birlikte otların temizlenmesi veya toprağın sterilleştirilmesi gereken durumlarda da kullanılmaktadır.

Metalürji Sanayi

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

Bor bileşikleri, elektrolit kaplama sanayisinde, elektrolit elde edilmesinde sarf edilmektedir. Borik asit nikel kaplamada, fluoboratlar ve fluoborik asitler ise; kalay kurşun, bakır, nikel gibi demir dışı metaller için elektrolit olarak kullanılmaktadır.

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

A.B.D. Flinkote Company'nin aldığı bir patentte BOF yöntemi ile çelik üretiminde kireç ergimesinin çabuklaştırılması ve cüruf kontrolünde flor yerine bor kullanılmasının daha avantajlı olacağı tescil edilmiştir.

Kanada, Batı Almanya, Japonya ve ülkemizde çelik üretiminde florit yerine kolemanit kullanılmaktadır.

Nükleer Uygulamalar

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

Atom reaktörlerinin kontrol sistemleri ile soğutma havuzlarında ve reaktörün alarm ile kapatılmasında ^{10}B kullanılır. Ayrıca, nükleer atıkların depolanması için kolemanit kullanılmaktadır.

Enerji Depolama

Termal depolama pillerindeki, sodyum sülfat ve su ile yaklaşık %3 ağırlıktaki boraks dehidratın kimyasal karışımı gündüz güneş enerjisini depolayıp, gece ısınma amacıyla kullanılabilir. Ayrıca, binalarda tavan malzemesine konulduğu takdirde güneş ışınlarını emerek, evlerin ısınmasını sağlayabilmektedir.

Bor, demir ve nadir toprak elementleri kombinasyonu (METGLAS) %70 enerji tasarrufu sağlamaktadır. Bu güçlü manyetik ürün; bilgisayar disk sürücülerini, otomobillerde doğru akım motorları ve ev eşyaları ile portatif güç aletlerinde kullanılmaktadır.

Otomobil Hava Yastıkları ve Antifriz

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

Atık Temizleme

Sodyum borohidrat, atık sulardaki civa, kurşun, gümüş gibi ağır metallerin sulardan temizlenmesi amacıyla kullanılmaktadır.

Yakıt

Sodyum tetraborat, özel uygulamalarda yakıt katkı maddesi olarak kullanılmaktadırlar. Daha önce Amerikan Donanması tarafından uçuş yakıtı olarak kullanılmıştır. Karboranlar için Amerikan Deniz Araştırma Ofisi ve Amerikan Ordusu tarafından katı roket yakıtı olarak kullanılması için araştırmalar yapılmıştır. Şu anda Amerikan askeri ihtiyacı ise Callery Chemical Co. tarafından işletilmekte olan tesisten karşılanmaktadır.

Diboran, B_2H_6 ve B_5H_9 gibi bor hidrürler; uçaklarda yüksek performanslı potansiyel yakıt olarak araştırılmışlardır. Boranlar, hidrojenle karşılaştırıldığında daha yüksek performansla yanmaktadır. Fakat onlar, pahalı, toksik ve yakıldığında açığa çıkan bor oksit çevresel açıdan uygun değildir.

Sağlık

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

Diğer Kullanım Alanları

Borun diğer alanlardaki kullanımlarının giderek gelişeceği yönünde genel bir eğilim olduğu herkes tarafından kabul edilmektedir.

Diğer bazı kullanım alanları aşağıdadır:

Oto antifirizlerinde kullanılan boraks demirli metallerin eriyikte korozyona uğramasını önlemektedir.

Borun katalizör olarak kullanımı oldukça yaygındır. Hidrokarbonların havadan oksitlenmesindeki katalizör borik asittir.

Bor triflorür (BF_3), gaz halinde asitik bir katalisttir. Alkol, asit ve ketonların sudan arındırılmasında, halojenasyonda, aromatik hidrokarbonların sülfürden kurtarılmasında, karbonmonoksitin katıldığı reaksiyonlarda, polyesterin boyanmasında kullanılır.

TiB_2 , ZrB_2 gibi metal boritler jet motoru parçaları, roket motoru parçaları, elektrik kontaktörleri, kesici aletler yapımında kullanılır.

Silikonborid (SiB), oksitlenmeye karşı çok dirençli, ısıya karşı aşırı dayanımı ve kolay işlenebilir olduğundan bor nitritle bor karpidin kullanılmadığı oksijenli ortamlarda refrakter olarak kullanılır.

Lantanyum ve Seryum hekzaboritler katot yapımında; Lantanyum borid elektron mikroskobun termiyonik katotuna elverişlidir ve elektron ışınımında istikrarlıdır.

Jet ve roket motorlarının iç parçalarında, askeri zırhlı teçhizatın seramik zırh olarak kullanılır. Bornitrit yüksek ısıda elektrik ve ısı izolasyonunun sağlanması için kullanılır. Heksagonal bor nitrit 3500°C ısıya dayanır, ıslanmaz, dielektrik sabiti Al'un 4 katıdır.

Kübik bor nitrit elmasın sonraki en sert maddedir ve 1370°C 'ye kadar duyarlıdır. Kesici aletlerde kullanılır. Amborit çok hızlı dönen makine parçalarında tercih edilir. (APBN) Antisotropik pirolitik bor nitrik mikrodalga lambalarında kullanılır.

Borlu elyaf kompozitleri tekniğın en son harikaları olarak kabul edilir. Ti, Al ve Mg'un bor lifleri ile güçlendirilmeleri sonucuna elde edilen kompozit mm²'de 360 kg'lık basınca dayanır. Karbon lifi kompositten daha pahalıdır. Ti ve Tungsten tel üzerine bor buharı deposite edilerek elde edilen bu liflerin fiyatı 400-570 USD/kg olup, F-16 savaş uçağında %2,1 oranında, F-18'de %10 kadar ve uzay araçlarında kullanılır.

Lazer hücumunda ısıyı belirli bir noktadan uzaklaştırdığı için askeri amaçla kullanılır. Talk pudrasında, bebe pudrasında ve traş pudrasında borik asit %5-10 arasında antiseptik olarak tüketilir. Kozmetik ve ilaç sanayinde bor bileşikleri yaygın olarak kullanılmaktadır. Na-borhidrit jet, bomba uçaklarının yakıtlarında redükleyici eleman olarak kullanılır.

Na₂SO₄, su ve boraks dekahidrattan oluşan bir bileşik oda döşemesindeki malzemeye entegre edilip, gündüz saatlerinde pencereden giren güneş enerjisini absorbe ederek, geceleyin soğumaya başlayınca bu enerjiyi açığa çıkararak odayı kendiliğinden ısıtmaktadır. Siemens AG borik asitle amonyum perborattan elektrolitik kapasitör imal etmiştir (DPT 2001).

Bor minerallerinin çeşitli çözeltilerde çözünme kinetikleri değişik çalışmalarla incelenmiştir. Aşağıda bu çalışmalardan bazıları literatür olarak sunulmuştur.

Ekmekyapar *et al.* (2008), üleksitin asetik asit çözeltisi içerisinde çözünürlüğünü incelemişler ve çözünürlüğün çözelti konsantrasyonun ve sıcaklık artışı ile arttığı, çözelti pH'sının ve tane boyutunun artmasıyla azaldığı gözlemlemişlerdir. Prosesin aktivasyon enerjisinin 55.8 kJ.mol⁻¹ olduğu bulunmuştur.

Alkan *et al.* (2000), üleksitin sulu EDTA çözeltilerinde çözünürlüğünü incelemişler ve çözünürlüğün tane boyutu azalması ve sıcaklık artışı ile arttığını gözlemlemişlerdir. Ayrıca 140°C'de kalsine edilen örneğın en yüksek çözünme hızına sahip olduğu bulunmuştur. Deneysel veriler çözünme prosesinin reaksiyon vermemiş nüve modeli ile kontrol edildiğini göstermiştir.

Kocakerim *et al.* (1993), kalsine üleksitin karbondioksitle doymuş sulardaki çözünürlüğünü incelemişler ve çözünürlüğün tane boyutu azalması ve sıcaklık artışı ile arttığını gözlemlemişlerdir. 150°C’de kalsine edilen üleksit numunesinin en yüksek çözünme hızına sahip olduğu ve aktivasyon enerjisinin 51.7 kJ.mol⁻¹ olduğu bulunmuştur.

Demirkıran (2008), üleksitin amonyum asetat çözeltisi içerisinde çözünürlüğünü incelemişler ve çözünürlüğün çözelti konsantrasyonun sıcaklık artışı ile arttığı, katı/sıvı oranının ve tane boyutunun artmasıyla azaldığı gözlemlemişlerdir. Karıştırma hızının çözünürlük üzerine herhangi bir etkisi gözlenmemiştir. Prosesin aktivasyon enerjisinin 55.7 kJ.mol⁻¹ olduğu bulunmuştur.

Tekin *et al.* (1998), üleksitin amonyum klorür çözeltilerindeki çözünürlüğünü incelemişler ve tane boyutu, çözelti konsantrasyonu, reaksiyon sıcaklığını parametre olarak seçmişlerdir. Çözünme hızının tane boyutu küçülmesiyle ve sıcaklık ve amonyum klorür konsantrasyonunun artmasıyla arttığı gözlenmiştir. 140°C’de kalsine edilen üleksit numunesinin en yüksek çözünme hızına sahip olduğu ve aktivasyon enerjisinin 80 kJ.mol⁻¹ olduğu bulunmuştur.

Imamutdinova (1967), bor minerallerinin inyoit, üleksit, kolemanit ve hidrobor asidin sülfürik asit, fosforik asit, nitrik asit, ve hidroklorik asit çözeltilerini ihtiva eden ortamlarda çözünme kinetiğini incelemiştir. Bu çalışmada asit çözeltilerinde asit konsantrasyonu ile sıcaklığın çözünürlük üzerine etkisi incelenmiştir. Çözünme hızlarının sülfirik asit çözeltilerinde en düşük, nitrik asit çözeltilerinde ise en yüksek olduğu, bununla birlikte bu mineral asit çözeltilerinde boratların çözünme kinetiklerinde büyük bir benzerlik olduğu gözlenmiştir.

Bor minerallerinin bazik ortamdaki çözünmelerinin kinetiği (Strezhneva 1982), saf sudaki çözünürlükleri (Spiryagina 1955) ve çözünme hızına sıcaklığın etkisi (Zdanovskii 1966) incelenmiştir.

Künkül *et al.* (1997), üleksitin CO₂ ile doyurulmuş amonyak çözeltilerindeki çözünme kinetiğinin araştırıldığı bir çalışmada, amonyak konsantrasyonu, tane boyutu, karıştırma hızı, katı-sıvı oranı, reaksiyon sıcaklığı ve karbondioksit gazı akış hızı parametre alınarak incelenmiştir. Bu inceleme sonucunda üleksitin çözünme hızının birinci mertebe yalancı homojen reaksiyon modeline göre tanımlanabileceği bulunmuştur. Çözünme prosesi için aktivasyon enerjisi 55 kJ/mol⁻¹ olarak belirlenmiştir.

Ceyhun *et al.* (1999), kolemanitin klorla doyurulmuş sulardaki çözünürlüklerini incelenmişler ve bu çalışmada katı/sıvı oranı, tane boyutu, karıştırma hızı ve sıcaklığı parametreler olarak seçmişlerdir. Çözünürlüğün tane boyutu ve katı/sıvı oranının azalmasıyla ve sıcaklığın artmasıyla arttığını, karıştırma hızının ise çözünme üzerinde etkisinin olmadığını bulmuşlardır. Sonuç olarak, reaksiyonun kimyasal kontrollü olduğu ve aktivasyon enerjisinin 35.56 kJ.mol⁻¹ olduğunu tespit etmişlerdir.

Gülensoy ve Savcı (1976), üleksit, kolemanit, pandemit, jips, kalsit, aragonit ve mermer gibi kalsiyum mineralleri ile fosfat ve oksalat gibi kalsiyum perparatlarının, disodyum EDTA (Titriplex III)'nin sulu çözeltilerindeki çözünürlüklerini incelenmişler ve çözünürlük çalışmalarını, sabit bir karıştırma hızı ile oda sıcaklığında yapmışlardır. Yürütülen çalışmalarda, adı geçen kalsiyum bileşiklerinin orijinal şekilleri ile, 50-900°C arasında kalsine edilen çeşitli ürünleri kullanılmıştır. Çalışmalar neticesinde, borat minerallerinin tamamen çözüldüğü tespit edilmiştir. Orjinal halde Titriplex III çözeltilerinde tamamıyla çözünen mineral numunesinin, daha sonra sıcaklığın yükselmesiyle çözünürlüğün azaldığı görülmüştür.

Tunç *et al.* (1999), üleksitin H₂SO₄ ile doyurulmuş sulardaki çözünürlüklerini incelenmişler ve bu çalışmada H₂SO₄, HCl+H₂SO₄ ve H₂SO₄+Na₂SO₄ çözeltilerini kullanarak SO₂⁻ iyonlarının ve asit konsantrasyonunun çözünme mekanizması üzerine olan etkisini bulmuşlardır. Deney şartlarına bağlı olarak H₃O⁺ asit konsantrasyonunun artışıyla çözünme hızı artmış, SO₄²⁻ konsantrasyonu artışıyla CaSO₄ çöktüğü için çözünme hızının yavaşladığı görülmüştür.

Alkan *et al.* (2004), üleksitin oksalik asit çözeltilerinde ki çözünürlüğünü farklı karıştırma hızı, tane boyutu, asit konsantrasyonu, kalsinasyon ve çözelti sıcaklıklarında incelemişler ve çözünürlük hızının asit konsantrasyonu ve sıcaklık artışıyla arttığını, tane boyutunun artmasıyla azaldığını görmüşlerdir. Reaksiyon hızı ürün filminden difüzyonla kontrollü olduğunu bulmuşlar ve aktivasyon enerjisi 59.8 kJ/mol hesaplanmışlardır.

Künkül *et al.* (2003), üleksitin amonyum sülfat çözeltilerinde ki çözünürlüğünü amonyum sülfat konsantrasyonu, karıştırma hızı, tane boyutu, asit konsantrasyonu, katı/sıvı oranı, sıcaklık parametreleri ile incelemişler ve çözünürlük hızının asit konsantrasyonu ve sıcaklık artışıyla arttığını, tane boyutunun ve katı/sıvı oranının artmasıyla azaldığını görmüşlerdir. Reaksiyon hızının ürün filminden difüzyonla kontrollü olduğunu bulmuşlardır.

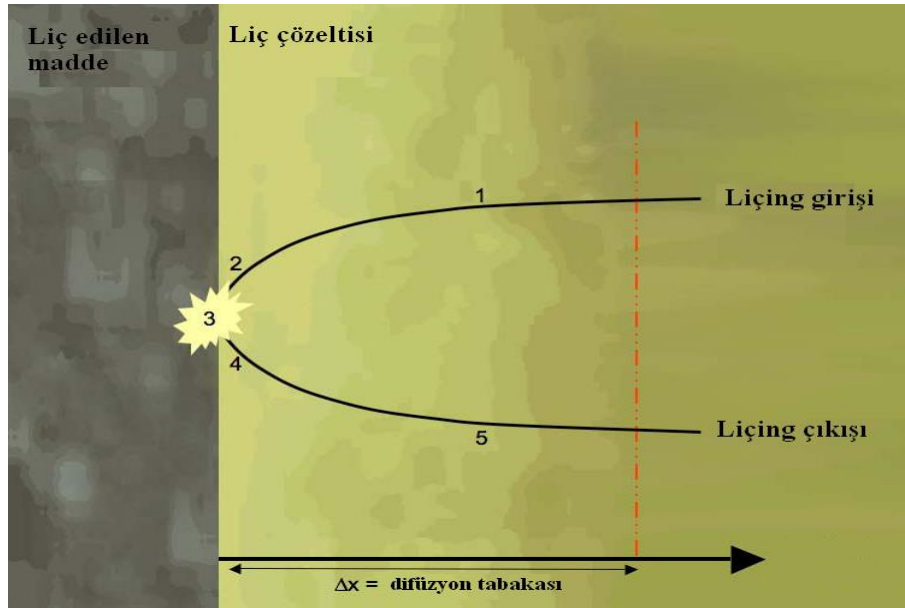
Alkan and Kocakerim (1987), üleksitin SO₂ ile doyurulmuş sulardaki çözünürlüğüne sıcaklık, tane boyutu, gaz akış hızının etkisini incelemişlerdir. Üleksitin çözünürlüğü tane boyutunun küçülmesiyle arttığını, sıcaklığın artmasıyla arttığını ve gaz akış hızından etkilenmediğini bulmuşlardır. Reaksiyon için aktivasyon enerjisi 58,01 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

Tunç *et al.* (2001), Üleksitin H₂SO₄ çözeltisi içerisindeki çözünürlüğünü tane boyutu, kütle konsantrasyonu, karıştırma hızı, asit konsantrasyonu ve reaksiyon sıcaklığı parametreleri ile incelemişlerdir. Çözünme hızı reaksiyon sıcaklığı artışıyla artmış, tane boyutunun küçülmesiyle azalmıştır. Çözünme üzerine karıştırma hızının herhangi bir etkisi olmamıştır. Deneysel verilerin analizleri çözünmenin ürün filminden difüzyonla kontrollü olduğunu göstermiştir.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Liçing Teorisi

Homojen ve heterojen reaksiyon sistemleri arasında fark vardır. Homojen reaksiyon reaktan ve ürünün gaz ya da sıvı tek bir fazda meydana geldiği bir reaksiyondur. Heterojen bir reaksiyon katı-sıvı, katı-gaz veya gaz-sıvı olan birden fazın ara yüzeyinde meydana gelmektedir. Bütün hidrometalurjik reaksiyonlar heterojen reaksiyonlardır. Çünkü katılar bir sıvı içerisine bırakılır ve birçok durumda gaz fazda meydana gelebilir. Liçing prosesinin basit bir örneği Şekil 2.1’de verilmektedir.



Şekil 2.1. Liçing prosesinin basit bir örneği

Şekil 2.1’de görüldüğü gibi liçing prosesi birkaç basamakta meydana gelmektedir.

- 1- Reaktanın difüzyon tabakasına doğru difüzyonu
- 2- Katı üzerine reaktanın adsorpsiyonu
- 3- Reaktan ve katı arasında kimyasal reaksiyon

- 4- Katı üzerinden ürün desorpsiyonu
- 5- Liçing ürününün difüzyon tabakasından difüzyonu (Δx)

Bir çözeltide difüzyon hızı Fick Yasası ile açıklanır:

$$J = \frac{dn}{dt} = -A.D. \frac{dC}{dx} \quad (2.1)$$

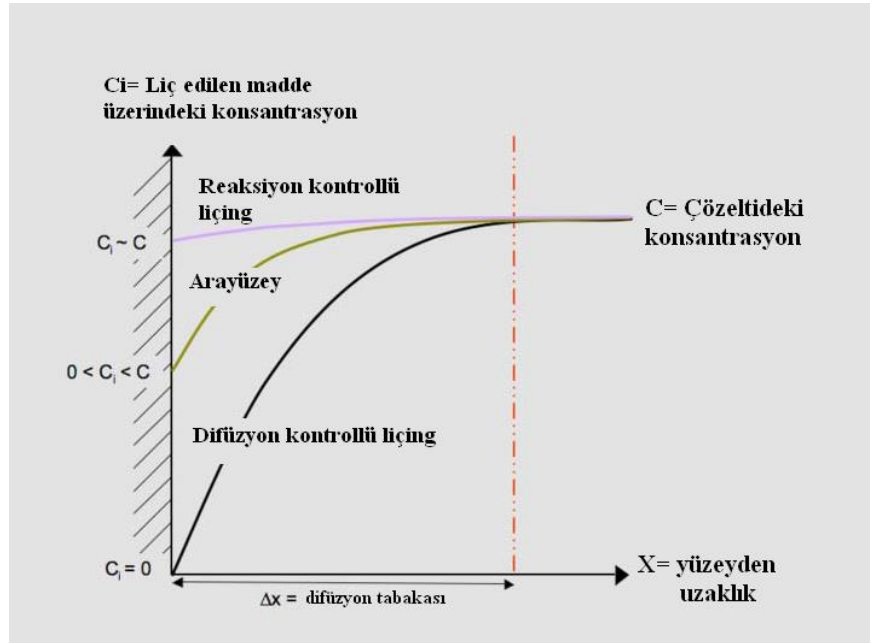
J = Birim zamanda yüzey içerisine difüze olan madde miktarı

A = Reaksiyona giren taneciğin yüzey alanı

D = Difüzyon katsayısı (birim yüzey/birim zaman)

dC/dx = konsantrasyon değişimidir.

Liçing hızı; liçing yüzey alanına, difüzyon katsayısına ve konsantrasyon değişimi olan dC/dx 'e bağlıdır. Ayrıca konsantrasyon değişimi de difüzyon tabakasının kalınlığına bağlıdır. Liçing işlemine tutulan katının yüzeyindeki reaktan konsantrasyonunun değişim grafiği Şekil 2.2'de verilmiştir.



Şekil 2.2. Liç edilen maddenin yüzeyindeki konsantrasyon miktarı

Liçing reaksiyonunda en yavaş basamak hızı kontrol eden basamaktır. Hız kontrol prosesine bağlı olarak 3 farklı tipte reaksiyon meydana gelebilir.

2.1.1 Reaksiyon kontrollü liçing

Yüzeydeki kimyasal reaksiyon hızı difüzyon hızından daha yavaştır:

$$C_i \sim C$$

Hız kontrol basamağı kimyasal reaksiyon kontrollü olduğunda, aktivasyon enerjisi genellikle 40-100 kJ/mol civarındadır.

2.1.2. Difüzyon kontrollü liçing

Kimyasal reaksiyon hızı ara yüzeyde meydana gelen difüzyon hızından daha büyüktür.

$$C_i = 0$$

Difüzyon kontrollü liçingde aktivasyon enerjisi genellikle 21 kJ/mol ya da daha düşüktür.

2.1.3. Ara yüzey kontrollü liçing

Yüzeydeki kimyasal reaksiyon hızı ile difüzyon hızı yaklaşık olarak aynıdır.

$$0 \sim C_i \sim C$$

Ara yüzey kontrollü liçingde aktivasyon enerjisi 21-40 kJ/mol civarındadır.

2.1.4. Reaksiyon kontrollü liçing için eşitlikler

Kimyasal reaksiyon kontrollü liçingde, liç işlemine tabi tutulan maddenin ve reaktanın arasındaki reaksiyon hızı difüzyon hızından daha yavaştır. Reaktanın katı yüzeyindeki konsantrasyonu bulk çözeltildeki konsantrasyonu ile yaklaşık olarak aynıdır.

Heterojen reaksiyonda reaksiyon hızı, aşağıdaki formülle açıklanır.

$$-\frac{dW}{dt} = k.A.C \quad (2.2)$$

W = Liç partikülünün t zamanındaki ağırlığı

k = Hız sabiti

A = Partikülün yüzey alanı

C = reaktan konsantrasyonu

Liç işlemine tabi olacak katının geometrisine bağlı olarak kinetik eşitlikler türetilebilir.

Örneğin:

Düz yüzey: Yüzey, liçing işlemi sırasında sabittir.

$$-\int_{W_o}^W dW = k.A.C \int_{t_o}^t dt .$$

$$W_o - W = k.A.C.t \quad (2.3)$$

Bu eşitliklerin dışında reaksiyon hız sabiti, (W_o-W) ile t arasında çizilecek grafik ile bulunabilir.

Küre: Yüzey alanı zamanla azalır.

Eşitlik 6, Eşitlik 4'e eklendiğinde

$$A = 4\pi r^2 \quad (2.4)$$

$$W = \frac{4}{3} \cdot \pi r^3 \cdot \rho \quad (2.5)$$

$$r = \left(\frac{3.W}{4.\pi\rho} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (2.6)$$

Eşitlik 2.7, Eşitlik 2.5'de yerine yazıldığında,

$$A = 4.\pi \left(\frac{3.W}{4.\pi\rho} \right)^{\frac{1}{3}} W^{\frac{2}{3}} \quad (2.7)$$

Eşitlik 2.8, Eşitlik 2.2'de yerine yazılırsa

$$-\frac{dW}{dt} = k.4.\pi \left(\frac{3.W}{4.\pi\rho} \right)^{\frac{1}{3}} W^{\frac{2}{3}}.C$$

$$-\frac{dW}{dt} = k'.W^{\frac{2}{3}}$$

$$-\int_{w_o}^w \frac{dW}{W^{\frac{3}{2}}} = k' \cdot \int_{t_o}^t dt$$

$$3 \cdot \left(W_o^{\frac{1}{3}} - W^{\frac{1}{3}} \right) = k' \cdot t \quad (2.8)$$

Bu eşitlik dışında reaksiyon hız sabiti $W_o^{1/3} - W^{1/3}$ ün t'ye karşı grafiği çizildiğinde eğimden belirlenebilir.

Yukarıdaki eşitlik reaksiyon kontrollü liçing prosesine aittir. Burada başlangıç ağırlığı ile belli bir t süresi sonundaki ağırlığı ölçülerek liçing ilerlemesinin değerini bulmada kullanılabilir. Bu işlem, liçing prosesini ifadede etmek için yüzde liçinge göre daha yaygın bir yöntemdir.

Liç olmuş fraksiyonun kinetik eşitliği, α

Liç olmuş fraksiyon α aşağıdaki gibi tanımlanır.

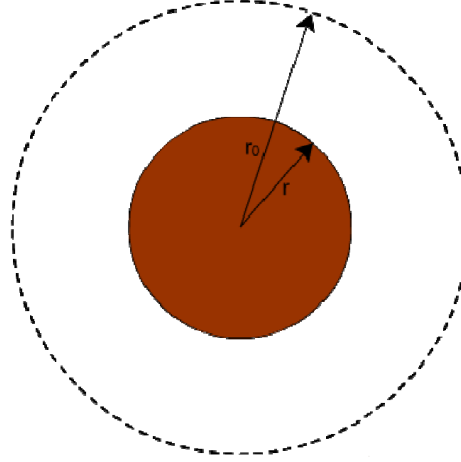
$$\alpha = \frac{W_o - W}{W_o} \quad (2.9)$$

Küresel tanecik için liç olmuş fraksiyonu:

$$\alpha = 1 - \frac{r^3}{r_o^3} \quad (2.10)$$

$$r = r_o \cdot (1 - \alpha)^{\frac{1}{3}} \quad (2.11)$$

Küresel taneciğin kimyasal reaksiyon kontrollü liçingi çoğunlukla Şekil 4.3'te de görüldüğü gibi büzülen tanecik olarak tarif edilmektedir.



Şekil 2.3. Büzülen tanecik modeline göre liçing şeması

$$-\frac{dW}{dt} = k.A.C \quad (2.2)$$

Heterojen reaksiyon hızının liçing hızında genel eşitlik yukarıdaki gibidir.

Alan (A) ve ağırlık (W) için eşitlikler küre için ayrı ayrı;

$$A = 4.\pi r^2 \quad (2.4)$$

$$W = 4.\pi r^3 .\rho \quad (2.5)$$

$$W = \frac{4}{3} .\pi r^3 .\rho \quad (2.12)$$

Eşitlik 2.5' in diferansiyeli alındığında;

$$-\frac{dW}{dt} = -4.\pi.r^2.\rho.\frac{dr}{dt}$$

2.4 ve 2.12 Eşitlikleri 2.2'ye eklendiğinde aşağıdaki eşitliği elde ederiz.

$$4.\pi.r^2.\rho.\frac{dr}{dt} = 4.\pi.r^2.k.C \quad (2.13)$$

$$-\int_{r_0}^r dr = \frac{k.C}{\rho} \int_0^t dt$$

$$r_0 - r = \frac{k.C}{\rho} .t$$

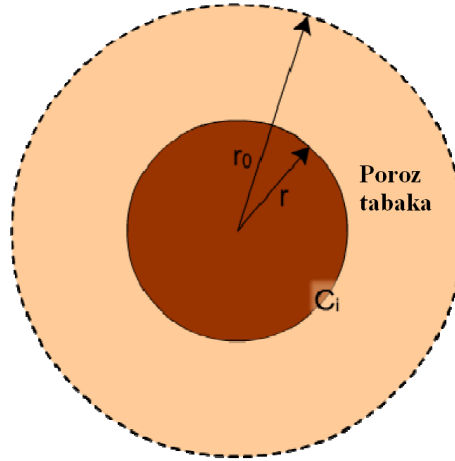
2.11'e eklenmesiyle

$$1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{3}} = \left(\frac{k.C.t}{r_0.\rho} \right) \quad (2.14)$$

2.14 Eşitliği büzülen tanecik modeline göre kimyasal reaksiyon kontrollü liçingdir. Eşitliklerinden de anlaşıldığı gibi liçing hızı, tanecik çapı ile ters orantılıdır. Liç çözeltisinin konsantrasyonunun sabit tutulması ve yoğunluğunun da bilinmesi şartıyla hız sabiti zamana karşı diyagramda solda çizilmesi ile belirlenebilir. Doğal olarak benzer eşitlik yüzeyler için geometrileri matematiksel olarak hesaplanan kürelerden ayrı olarak hesaplanabilir.

2.1.5. Difüzyon kontrollü liçing için eşitlikler

Kimyasal reaksiyon hızının difüzyondan hızından daha büyük olduğu durumlarda liçing işleminin difüzyonla kontrollü olduğu söylenebilir. Liçing prosesi sırasında, liç edilen partikül yüzeyi üzerinde poroz bir ürün tabakası oluştuğu zaman bu liçing mekanizması difüzyon kontrollüdür. Küresel bir partikülün difüzyon kontrollü liçing mekanizması büzülen nüve modeli adını alır. Bu genellikle sülfiterin liçinginde görülen bir olaydır. Bu sistematik olarak Şekil 2.4'te gösterilmektedir.



Şekil 2.4. Büzülen taneciğin liçing modeli.

Yüzeyde reaktan konsantrasyonu C_i

Küre için Fick kanunu aşağıdaki şekilde formülize edilebilir.

$$J = -A.D.\frac{dC}{dr} = -4.\pi.r^2.D.\frac{dC}{dr} \quad (2.15)$$

J birim zaman başına ürün tabakasından geçen moleküllerin sayısıdır.

$$-\int_{c_i}^c dC = -\frac{J}{4.\pi.D_r} \int_r^{r_o} \frac{dr}{r^2}$$

Difüzyon kontrollü liçing açıklamasında yüzeyde reaktan konsantrasyonu $C_i = 0$.

$$C - C_i = -\left(\frac{J}{4.\pi.D}\right) \cdot \left(\frac{r_o - r}{r_o \cdot r}\right)$$

$$J = -4.\pi.D \cdot \left(\frac{r_o \cdot r}{r_o - r}\right) \cdot C \quad (2.16)$$

Küre için liç olmuş fraksiyon yukarıdadır.

$$\alpha = 1 - \frac{r^3}{r_o^3} \quad (2.10)$$

$$r = r_o \cdot (1 - \alpha)^{\frac{1}{3}} \quad (2.17)$$

büzülen nüvede reaksiyona girmemiş maddenin mol sayısı = N

$$N = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3 \frac{\rho}{\mu} \quad (2.18)$$

ρ yoğunluk ve M moleküler ağırlığıdır.

Eşitlik 2.18'in diferansiyelinin alınmasıyla;

$$\frac{dN}{dT} = \frac{dN}{dr} \cdot \frac{dr}{dt} = \frac{4 \cdot \pi \cdot \rho \cdot r^2}{M} \cdot \frac{dr}{dt} \quad (2.19)$$

Yüze difüze olan maddenin mol sayısı reaksiyona giren maddenin mol sayısı ile orantılıdır.

$$J = \beta \cdot \frac{dN}{dt} \quad (2.20)$$

β stokiyometrik faktör,

2.16 ve 2.19'un 2.20'ye eklenmesiyle

$$-4 \cdot \pi \cdot D \cdot \left(\frac{r_o \cdot r}{r_o - r} \right) \cdot C = \beta \cdot \left(\frac{4 \cdot \pi \cdot \rho \cdot r^2}{M} \right) \frac{dr}{dt}$$

$$-\frac{M \cdot D \cdot C}{\beta \cdot \rho} \cdot dt = \left(r - \frac{r^2}{r_o} \right) \cdot dr$$

$$-\frac{M \cdot D \cdot C}{\beta \cdot \rho} \cdot \int_0^t dt = \int_{r_0}^r \left(r - \frac{r^2}{r_o} \right) \cdot dr$$

$$-\frac{M \cdot D \cdot C}{\beta \cdot \rho} \cdot t = \frac{r^2}{2} - \frac{r_0^2}{6} - \frac{r^3}{3r_0} \quad (2.21)$$

2.17'nin 2.22'ye eklenmesiyle

$$-\frac{M \cdot D \cdot C}{\beta \cdot \rho} \cdot t = \frac{1}{2} \cdot r_o^2 \cdot (1 - \alpha)^{\frac{2}{3}} - \frac{1}{6} \cdot r_o^2 \cdot (1 - \alpha)$$

Birkaç işlemden sonra, aşağıdaki eşitlik elde edilir.

$$1 - \frac{2}{3} \cdot \alpha - (1 - \alpha)^{\frac{2}{3}} \cdot \frac{2.M.D.C}{\beta \cdot \rho \cdot r_o^2} \quad (2.22)$$

2.22 nolu eşitlik büzülen çekirdek modeline göre difüzyon kontrollü liçingi açıklamaktadır. Bu eşitlikte de belli olduğu gibi liçing hızı partikülün yarıçapının karesiyle doğru orantılıdır.

Konsantrasyonun C'nin sabit olduğu varsayılarak difüzyon katsayısı (D) dışında her şey sabittir. Difüzyon katsayısı, diyagramın y ekseninde olmak üzere zamana karşı çizilen diyagramın eğiminden belirlenebilir.

2.2. Liçing Kinetiğini Etkileyen Faktörler

Sırasıyla 14 ve 22'de verilen eşitlikler kimyasal reaksiyonla ve difüzyon kontrollü liçingde kullanılırlar ve operasyonların işlem maliyetini belirler. Liçing operasyon işlemlerinin maliyeti, tane boyutunun azaltılması, liçing sıcaklığı, reaksiyon ya da difüzyonla kontrollü olmasına bağlı olarak bu parametrelerin değişimi ile etkilenir.

2.2.1. Tane boyutu

Yukarıda belirtildiği gibi, reaksiyon kinetiğinde genel olarak daha küçük partikül boyutu liçing kinetik verimini artırır.

Kimyasal reaksiyonla kontrollüde $1/r$ ile orantılıdır.

Difüzyonla kontrollü liçingde $1/r^2$ ile orantılıdır.

2.2.2. Sıcaklık

Sıcaklık liçing kinetiğinde oldukça önemli bir faktördür ve genellikle yüksek sıcaklık ürünleri liçing kinetik verimini artırır.

Kimyasal kontrollü liçingde, reaksiyon hız sabiti Arhenius eşitliğinde verildiği gibi sıcaklık arttığı zaman reaksiyon hız sabiti üssel olarak artar.

$$k = A.e^{-\frac{E}{RT}} \quad (2.23)$$

Difüzyonla kontrollü liçingde difüzyon sabiti, Stokes Einstein eşitliğinde görüldüğü gibi göre yükselen sıcaklıkla lineer olarak artar.

$$D = \frac{RT}{6.\pi.r.\eta.N} \quad (2.24)$$

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

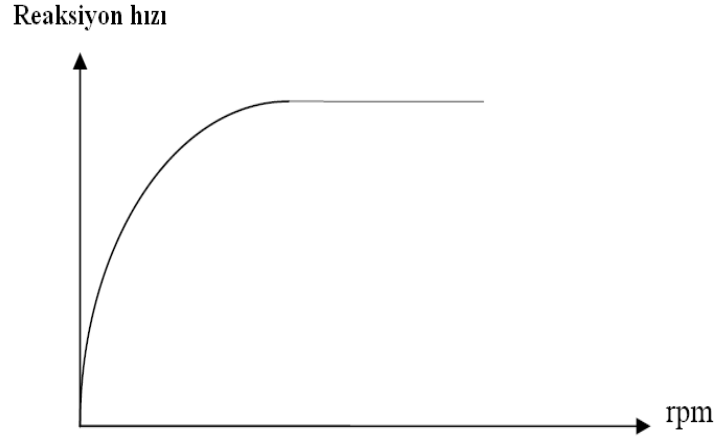
η ortamın viskozitesi ve N avagadro sayısıdır.

2.2.3. Karıştırma hızı

Karıştırma hızının artması difüzyon tabakasının kalınlığını inceltir ve aşağıdaki iki liçing mekanizmasının oluşmasına yol açar.

Kimyasal kontrollü liçingde etkili değildir ya da kısmen etkilidir. Kimyasal reaksiyon hızı difüzyon tabakası içindeki difüzyon hızından daha yavaş olduğu için kimyasal kontrollü liçing karıştırma hızından etkilenmez ya da sınırlı ölçüde etkilenir.

Difüzyonla kontrollü liçingde liç hızı, difüzyon tabakası incelendiği için karıştırma hızının artmasıyla artar. Difüzyon tabakası tam olarak ortadan kalkmaz. Liçing hızının karıştırma hızı ile olan değişim ilişkisi Şekil 2.5’de verilmiştir.



Şekil 2.5. Difüzyonla kontrollü liçing karıştırma hızının fonksiyonudur.

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

$$\Delta X = L \cdot N_{Re}^{-0.9} \cdot N_{Sc}^{-\frac{1}{3}} \quad (2.25)$$

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

$$N_{Re} = \frac{\rho \cdot N (2r^2)}{\mu} \quad (2.26)$$

μ burada dinamik viskozite, ρ yoğunluk, N karıştırıcının rotasyon hızı ve r karıştırıcının yarıçapıdır.

$$N_{Sc} = \frac{\mu}{\rho \cdot D} \quad (2.27)$$

Schmit sayısındaki D ise difüzyon sabiti

2.2.4. Reaktan konsantrasyonu

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

2.3. Deney Tasarımı ve Taguchi Metodu

Deney tasarımı 1920'lerde, İngiliz istatistikçi Sir Ronald Fisher tarafından, tarım alanında araştırmalar yaparken bulunmuş ve geliştirilmiş olup deney verilerinin analizi için bugün klasik sayılan "varyans analizi" (ANOVA) yöntemini de geliştirmiştir. Yöntem, kısa bir süre içerisinde, Amerika'da tarım sektöründe üretimin geliştirilmesi için yoğun olarak uygulanmıştır. Deney tasarımı daha sonra kimya ve ilaç sektöründe de uygulanmış olmasına rağmen, imalat sektöründeki uygulamaları 1970'lere kadar son derece kısıtlı kalmıştır. Amerika'da imalat sektörü, 1980'lerin başında, deney tasarımı Japon kalitesini araştırırken yeniden keşfetmiştir. Deney tasarımı o tarihlerde Japonya'da profesör Genichi Taguchi'nin önderliğinde yoğun ve etkili olarak uygulanmaktaydı. Taguchi deney tasarımının üretimde uygulanmasında yenilikler yapmış ve başarılı uygulamalarla yöntemin imalat sektöründe kabul görmesini sağlamıştır (Şirvancı 1997).

Deneysel tasarım yöntemlerinin amacı, incelenen sistemdeki değişimlerin nedenini araştırmak ve değişimleri ortadan kaldırmaya veya değişimlere karşı sistemi güçlendirmeye yönelik çalışmalar yapmaktır. Değişkenliğin kontrol altında

tutulmasıyla, kalitenin yükseltilmesi ve maliyetin düşürülmesi sağlanabilir. Düşük maliyetle yüksek kaliteye ulaşma yolunda, yönlendirilmiş deney tekniklerinin yaygın olarak kullanılabilirliğinin ortaya çıkması, birçok araştırmacıyı bu alana yöneltmiş ve aşağıda sıralanan bazı yöntemler geliştirilmiştir (Alsaran 2001).

2.3.1. Taguchi yöntemi

Maliyetleri en düşük seviyede tutmak için en az deney yapma prensibine dayanan yöntemlerden biriside Japon bilim adamı Genichi Taguchi'nin geliştirmiş olduğu "Taguchi Yöntemi" dir. Bu yöntemin diğer istatistiksel deney tasarım yöntemlerinden farkı; bir deneyi etkileyen parametreleri, kontrol edilebilen ve kontrol edilemeyen olmak üzere iki grupta incelenmesi ve çok sayıda parametreyi ikiden fazla seviyede incelemeye imkân sağlamasıdır. Genellikle ürün veya prosesin her birinin performans karakteristiği nominal değer veya hedef değere sahip olmalıdır. Amaç, bu hedef değer etrafındaki değişebilirliği azaltmaktır. Deneysel çalışma sonunda belirlenecek optimum çalışma şartları, farklı çalışma ortamları veya farklı zamanlarda her zaman aynı veya birbirine çok yakın performans değerini verebilmelidir. Bunun için kullanılacak optimizasyon kriteri, performans değeri etrafındaki değişkenliğin minimum düzeyde tutulmasını kontrol edebilmelidir. Taguchi'ye göre böyle bir optimizasyon kriteri performans istatistiğidir. Parametrelerin optimum seviyelerinin tespit edilmesinde aşağıdaki performans istatistiği formülleri kullanılmaktadır.

Daha büyük daha iyi için;

$$SN_L = -10 \text{Log} \left(\frac{1}{n} \sum_{n=1}^n \frac{1}{y^2} \right) \quad (2.28)$$

Daha küçük daha iyi için;

$$SN_L = -10 \log \left(\frac{1}{n} \sum_{n=1}^n y^2 \right) \quad (2.29)$$

Burada n: tekrar edilen deney sayısı, y: B₂O₃ çözünme kesridir. Bir proseste, amaç maksimum değere ulaşmak ise, SN_L'yi maksimum yapan parametre seviyeleri optimumdur. Eğer amaç minimuma ulaşmaksa SN_s'yi maksimum yapan parametre seviyeleri optimumdur.

Taguchi yönteminde belirlenen optimum çalışma şartlarına karşılık gelen performans değeri, $Y_{it} = \mu + X_i + e_i$ eşitliği yardımı ile tahmin edilebilir. Burada Y_{it}: i. deneyin tahmin edilen performans değeri, μ : performans değerinin genel ortalaması, X_i: i. deneyde kullanılan parametre seviyelerinin toplam etkinlik boyutu, e_i: deneysel hatadır. Deney sonuçları yüzde olarak verilmişse Y_{it} değeri hesaplanmadan önce yüzde değerleri $\Omega_i = -10 \cdot \log(y_i / (1 - y_i))$ formülü yardımı ile debisel değerine çevrilir. Bu formülde Ω (db): debisel değer, y_i: i. deneyin çözünme kesridir

2.3.2. Taguchi deney tasarımı

Performans değerini etkileyen faktörlerin tüm kombinasyonlarının incelendiği tam faktöriyel tasarım stratejisinde tüm faktörler aynı anda değiştirilmektedir. Her defasında bir faktör değiştirilerek deney yapma stratejisine göre her yönü ile daha avantajlı olan tam faktöriyel tasarımın tek ve en önemli dezavantajı faktör veya seviye arttıkça yapılması gereken deney sayısının aşırı derecede artmasıdır (Çelik 1996).

Deneyleerin yapılabilirliğini sağlamak için kesirli faktöriyel tasarım alternatif olarak kullanılabilir. Kesirli faktöriyel tasarımdaki amaç, ikili veya daha yüksek dereceli etkileşimleri ihmal ederek, deneyleri daha ucuza mal etmektir.

Klasik istatistiksel tasarımların amacı, performans değerini hedeflenen değere getirmek olup, hedef civarındaki değişkenlikle ilgilenilmez. Oysa kitle üretiminde karşılaşılan en önemli problem performans değerindeki değişkenliktir.

Klasik istatistiksel tasarımda kontrol edilemeyen faktörler deneylerde incelenmediği için deneyler üzerinde bazı sınırlamalar getirmektedir. Deneysel malzemedeki heterojenliğin etkisini ortadan kaldırmak için rastgeleleştirme kullanılmaktadır. Böyle bir hareket tarzı ile kontrol edilemeyen faktörlerdeki beklenmeyen değişkenlerin (ortam sıcaklığı, nemi, basıncı, vb.) olumsuz etkileri azaltılabilir. Ancak, bütün kontrol edilmeyen faktörlerin performans değeri üzerindeki etkileri sabit olmadığı için kısmi başarı elde edilse de, tam sağlıklı sonuç elde edilememektedir. Klasik deney tasarım yöntemlerinin eleştirilen diğer bir yönü de istatistiksel kurallara son derece bağlı olmasıdır. Sözelimi, deneyler sonunda bir faktörün modele alınıp alınmayacağı f testi ile belirlenir. Ayrıca deneylerde çok sayıda bileşik etkinin incelenmesi ve böylece performans değerinin elde edilmesinde faktörlerin toplanabilirliğinin bozulması nedeniyle laboratuvar ortamında belirlenen değerler, gerçek üretim şartlarında elde edilemeyebilir (Çelik 1996).

Taguchi, kaliteyi sağlamak için yapılan faaliyetleri iki bölüme ayırmaktadır.

1. Off-Line Kalite Kontrol: Off-Line kalite kontrol pazar araştırması ile ürün ve üretim prosesinin geliştirilmesi sırasında gerçekleştirilen kalite faaliyetlerini içermektedir. Bu faaliyetler ürüne doğrudan müdahaleler yerine, üretimin başlamasından önce gerçekleştirilen tasarım çalışmalarıdır.
2. On-Line Kalite Kontrol: On-Line kalite kontrol ürünün imalatı sırasında ve imalat sonrası kalite faaliyetlerini kapsar. İstatistiksel proses kontrolü ve çeşitli muayeneler, on-line kalite faaliyetlerindedir.

Deney tasarımı, Taguchi'nin kalite sisteminde, off-line kalite kontrol içinde yer almaktadır. Taguchi, off-line kalite kontrolü, Ürün tasarımı ve proses tasarımı açısından ikiye ayırıyor. Kalite sağlama aşaması olarak, hem ürün tasarımı için hem de proses

tasarımı için, üç kalite aşaması; Sistem tasarımı, Parametre tasarımı, Tolerans tasarımı, olarak tanımlanabilir.

Taguchi'ye göre, ürünün kalitesini iyileştirmede en belirleyici çalışmaların yapılabileceği aşama, hem ürün hem de proses tasarımı için, parametre tasarımı aşamasıdır. Ürün parametre tasarımı, ürün parametrelerinin, malzeme (çelik, lastik, plastik, kağıt vb.) formülasyon değerleri, çeşitli boyutlar, yüzey özellikleri gibi, optimal değerlerin belirlenmesi anlamına gelmektedir. Parametre tasarımında amaç, üründe ortaya çıkabilecek farklılığı (varyasyonu) asgariye indirerek, ürünün hem imalat hem hayat boyu maliyetini azaltmaktır.

Proses parametre tasarımı, kontrol edilebilen imalat proses parametreleri için optimal düzey ve ayarların belirlenmesi anlamında kullanılmaktadır. Her iki parametre tasarımında da amaç, üründe ve proseste, varyasyon yaratan ve kontrol edilemeyen faktörlere karşı, kontrol edilebilen faktörlerin (parametrelerin) değerlerini optimal seçerek, ürün ve proseste varyasyonu minimuma indirmektir (Şirvancı 1997).

Taguchi yönteminin diğer istatistik yöntemlerinden farkı; bir deneyi etkileyen parametreleri, kontrol edilebilen ve kontrol edilemeyen olmak üzere iki grupta incelemesi ve çok sayıda parametreyi ikiden fazla seviyede incelemeye imkân sağlamasıdır. Ayrıca performans değerinin ortalamasını hedeflenen düzeye getirirken, hedef civarındaki değişkenliği minimum yapmasıdır. Bir başka farkı da laboratuvar ortamında elde edilen sonuçların gerçek üretim ortamında da elde edilebilmesidir (Küçük 2003).

Taguchi metodu ile yapılmış bazı optimizasyon çalışmaları aşağıda özetlenmiştir.

Çopur *et al.* (1997), Stibnit cevherinin HCl çözeltilerinde çözünürlüğü için optimum şartları belirlemek için Taguchi yöntemini kullanmışlar ve optimum şartları, reaksiyon sıcaklığı 70°C, katı-sıvı oranı 0,125 g/mL, asit konsantrasyonu %37, ortalama partikül

boyutu 0,1061, karıştırma hızı 700 devir/dk ve reaksiyon süresi 60 dk. olarak tespit etmişleridir. Optimum şartlar için çözünürlük yaklaşık olarak %99 elde edilmiştir.

Yartaşı *et al.* (1999), NH₃ çözeltilerinde oksitli bakır cevherlerinin liçingi ile ilgili Taguchi metodunu kullanmış ve optimizasyon çalışmaları sonucunda Sıcaklık 55°C, katı-sıvı oranı 0,1 g/ml, amonyak konsantrasyonu 6 M, reaksiyon süresi 90 dk ve tane boyutu 300 µm olarak optimum şartları belirlemişlerdir. Bu şartlarda çözünme verimi % 90' dır.

Dönmez *et al.* (1999), sulu ortamda klor gazı ile bakırı giderilmiş anod çamurundaki, altının klorlanması optimizasyonu çalışmasını yapmışlardır. Seçilen parametrelerin ışığı altında optimum şartlar, reaksiyon sıcaklığı 60 °C, reaksiyon süresi 4500 s, karıştırma hızı 600devir/dakika ve katı-sıvı oranı 0,1g/mL olarak elde edilmiştir bu şartlar altında altının kazanılmasında %99 verime ulaşmışlardır.

Beşe *et al.* (2003) tarafından yapılan çalışmada konverter cürufundaki bakırın sulu ortamda klor gazı ile çözündürülmesinin optimum şartları Taguchi yöntemi kullanılarak elde edilmiştir. Parametre olarak, klor gazının akış debisi 180-220- mL/dk., katı-sıvı oranı0,1-0,166 g/mL, karıştırma hızı 350-750 rpm ve reaksiyon süresi 90-210 dk. olarak seçilmiştir. Yapılan deneyler sonucunda optimum şartlar; klor gazı debisi 220 mL/dk, katı-sıvı oranı 0,1 g/mL, karıştırma hızı 550 rpm, reaksiyon süresi 90 dk. olarak bulunmuştur. Bu çalışmada, bakı için %98,35, demir için %8,97 ve çinkıo için %25,17 verim elde edilmiştir.

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

Küçük (2006), üleğin NH_4Cl çözeltilerinde çözünmesinin optimum şartlarını incelemiştir. Sıcaklık, katı-sıvı oranı, konsantrasyon, süre, tane boyutu parametre olarak seçilmiş ve optimum şartlar sıcaklık 87°C , katı-sıvı oranı g/mL, konsantrasyon 4 M, tane boyutu (-300+212) Mm, süre 18 dk olarak tespit etmiştir. Çözünme verimi 98,3 olarak elde edilmiştir.

2.4. Kristalizasyon Mekanizması

2.4.1. Kristalin Tanımı

Bir bileşiği oluşturan (+) ve (-) elektrik yüklü taneciklerin uzayda üç boyutlu bir şekilde ve maddenin yapısına bağlı olarak dizilmelerinin meydana getirdiği katı faza kristal adı verilmektedir. Kristallerin büyüklüğü ve şekli, kristallenme ortamına ve kristallenme süresine bağlı olarak değişir. Kristallenme iki kademede meydana gelir. Bunlar kristal çekirdeğinin oluşumu ve oluşan çekirdeğin büyümesidir.

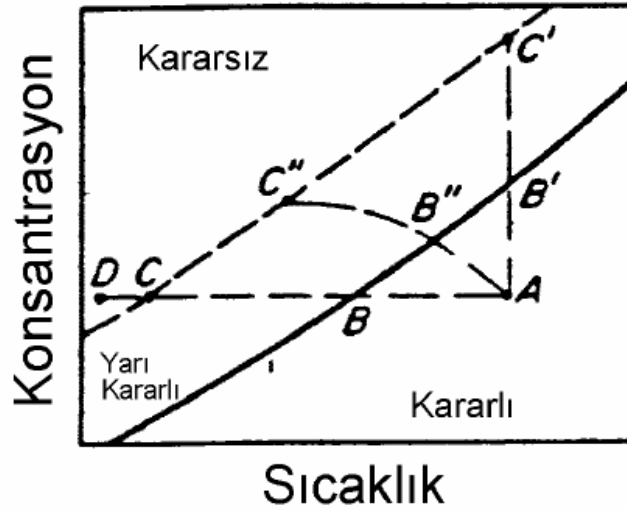
2.4.2. Doygun Çözelti-Çözünürlük-Aşırı Doygunluk

Belli bir sıcaklıkta katı faz ile termodinamik dengede olan çözeltilere doymuş çözelti denir. Çoğunlukla denge doymuşluğundan daha fazla katının çözünebildiği çözeltiler hazırlamak mümkündür. Bu tür çözeltiler aşırı doymuş çözelti olarak adlandırılır.

Bütün kristalizasyon işlemleri için aşırı doymuşluk durumu önemli bir gerekliliktir. Kendi kendine çekirdeklenmenin gerçekleştiği veya gerçekleşmediği aşırı doymuş çözeltileri sınıflandırmak amacıyla Ostwald, kararsız (labile) ve yarı kararlı (metastable) terimlerini kullanmıştır. Aşırı doymuşluk ve kendi kendine kristalizasyon arasındaki ilişki grafiksel olarak Şekil 3.1'de gösterilmiştir. Alttaki devamlı çizgi çözünürlük eğrisidir. Üstteki kırık süper çözünürlük eğrisi ise, kontrolsüz, kendi kendine kristalizasyonun gerçekleştiği sıcaklıkları ve konsantrasyonları göstermektedir.

Süper çözünürlük eğrisi iyi tanımlanmamış olmakla birlikte, süper çözünürlük bölgesi içinde yarı kararlı bölge bulunduğu ile ilgili hiçbir şüphe bulunmamaktadır. Böylelikle diyagram üç bölgeye ayrılmaktadır.

- Kristalizasyonun imkânsız olduğu kararlı (doymamış) bölge.
- Çözünürlük ve süper çözünürlük eğrileri arasındaki kendi kendine kristalizasyonun mümkün olmadığı, yarı kararlı (aşırı doymuluk) bölge.
- Kendi kendine kristalizasyonun mümkün olduğu, ama kaçınılmaz olmadığı kararsız veya aşırı doymuluk bölgesi.



Şekil 3.1. Çözünürlük–Süper Çözünürlük Grafiği

Eğer Şekil 3.1’de A noktası ile temsil edilen bir çözelti, herhangi bir çözücü kaybı olmaksızın soğutulursa, C noktası ile temsil edilen şartlar gerçekleşmedikçe kristalizasyon meydana gelemez. Bu noktada, kristalizasyon kendi kendine olabilir ya da tohumlama, karıştırma veya mekanik şok ile gerçekleştirilebilir. Özellikle sodyumtiyosülfat gibi çözünürlüğü yüksek olan maddeler için, kristalizasyon başlamadan önce D noktasına kadar soğutmak önemli olabilir.

Kararsızlık (labile) bölgesine girdikten sonra kristalizasyon eğiliminin artıyor olmasına karşın, aşırı doymuş çözelti viskozsa kristallenme engellenebilir. Aşırı doymunluk, çözeltilde bir kısım çözücüü buharlaştırarak da elde edilebilir. AB'C' çizgisi sabit sıcaklıkta gerçekleşen böyle bir işlemi temsil etmektedir. Buharlaşmanın gerçekleştiği yüzey çözeltilsinin hacminden daha yüksek derecede aşırı doymun hale geldiğinden, süper çözünlülük eğrisinin ötesinde kararsızlık (labile) bölgesine nüfuz etme nadiren de olsa gerçekleşmektedir. Çoğunlukla C noktasındaki şartlara erişmeden, yüzeyde oluşan kristaller çözeltilye düşmekte ve çözeltilyi beslemektedir. Pratikte, soğutma ve buharlaştırma birlikte kullanılmakta ve bu tür bir işlem AB"C" çizgisiyle tanımlanmaktadır.

Aşırı doymunluk veya aşırı soğutma sistemleri birkaç değişik şekilde ifade edilebilir ve konsantrasyonun temel birimleri açıkça tarif edilmediği takdirde karışıklığa sebep olabilir. Genel tanımlar arasında, konsantrasyon sürücü kuvveti Δc , aşırı doymunluk oranı S, mutlak veya bağıl aşırı doymunluk olarak anılan miktar σ , veya yüzde aşırı doymunluk 100σ olarak tanımlanır. Bu değerler şöyle ifade edilir.

$$\Delta c = c - c^* \quad (1)$$

$$S = c / c^* \quad (2)$$

$$\sigma = \Delta c / c^* = S - 1 \quad (3)$$

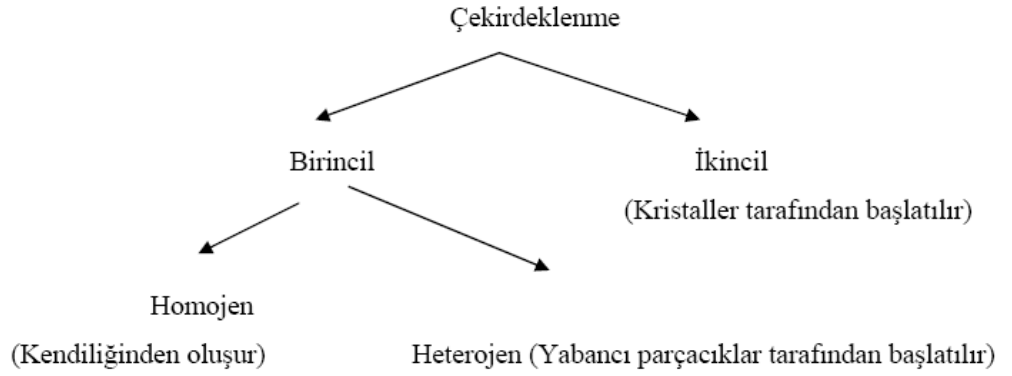
c: çözelti konsantrasyonu,

c*: belirlenen sıcaklıkta denge doymunluğudur.

2.4.3. Çekirdeklenme

Aşırı doymun bir çözelti içinde kristal çekirdeklerinin oluşması olayına çekirdeklenme denir. Aşırı doymunluk ya da aşırı soğuma tek başlarına bir sistemin kristalize olabilmesi için yeterli değildir. Kristal oluşumundan önce çözeltilde katı parçacıkların, embriyonun, çekirdek ya da tohumların var olması gerekir. Çekirdeklenme kendiliğinden ya da yapay yollarla gerçekleşebilir. Bir sistemin kendiliğinden ya da dış etkenlerden dolayı çekirdekli yapıya sahip olup, olmadığına karar vermek her zaman için mümkün değildir.

Aşırı soğutulmuş bir sıvıdaki boşluk oluşumu (kavitasyon) çekirdeklenmeye yol açar. Çekirdeklenme, boşluğun genişlemesinden çok dağılması sonucu meydana gelir. Çok yüksek basınçlar (~105-bar), boşluktaki çökmeyle oluşur. Basınçtaki değişim, sıvının kristalizasyon sıcaklığını düşürerek, çekirdeklenmeyle sonuçlanır. Diğer yandan çekirdekler, aşırı doymun sistemdeki kristallerin çevresinde oluşur. Buna da ikincil çekirdeklenme diyebiliriz. Şekil 3.2’de çekirdeklenme çeşitleri basit bir şema halinde verilmiştir.



Şekil 3.2. Çekirdeklenme çeşitleri

2.4.4. Kristal çekirdekçiklerinin oluşumu

Hem çözenin ve hem de çözünenin molekülleri, çözelti içerisinde sürekli hareket ederler. Moleküllerin bu hareketi esnasında çözünen moleküller bir grup olarak bir araya gelir veya uzaklaşırlar. Çözelti aşırı doymunluğa ulaştıkça bu moleküllerin karşılaşma ve bir arada uzun süre bulunma ihtimalleri artar. Bu andan itibaren çözünürlükleri diğer gruplara göre azalır ve çekirdek oluşumu başlar ve çevresindeki çözünen molekülleri absoplayarak büyümeye devam eder.

2.4.5. Birincil çekirdeklenme

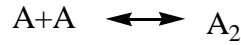
Çekirdeklenmede “birincil” terimi kristal madde içermeyen sistemlere verilen addır.

2.4.5.a. Homojen çekirdeklenme

Aşırı doymuş çözeltilerde çekirdek oluşumunun kendi kendine yani moleküllerin bir araya gelmesi ile oluşan çekirdeklenme biçimidir.

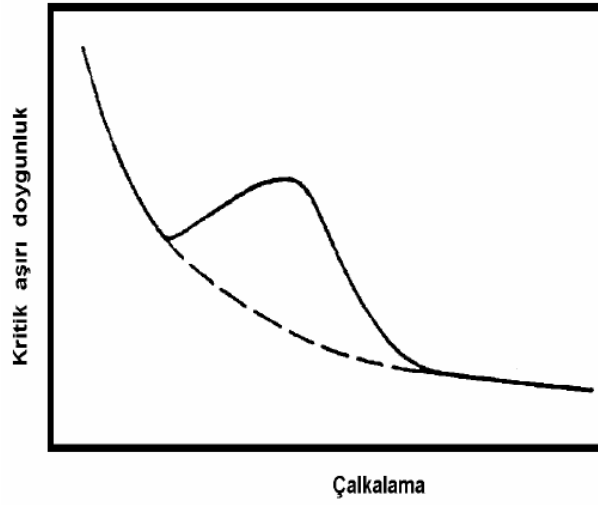
Kararlı bir kristal çekirdeğin içindeki molekül sayısı 10^3 'den başlayıp birkaç bine kadar çıkabilir.

Aşağıda biyomoleküler ilaveyle molekül sayısının çoğaldığını görmekteyiz.



Moleküllerin kritik kümeye eklenmesi çekirdeklenmeyle sonuçlanır ve bunu takibinde çekirdekler oluşur. Benzer olarak bir çözelti içindeki iyon ya da moleküller kısa ömürlü moleküller oluşturmak için etkileşimde bulunurlar. İlk başta kısa zincirler ya da düz tek tabakalar meydana gelir ve kristalin küme yapısı oluşturulur. Hızlı bir şekilde oluşan süreçte çekirdeklenme, sadece aşırı doymuşluğun fazla olduğu bölgelerde devam eder ve pek çok embriyo ya da çekirdek olgunlaşmadan kalır. Bunların yapısı kararsız olduğundan, tekrar çözünebilme özelliğine sahiptirler. Büyümekte olan çekirdek kritik büyüklüğü aşarsa, yukarıda da anlatıldığı gibi, akışkanın aşırı doymuşluğundan dolayı kararlı hale geçer. Kritik çekirdek adını verdiğimiz moleküllerin ya da iyonların yapısı bilinmemektedir ve doğrudan inceleme yapmak için çok küçüktürler. Gibbs, Volmer, Becker ve Döring ve diğerleri gibi çekirdeklenme teorilerinin gelişmesinde öncü olan kişiler, buharın sıvı fazla yoğunlaşmasını temel almışlardır ve bu özellik eriyik çözeltilerden kristalizasyona dönüşüm için temel olmuştur. Serbest enerji değişiminin, homojen çekirdeklenme prosesi ile birleşmesiyle aşağıdaki düşünceler ortaya atılmıştır.

Çalkalama, çoğunlukla kristalizasyonu başlatmak amacıyla kullanılır. Karıştırılmış su, örneğin ani çekirdeklenme oluşumundan önce sadece 0.5°C aşırı soğumaya bırakılır. Karıştırılmamış su ise 5°C 'den daha yüksek bir sıcaklığa bırakılabilir. Çalkalanmış çözeltiler, hareketsiz çözeltilere oranla, daha düşük aşırı doymuluk derecesinde ani çekirdeklenme gösterirler.



Şekil 3.3. Çalkalamanın Çekirdeklenme Davranışına Etkisi

Çekirdeklenme prosesinde çalkalanmanın etkisi oldukça karmaşıktır. Genellikle mekaniksel etkileşimlerin çekirdeklenmeye oldukça yardımcı olduğu kabul edilir. Fakat Mullin ve Raven'in görüşüne göre çalkalamanın şiddetini arttırmak, her zaman için çekirdeklenmede artışa sebep olmaz. Başka bir anlatımla, kararlı çözeltilerdeki yavaş çalkalama çekirdeklenmeye neden olur ve kuvvetli çalkalama çekirdek oluşumunu artırır. Fakat bu iki koşul arasındaki geçiş sürekli olmayabilir. Şekil 3.3'deki eğri parçası, ters bir eğim yaparak çalkalamadaki artışın çekirdeklenme eğilimini düşürdüğü bölgeyi gösterir.

2.4.5.b. Heterojen çekirdeklenme

Ortamda bulunan katı tanecikler katalizör görevi görerek enerji engelini azaltırlar ve çekirdeklenme hızını artırılırlar. Heterojen çekirdeklenme durumunda iki katı arasındaki

arayüzey gerilimi katı ile sıvı arasındaki arayüzey geriliminden daha düşük olacağından heterojen çekirdeklenme homojen çekirdeklenmeye oranla daha düşük konsantrasyonlu çözeltilerde gerçekleşebilir. (Dölen, 1991). Yabancı tanecik üzerinde tutunmada kimyasal benzerlikten çok şebeke tipinin ve atomlar arası uzaklıkların uyuşması daha etkindir (Nielsen 1964).

Kristalizasyonu başlatmanın en iyi yolu aşırı doymuş çözeltilere aşırı yada tohum dediğimiz maddeleri eklemektir. Endüstriyel işlemlerde çok kullanılan bu yöntem kristal büyüklüğünü de kontrol eder.

Atmosferde çoğunlukla kristal ürünlerinin tozları mevcuttur. Genellikle bu tozlarla çekirdeklenme başlayabilir.

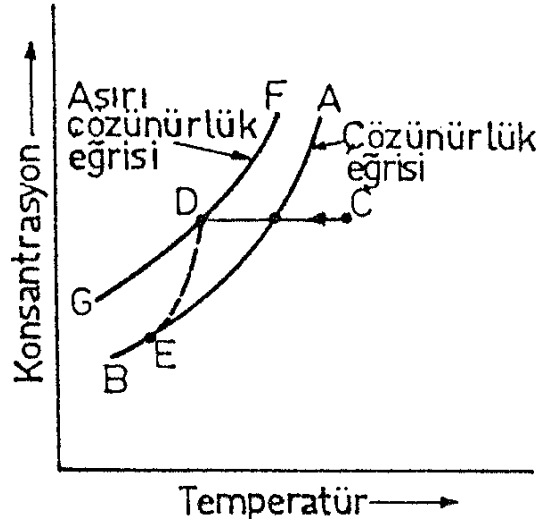
Laboratuvar veya büyük ölçekte yapılan kristalizasyon işlemlerinde çekirdeklenmenin başladığı yer reaksiyon kabının yada reaktörün belirli bir bölgesidir. Diğer yandan kristalizasyonun başlama noktası bir önceki üretimden kalan yüzeydeki çatlaklarda biriken küçük kristaller olabilir.

2.4.6. İkincil Çekirdeklenme

İkincil çekirdeklenme, bir kristalizör içinde çekirdekler oluşuktan sonra bu oluşan çekirdeklerin neden olduğu ikincil çekirdeklenme olarak tanımlanır.

2.5. Miers'in Aşırı Doymuluk Teorisi

Kristalizasyon işlemi iki basamakta gerçekleşir. Kristal çekirdeği teşekkülü ve çekirdeğin büyümesidir. Kristalizasyon ile ilgili tartışmaların pek çoğunda Miers'in aşırı doymuluk teorisi yer alır.



Şekil 3.4. Miers'in aşırı doymuluk teorisi

*AB normal çözünürlük eğrisi; FG, aşırı çözünürlük eğrisi; CDE, soğutma halinde çözeltinin izlediği yol.

Şekil 3.4'deki eğrileri göz önüne alalım. AB eğrisi normal çözünürlük (denge) eğrisidir ve katı haldeki çözünen maddenin, çözücü ile dengede bulunabileceği maksimum çözelti konsantrasyonunu gösterir. Bu eğri aynı zamanda, aşırı doymulmuş çözeltilerden kristallenmenin meydana geleceği en yüksek limit değerini de göstermektedir. Konsantrasyon ve temperaturu C noktası ile gösterilen bir çözelti, okla gösterilen doğrultuda soğutulacak olursa, ilk önce çözünürlük eğrisini geçer ve bu anda kristallenmenin başlaması gerekir. Sadece kristallenmesi istenilen katı maddeler değil, katı haldeki bütün yabancı maddelerden de temizlenmiş olan saf bir çözelti, dikkatli bir şekilde soğutulacak olursa, soğuma yönünü gösteren doğru AB eğrisini kestiği ve çözelti önemli derecede aşırı soğuduğu halde, kristallenme başlamaz. Miers teorisine göre, D noktasının yakınlarında bir noktada kristallenme başlar ve bu esnada çözelti konsantrasyonu, yaklaşık olarak DE eğrisini izler.

Katı parçacıklarının çözeltilerde var olmaması halinde FG eğrisi {aşırı çözünürlük eğrisi diye adlandırılır), birdenbire ve kendiliğinden, kristal çekirdekçiklerinin meydana gelmeye başladığı limit değerleri gösterir. Bunun bir sonucu olarak bu noktada kristallenme başlar. Miers teorisine göre, bu noktanın yakın olması halinde (CD doğrusu boyunca herhangi bir durumda), kristal çekirdekçikleri meydana gelmez ve kristallenme başlamaz.

2.5.1. Miers teorisinin sınırlamaları

Kristal çekirdeklerinin meydana gelmeleri ile ilgili bu şekildeki bir açıklama, gerçek aşın çözünürlük eğrisi FG ile ilgili tahminleri, nadiren haklı çıkarır. Bu konudaki genel eğilim, kritik aşırı çözünürlük sınırları için, bir doğru yerine bir alanın kabul edilmesi şeklindedir. Örneğin, aşırı çözünürlük eğrisinin oldukça altında dahi, yeteri kadar uzun bir zaman içerisinde, kristal çekirdeğinin meydana geleceğinin bilinmesidir. Kristal çekirdekçiklerinin meydana gelmeleri, çözünen komponent moleküllerinin tesadüfen çarpışmalarına ve bu çarpışmaların, uzun ömürlü molekül kümeleri oluşturmalarına bağlı ise, çözelti hacmi arttıkça bu çarpışmaların sayısı ve dolayısı ile kristal çekirdekçiklerinin meydana gelme şansı da artacaktır. Bunun gerçek olduğu bulunmuştur. Diğer bir deyimle büyük hacimdeki çözeltilerde, küçük hacimdeki çözeltilere oranla, kristal çekirdekçiklerinin oluşumu, daha çabuktur. Kristal çekirdekçiklerinin oluşumu, çözünen komponent moleküllerinin devamlı bir kümelenme vermek üzere birbirleri ile birleşmelerine bağlı olduğu sürece, FG gibi herhangi bir kesin çizginin çizilebileceği şüphelidir. Uygulamada bu husus bir problem olmakta devam etmektedir.

Miers'in aşırı çözünürlük eğrisinin doğruluğunu kanıtlamak için tamamıyla saf çözeltilerle çalışılması zorunludur. Eğer süre yeterince uzun, çözelet hacmi büyük ve katı maddeler (çözünen veya yabancı maddeler) çözeltide yoksa kristallenme olabilir. Bütün bunlarla birlikte Miers'in teorisi şunu açıklar: çözelti ne kadar aşırı doygun olursa kristal çekirdeklerinin oluşum şansları o kadar fazladır ve çekirdek oluşumu bu oranda hızlı meydana gelir.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Materyallerin Temini ve Hazırlanması

Deneysel çalışmalarımızda kullandığımız üleksit cevheri, Bandırma Bor ve Asit Fabrikaları Etimaden İşletmelerinden temin edilmiştir. Cevher görünür safsızlıklardan mekanik olarak temizlendikten sonra, laboratuvar boyutunda bir kırıcı ile kırılmıştır. Daha sonra ASTM standart elekler kullanılarak -5+6, -10+12, -18+20, -35+40 fraksiyonlara ayrılmıştır.

Yapılan kimyasal analiz sonucu üleksit cevherinin Çizelge 3.1’de verilen kimyasal bileşime sahip olduğu bulunmuştur.

Çizelge 3.1. Çalışmalarda kullanılan üleksit cevherinin kimyasal bileşimi

Bileşen	CaO	B ₂ O ₃	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	SrO	H ₂ O
%	18,85	36,37	6,6	1,78	<0,01	4,13	<0,01	1,43	29,35

Deneylelerimizde kullandığımız cevherdeki B₂O₃ çok önemlidir. Bu yüzden B₂O₃ analizinin nasıl yapıldığı ve analiz esnasında kullanılan çözeltilerin ve indikatörlerin hazırlanması ve pH-metre cihazının kalibrasyonu hakkında kısa bir bilgi vermek uygun olacaktır.

3.2. Cevher İçerisindeki B₂O₃ Analizinin Yapılışı

Cevher içerisindeki B₂O₃ tayini yapabilmek için her bir tane boyutundaki üleksitten belirli miktarda alınarak seramik bir havanda iyice ezilerek toz haline getirildi. Daha sonra bunlardan belirli miktarda alınarak seyreltik HCl içerisinde reaksiyon sıcaklığına getirilerek karıştırıldı.

Belirlenen süre sonunda çözeltiler süzülerek çözünmeyen kısmı ayrılmıştır.

3.3. Reaksiyon Sonunda Elde Edilen Çözeltilerin Analizi

Reaksiyon süresi sonucunda elde edilen karışım süzölmüş ve süzöntü 250 ml hacme kadar seyreltilmiştir. Seyreltilen karışımından 1 mL çözeltili numunesi alınıp B₂O₃, CaO ve Na₂O tayinleri yapılmıştır.

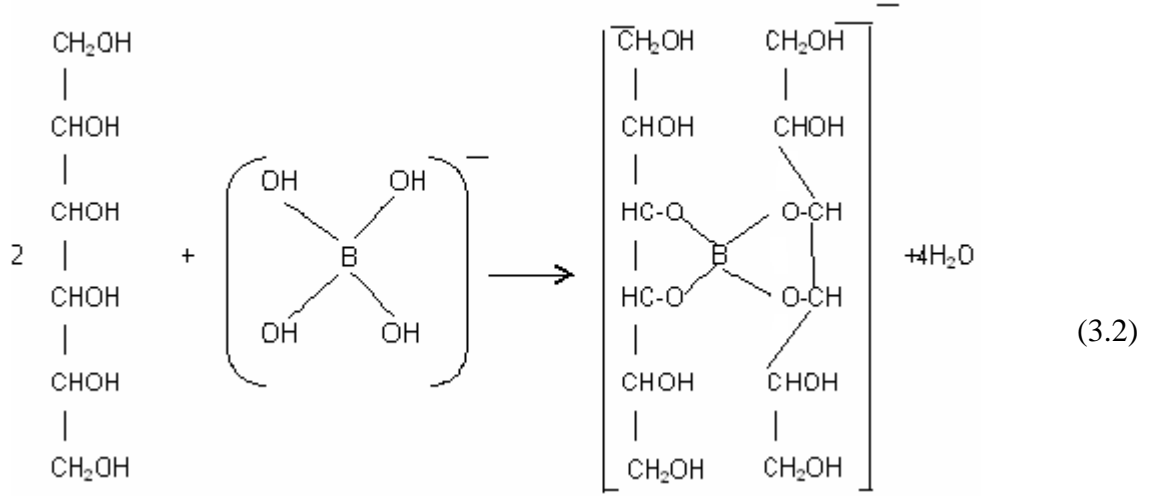
3.3.1. B₂O₃ tayini

Boratlar asit çözeltilerinde çözündüklerinde, boratın yapısındaki B₂O₃, çözeltili ortamında ortoborik asit adı verilen H₃BO₃ halinde bulunmaktadır. Borik asit, sulu çözeltilerde zayıf asidik özellik gösterdiğinden, bir baz çözeltilisiyle doğrudan titrasyonu yapılamamaktadır. Bu nedenle, titrasyon işleminden önce çözeltili ortamına nötral bir polialkol ilave edilerek borik asit kompleksleştirildikten sonra titrasyonu mümkün olmaktadır. Bu polialkol, genellikle, gliserin veya nötral mannittir. Bu çalışmada mannit kullanılmıştır. Daha öncede belirtildiği gibi H₃BO₃ sulu çözeltilerde aşağıdaki denge reaksiyonuna göre ayrışmaktadır.



H₃BO₃ çok zayıf bir asit olduğundan, dönüm noktasının belirlenmesi güçtür. Bu nedenle çözeltili ortamına mannit ilave edilerek (3.1) reaksiyonuna göre oluşan B(OH)₄⁻, (3.2) reaksiyonuna göre ortamdaki H⁺ iyonu serbest hale gelen H₃BO₃, tek değerli kuvvetli bir asit gibi davranmakta ve ayarlı NaOH çözeltilisi ile titrasyon yapılarak tayin edilmektedir.

B(OH)₄⁻ mannit ile olan reaksiyonu aşağıdaki gibi yazılır.



Bu çalışmada, B_2O_3 tayininde potansiyometrik yöntem kullanılmıştır. Borik asit tayini için, belirli miktarda çözelti alınıp çözeltinin pH'sı, pH-metre kullanılarak 7,4'ya ayarlanmış ve mannit ilave edilmiş, daha sonra pH tekrar 7,4 oluncaya kadar 0.1 M NaOH çözeltisiyle titre edilmiştir. Bu tayinde 1mL, 0,1M NaOH 3,482 mg B_2O_3 'e eşdeğerdir. Dönüşüm miktarı, reaksiyon sonunda çözeltiye geçen H_3BO_3 miktarından B_2O_3 miktarına geçilerek bulunmuştur. Cevherin B_2O_3 'e göre dönüşüm kesri;

$$X_{\text{B}_2\text{O}_3} = (\text{Çözeltiye geçen } \text{B}_2\text{O}_3 \text{ miktarı} / \text{Orijinal örnekteki } \text{B}_2\text{O}_3 \text{ miktarı}) \quad (3.3)$$

eşitliği kullanılarak hesaplanmıştır (Ün 1990).

3.3.2. CaO ve Na_2O tayini

Alev fotometresi kullanılarak CaO ve Na_2O tayini yapılmıştır. 1 gram üleksit numunesi alınarak 5 ml derişik HCl asitte çözülmüş sonra süzülerek süzöntü 250 ml' ye tamamlanmıştır. Bu numuneden 5 ml alınarak tekrar 250 ml' ye tamamlanmış ve CaO ve Na_2O analizi yapılmıştır. Na_2O için okunan değer 4 mg/ml ve CaO için ise 11 mg/ml'dir. Buna göre Na_2O ve CaO yüzdeleri sırasıyla %6,6 ve %18,85 bulunmuştur.

3.4. Analiz Esnasında Kullanılan Çözeltilerin ve İndikatörlerin Hazırlanması

3.4.1. 0.1 M NaOH çözeltisinin hazırlanması ve ayarlanması

8 g katı haldeki NaOH hassas bir şekilde tartılıp bir miktar saf suda çözüldükten sonra, ile 2L'ye tamamlandı.

Çözeltiyi ayarlamak için 10 mL NaOH alınarak bir behere konuldu. İçine fenolftaleyn indikatöründen birkaç damla damlatıldı. Daha sonra 0,1 N ayarlı merk marka HCl asit çözeltisi ile pembeden renksiz olana kadar titre edildi. Yapılan 2 denemenin ortalaması alındı.

3.4.2. PH-metre cihazının kalibrasyonu

pH-metrenin kalibrasyonu için pH'ı 4, 7 ve 10 olan merk marka solüsyonlar kullanılmıştır. pH-metre bu çözeltilere tek tek daldırılarak bu değerleri gösterecek şekilde ayarlanmıştır. pH metre cihazının ayarı belirli sürelerle yine aynı şekilde kontrol edilmiştir.

3.4.3. Fenolftaleynin hazırlanışı

0.5 g fenolftaleyn tartılmış ve 100 mL etil alkol eklenerek hazırlanmıştır.

3.5. Çözündürme İşleminde Kullanılan Parametreler

Üleksitin bisülfatlı çözeltilerde çözündürülmesini etkileyen parametreler olarak NaHSO₄ çözeltisi konsantrasyonu, tane boyutu, reaksiyon sıcaklığı, karıştırma hızı ve katı/sıvı oranı seçilmiş; bu parametrelerin çözünme hızı üzerine olan etkileri incelenmiştir. Çözündürme işleminde kullanılan parametreler ve parametre değerleri Çizelge 3.2'de verilmiştir.

Çizelge 3.2. Çözündürme işleminde kullanılan parametreler

Parametreler	Seçilen parametre değerleri
NaHSO ₄ çözeltisi konsantrasyonu(M)	0,5 – 1 – 2
Tane Boyutu (meş)	-5+6, -10+12, -18+20, -35+40
Katı /Sıvı oranı (g/mL)	1/50, 1/25, 1/10,
Karıştırma Hızı (devir/dakika)	100, 200, 300, 500, 600, 700
Reaksiyon Sıcaklığı (°C)	25, 35, 45, 55, 65, 70, 80

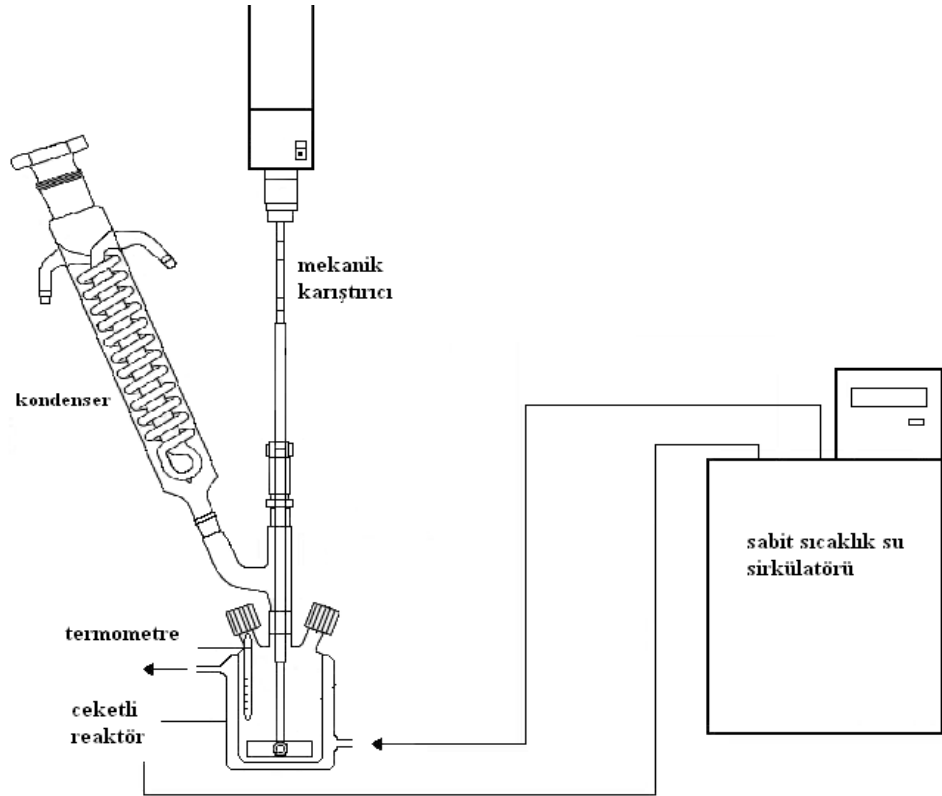
Çalışmalarımızda kullandığımız üleksit cevherine ait fraksiyonların B₂O₃ ve CaO içerikleri Çizelge 3.3'te verilmiştir.

Çizelge 3.3. Üleksit cevherine ait fraksiyonların B₂O₃

Tane Boyutu (meş)	B ₂ O ₃ (%)
-5+6	33,74
-10+12	38,23
-18+20	35,90
-35+40	38,00

3.6. Deney Sistemi

Deneyisel çalışmalarımızda kullanılan deney sistemi Şekil 3.1'de verilmiştir. Çözündürme deneyleri IKA marka mekanik karıştırıcı ile taneciklerin cam reaktördeki çözelti içerisinde asılı kalmalarını sağlayacak karıştırma hızlarında gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon sıcaklığının sabit kalmasını sağlamak için, Julabo marka sabit sıcaklık su sirkülatörü kullanılmıştır. Yüksek sıcaklıklarda çalışıldığı için denemeler sırasında, çözeltinin buharlaşıp deney ortamından uzaklaşmasını engellemek amacı ile geri soğutucu kullanılmıştır.



Şekil 3.5. Deneysel çalışmalarımızda kullanılan deney sistemi

Şekil 3.5’de görülen deney düzeneğinin başlıca elemanları aşağıdaki gibidir.

- 1- Sabit sıcaklık su sirkülatörü
- 2- Mekanik karıştırıcı
- 3- Geri soğutucu
- 4- Termometre
- 5- Ceketli reaktör

3.6.1. Deneyin Yapılışı

500 mL’lik cam reaktör içerisine uygun çözelti konulduktan sonra reaktör kapağı kapatılır. Reaktör içerisinde ki çözelti istenilen sıcaklığa gelinceye kadar ısıtılır. Çözeltinin bu debi ve sıcaklıkta sabit kalması sağlanarak ilgili katı reaktif, reaksiyonu başlatmak üzere ilave edilir. Deney başladıktan sonra belirli zaman aralıklarında

numuneler çekilir ve bunların analizleri yapılır. Cam reaktör kapağı açılır, içerisindeki kimyasal reaksiyon ürünleri ve reaktanlar boşaltılır, reaktör temizlenir.

Reaktör kapağı üzerinde bulunan diğer delikli kısımlar;

- *reaksiyon devam ederken reaktör ortamına yeni maddelerin beslenebilmesi,
- *reaksiyonlar sonucu ortaya çıkabilecek olan buhar veya gaz ürünlerin reaktör sisteminden uzaklaştırılması,
- *karıştırmanın yapılabilmesi,
- *çözünmeyi takip edebilmek için numune çekilebilmesi amacıyla yapılmıştır.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

NaHSO₄ çözeltisinde üleksit cevherinin çözünme hızına etki eden parametreler olarak, reaksiyon sıcaklığı, NaHSO₄ çözeltisi konsantrasyonu, tane boyutu, karıştırma hızı, katı/sıvı oranı seçilerek incelenmiştir.

4.1. Reaksiyon Sıcaklığının Etkisi

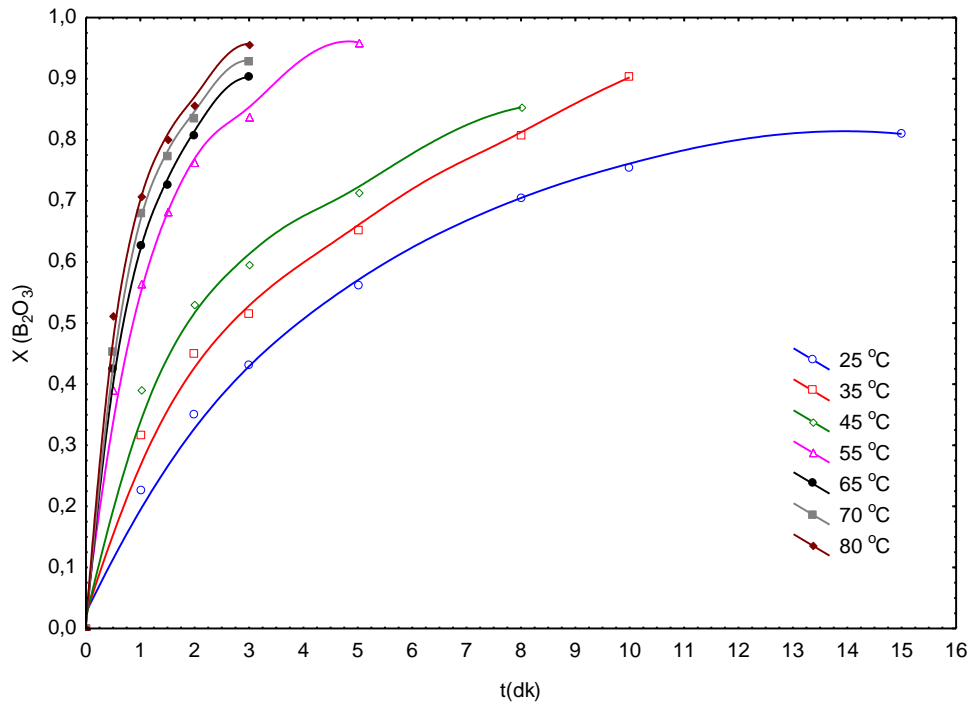
Üleksit cevherinin çözünme hızı üzerine sıcaklığın etkisi çalışmalarında 25-80 °C aralığında incelenmiş ve çözünürlük üzerine etkisi Şekil 4,1'de verilmiştir.

Sabit tutulan parametreler: Tane boyutu (-18+20 meş)

Katı-sıvı oranı: 1:50 g/mL

Karıştırma hızı: 700 rpm

NaHSO₄ çözeltisi konsantrasyonu: 1 M



Şekil 4.1. Üleksitin çözünme hızı üzerine sıcaklığın etkisi

4.2. Tane Boyutunun Etkisi

Üleksit cevherinin çözünme hızı üzerine tane boyutunun etkisi -5+6, -10+12, -18+20, -35+40 meş'lik fraksiyonlar kullanılarak incelenmiştir. Kullanılan üleksit cevherinin fraksiyonlarına ait ortalama tane boyutları Çizelge 4.1'de verilmiştir. Bu verilere göre; dönüşüm yüzdesi tane boyutu küçüldükçe artmaktadır.

Çizelge 4.1. Üleksit cevherine ait fraksiyonların ortalama tane boyutları.

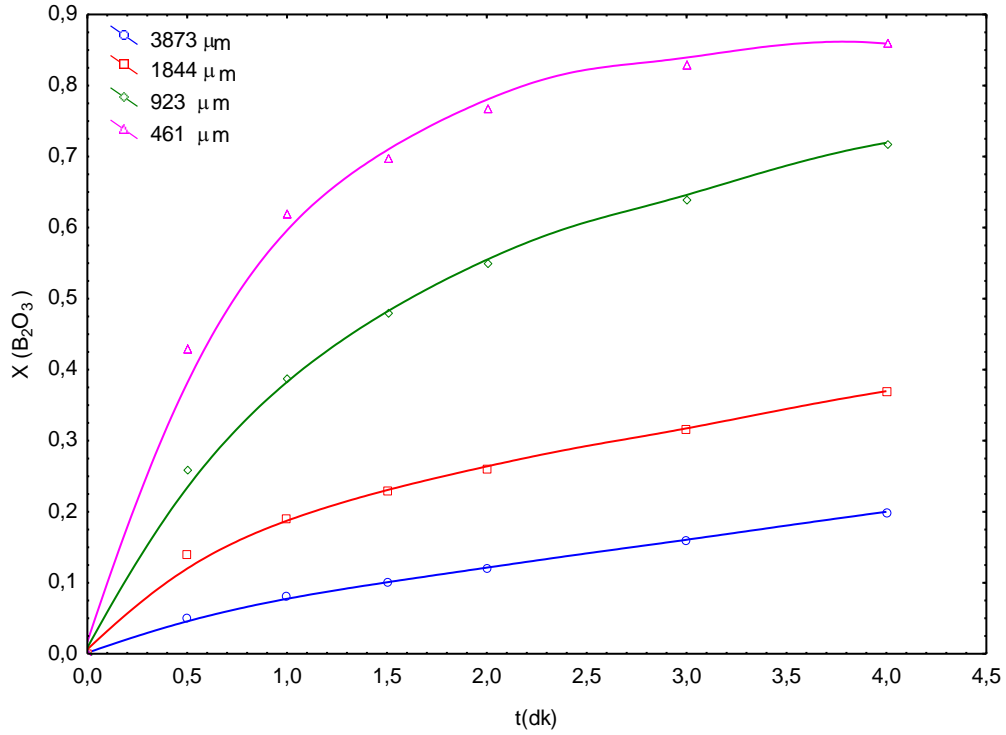
Tane boyutları(meş)	Ortalama Tane boyutu (μm)
-5 +6	3873
-10 +12	1844
-18 +20	923
-35 +40	461

Sabit tutulan parametreler: Sıcaklık: 35°C

Katı-sıvı oranı: 1:50 g/mL

Karıştırma hızı: 700 rpm

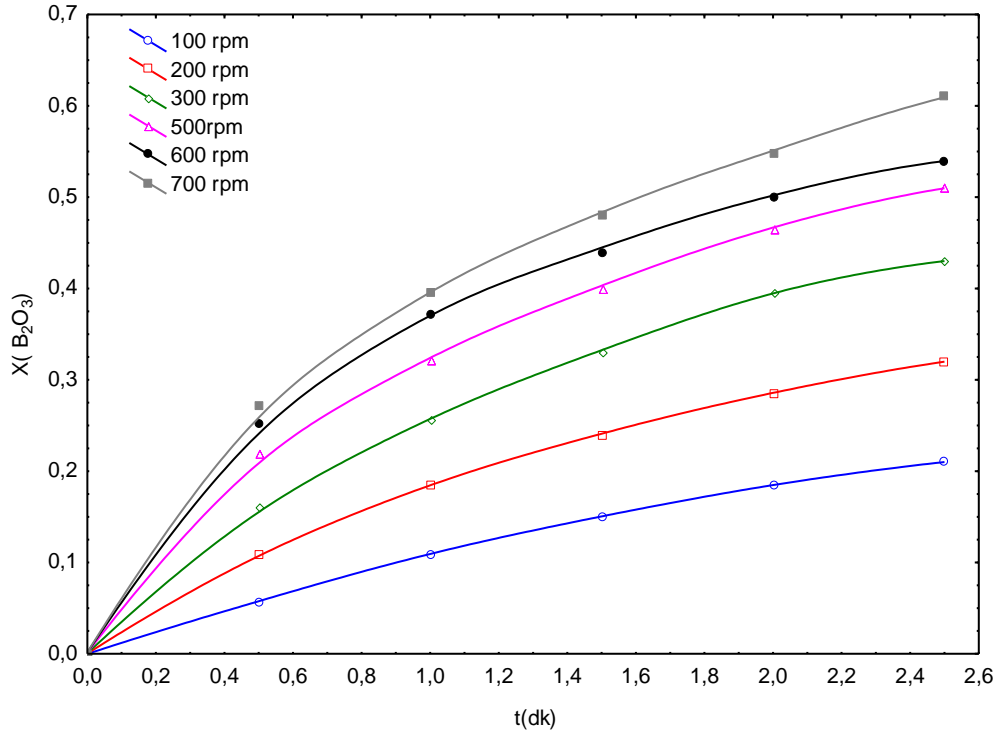
NaHSO₄ çözeltisi konsantrasyonu: 1 M



Şekil 4.2. Üleksitin çözünme hızı üzerine tane boyutunun etkisi

4.3. Karıştırma Hızının Etkisi

Üleksit cevherinin çözünme hızı üzerine karıştırma hızının etkisini görmek için 100, 200, 300, 500, 600, 700 devir/dk değerleri kullanılmıştır. Cevherin -18+20 meş'lik fraksiyonu kullanılmış, sıcaklığı 35°C ve 1/50 g/mL katı/sıvı oranı, NaHSO₄ çözeltisi konsantrasyonu 1 M ile denemeler yapılmıştır. Deneylerde elde edilen sonuçlar, Şekil 4.3'de görüldüğü gibi, karıştırma hızının arttıkça çözünme hızında arttığı tespit edilmiştir.



Şekil 4.3. Üleksit cevherinin çözünme hızı üzerine karıştırma hızının etkisi

4.4. Katı/Sıvı Oranının Etkisi

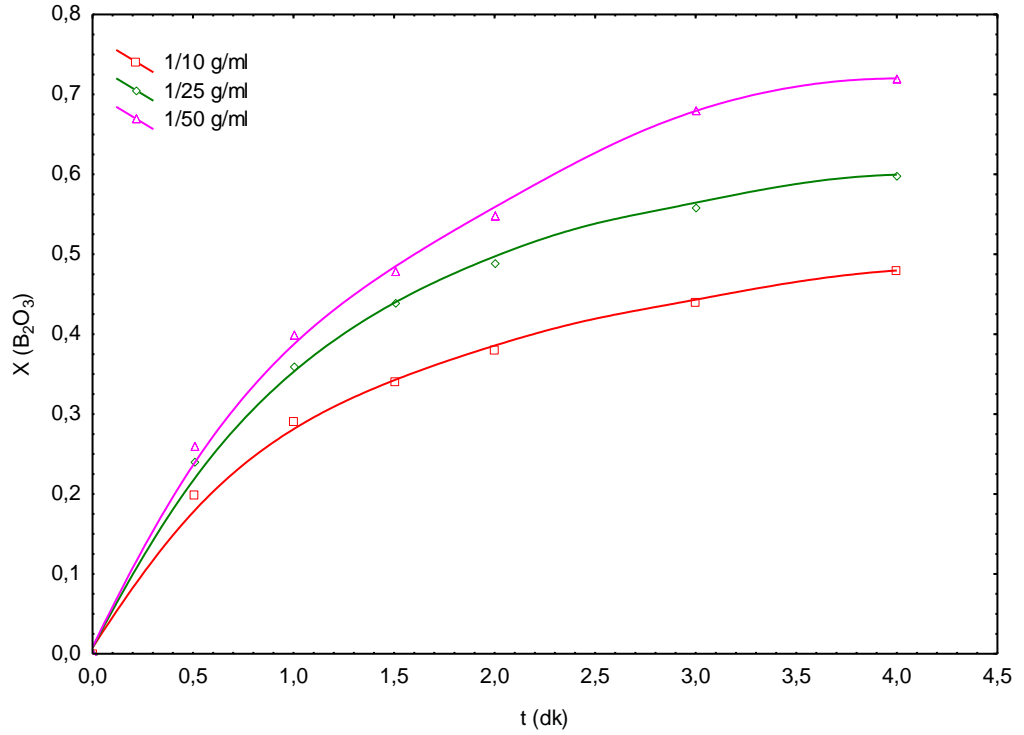
Üleksit cevherinin çözünme hızı üzerine katı/sıvı oranının etkisini görmek için 1/50, 1/25, 1/10 katı/sıvı oranları alınmıştır. Denemelerden elde edilen sonuçlar Şekil 4.4'de grafik edilmiştir. Grafikten de görüldüğü gibi, katı/sıvı oranının artması ile çözünme hızının azaldığı tespit edilmiştir.

Sabit tutulan parametreler: Sıcaklık: 35 °C

Tane boyutu: -18+20 meş

Karıştırma hızı: 700 rpm

NaHSO₄ çözeltisi konsantrasyonu: 1,0 M



Şekil 4.4. Üleksit cevherinin çözünme hızı üzerine katı/sıvı oranının etkisi

4.5. NaHSO₄ Çözeltisi Konsantrasyonunun Etkisi

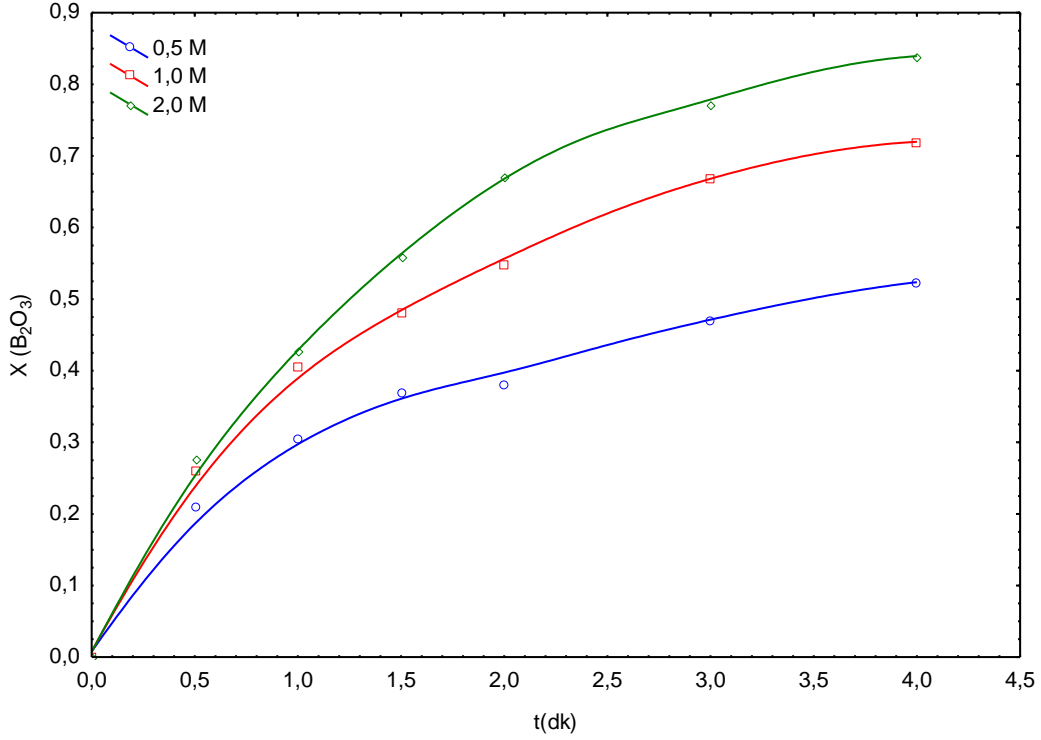
NaHSO₄ çözeltisi konsantrasyonunun Üleksit cevherinin çözünme hızı üzerine etkisi 0,5-1-2 M'lık konsantrasyon değerlerinde değerlendirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.5'de verilmiştir. Bu şekilden de görüleceği gibi NaHSO₄ çözeltisi konsantrasyonu arttıkça çözünme hızı da artmaktadır.

Sabit tutulan parametreler: Sıcaklık: 35°C

Tane boyutu: -18+20 meş

Karıştırma hızı: 700 rpm

Katı/Sıvı oranı: 1/50 g/mL



Şekil 4.5. Üleksit cevherinin çözünme hızı üzerine konsantrasyonun etkisi

4.6. Üleksit Cevherinin Çözündürülmesinin Optimizasyonu

Bu çalışmada Üleksit cevherinin çözündürülmesi optimizasyonunda Taguchi fraksiyonel faktöriyel deney tasarımı planı yapılmış olup, tasarım için belirlenen parametre sayısı 5 ve her bir parametre için de 4 farklı seviyenin incelenmesi düşünülerek $L_{16} (4^5)$ Taguchi faktöriyel fraksiyonel deney tasarımı planı yapılmıştır. Faktöriyel deney tasarımı metodları uygulamak için, yapmış olduğumuz kinetik değerlendirmelerden yola çıkarak liçing verimi üzerine etkin olabileceği düşünülen reaksiyon sıcaklığı, katı/sıvı oranı, tane boyutu, NaHSO_4 çözeltisi konsantrasyonu ve zaman parametreleri olarak belirlenmiştir. Yine kinetik değerlendirme ışığında etkinliği az olduğu için karıştırma hızı sabit parametre olarak alınmıştır. Karıştırma hızının belirlenmesine yönelik yapılan denemelerde tam süspansiyonun sağlandığı hız değeri 700 devir/dk olarak belirlenmiş ve denemeler bu sabit karıştırma hızında gerçekleştirilmiştir.

Tasarıma ait, parametre ve seviyeleri, Çizelge 4.2’de, ortogonal deney tasarım planı Çizelge 4.3’de, bu deney tasarımı ve sonuçları Çizelge 4.4’de verilmiştir.

Çizelge 4.2. Optimizasyon denemelerinde kullanılan parametre ve seviyeleri

	Parametreler	Seviyeler			
		1	2	3	4
A	Sıcaklık (°C)	70	75	80	85
B	Tane Boyutu (meş)	-3	-6	-10	-14
C	Katı-Sıvı Oranı (g/mL)	0.1	0.11	0.125	0.143
D	Konsantrasyon (M)	1,1	1,3	1,5	1,7
E	Zaman(dak)	5	10	15	20

Çizelge 4.3. $L_{16}(4^5)$ ortogonal deney planı

1	1	1	1	1
1	2	2	2	2
1	3	3	3	3
1	4	4	4	4
2	1	2	3	4
2	2	1	4	3
2	3	4	1	2
2	4	3	2	1
3	1	3	4	2
3	2	4	3	1
3	3	1	2	4
3	4	2	1	3
4	1	4	2	3
4	2	3	1	4
4	3	2	4	1
4	4	1	3	2

4.6. Deney Tasarımı Sonuçları

Optimizasyon deneyleri sonucunda elde edilen veriler Çizelge 4.3’te ve çözeltiye geçen B_2O_3 miktarına göre 4.1 eşitliği ile hesaplanan, parametrelerin marjinal ortalama

değerleri (Y_m), Çizelge 4.5’de verilmiştir. Y_m verilerinden faydalanılarak marjinal ortalamalar ile ilgili parametreye ait seviyeler arasında çizilen grafikler Şekil 4.6-4.10’da gösterilmiştir.

$$Y_m = \sum_{j=1}^n \frac{x_{ij}}{n} \quad (4.1)$$

x_{ij} : Bir parametrenin i seviyesindeki çözünme kesri

n: i seviyesindeki deney sayısı

i: Parametre seviyesi

j: i seviyesindeki deney numarası

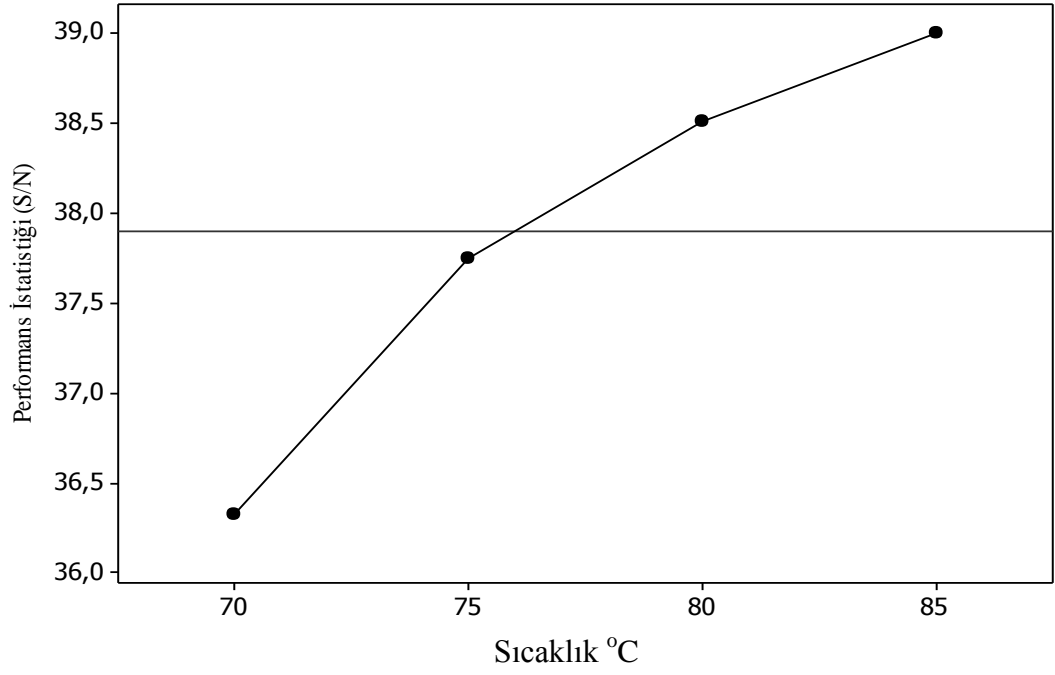
Y_m verilerinden faydalanılarak marjinal ortalamalar ile ilgili parametreye ait seviyeler arasında çizilen grafikler ise Şekil 4.1-4.5’te gösterilmiştir. Birinci aşama B_2O_3 çözünürlüğü için marjinal ortalama değerler Çizelge 4.4’de verilmiştir.

Çizelge 4.4. Üleksitin çözünmesine ait optimizasyon deney sonuçları

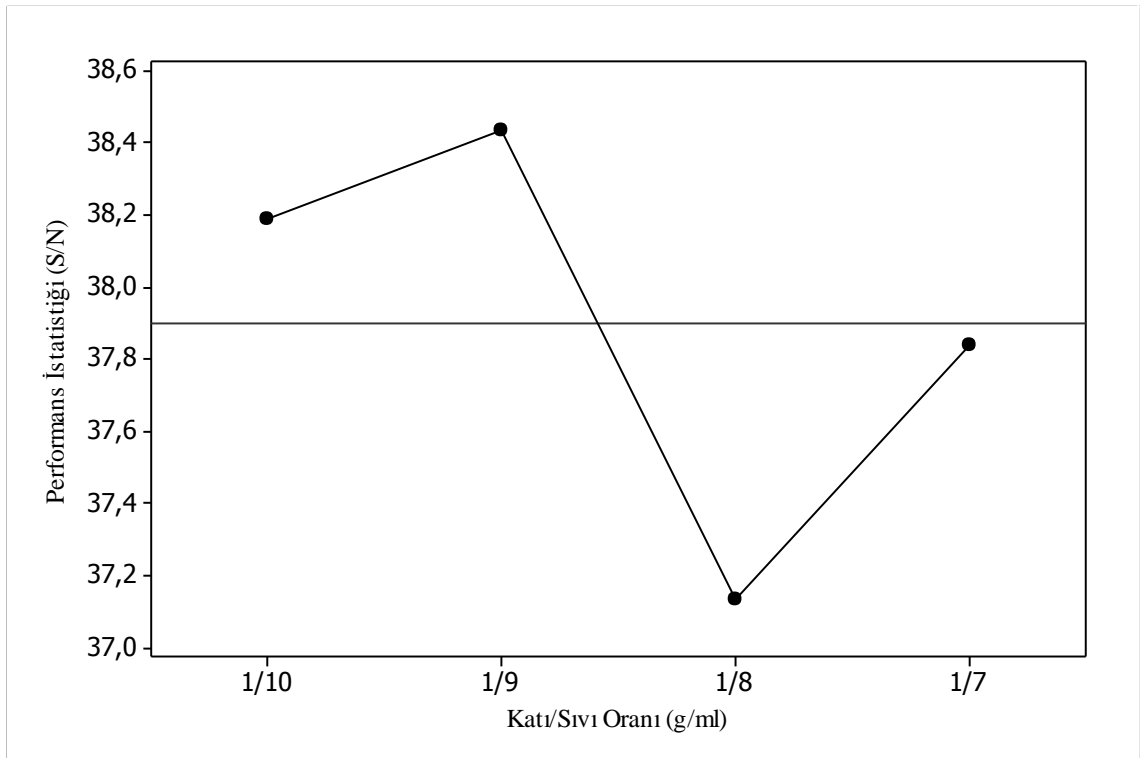
Deney No	Parametre ve Seviyeleri					%B ₂ O ₃		
	A	B	C	D	E	1.Deneme	2.Deneme	Ortalama
1	1	1	1	1	1	52,20	50,20	51,20
2	1	2	2	2	2	74,30	77,20	75,75
3	1	3	3	3	3	68,40	66,20	67,30
4	1	4	4	4	4	73,00	68,60	70,80
5	2	1	2	3	4	99,98	97,65	98,82
6	2	2	1	4	3	79,39	76,62	78,00
7	2	3	4	1	2	65,60	67,20	66,40
8	2	4	3	2	1	67,20	71,90	69,55
9	3	1	3	4	2	91,20	92,90	92,05
10	3	2	4	3	1	90,90	90,90	90,90
11	3	3	1	2	4	76,24	75,37	75,80
12	3	4	2	1	3	81,00	78,23	79,61
13	4	1	4	2	3	92,40	94,43	93,41
14	4	2	3	1	4	90,50	90,60	90,55
15	4	3	2	4	1	79,30	78,61	78,95
16	4	4	1	3	2	96,10	93,10	94,60

Çizelge 4.5. B₂O₃ çözünürlüğü için marjinal ortalama değerler

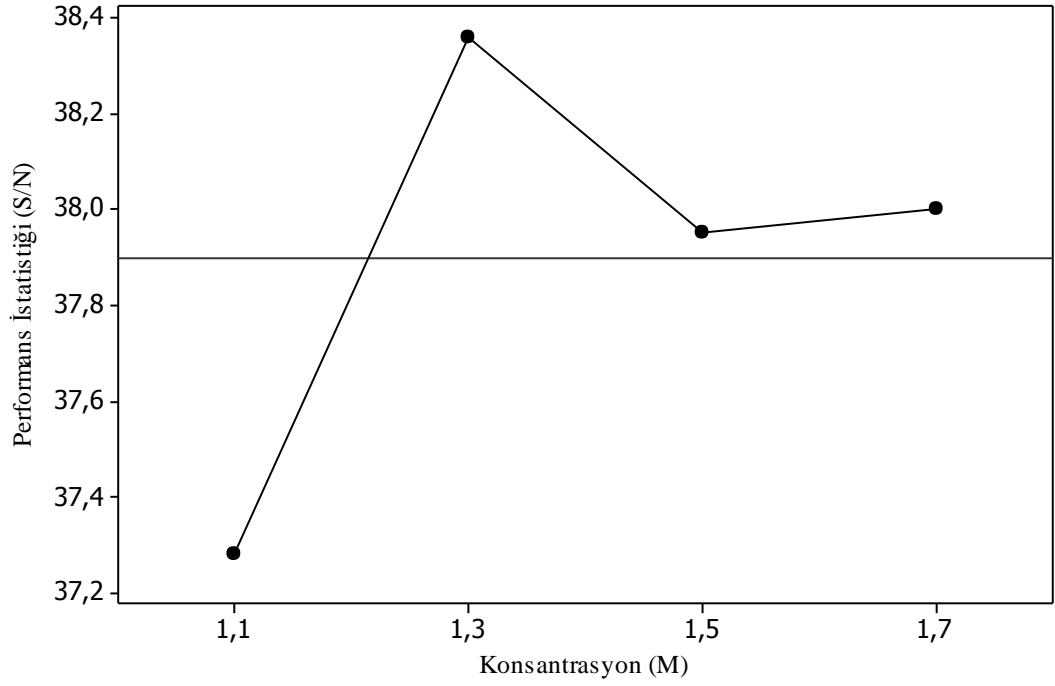
Parametreler	Seviyeler	Y_m
A: Reaksiyon Sıcaklığı (°C)	1	66,26
	2	78,19
	3	84,59
	4	89,38
B: Katı/Sıvı Oranı (g/mL)	1	83,87
	2	83,80
	3	72,12
	4	78,64
C: Konsantrasyon (M)	1	74,90
	2	83,28
	3	79,86
	4	80,38
D: Tane Boyutu (µm)	1	71,94
	2	78,63
	3	87,90
	4	79,95
E: Reaksiyon Süresi (dk,)	1	72,65
	2	82,20
	3	79,58
	4	83,99



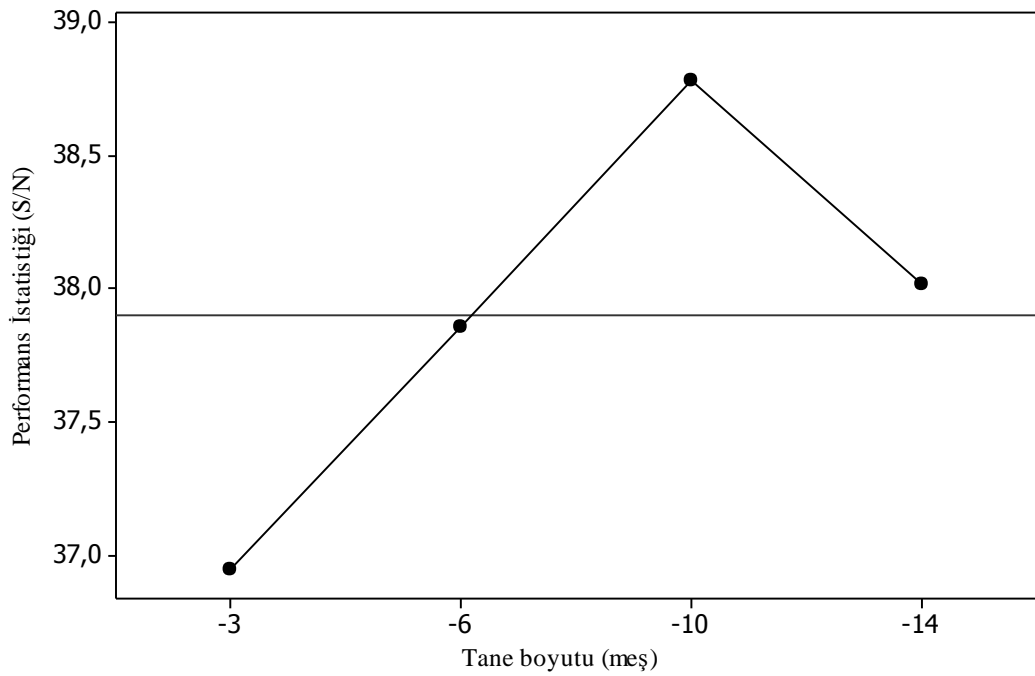
Şekil 4.6. Reaksiyon Sıcaklığının performans istatistiği üzerine etkisi



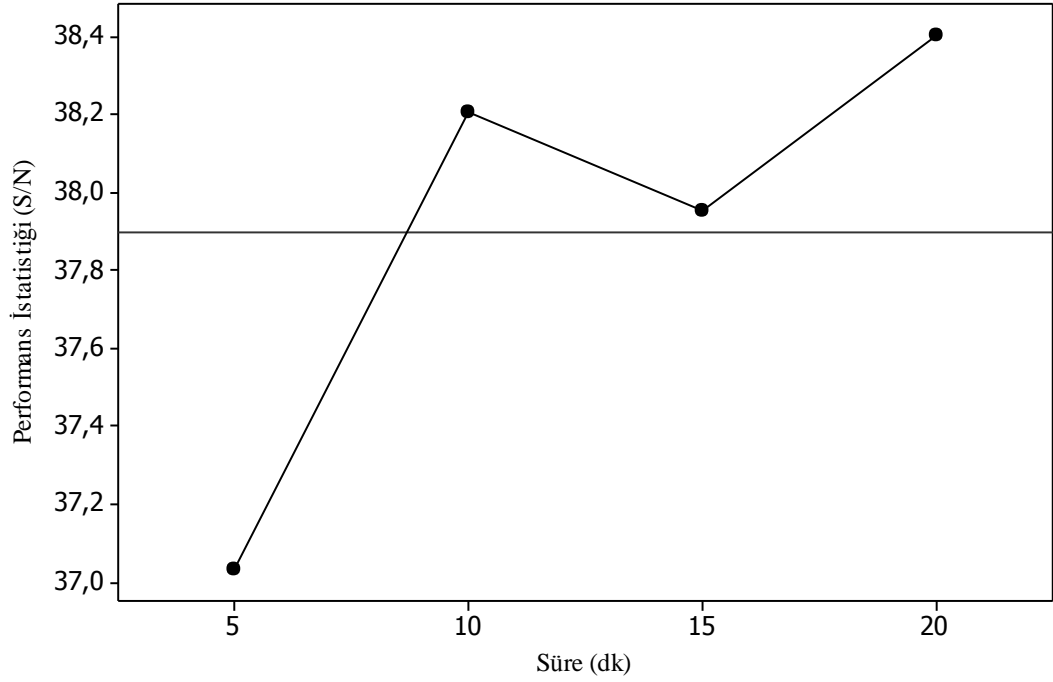
Şekil 4.7. Katı/Sıvı oranının performans istatistiği üzerine etkisi



Şekil 4.8. NaHSO₄ çözeltisi konsantrasyonunun performans üzerine etkisi



Şekil 4.9. Tane boyutunun performans istatistiği üzerine etkisi



Şekil 4.10. Reaksiyon süresinin performans istatistiği üzerine etkisi

Bu deney tasarımı ve sonuçları göz önüne alınarak ikinci bir deney tasarımı tasarlanmıştır. Burada tane boyutu -10 meş ve sıcaklık 85°C sabit alınarak 3 parametrelilik 3 seviyeli bir deney tasarımı Çizelge 4.6'da görüldüğü gibi tasarlanmıştır. Buradaki amaç daha yüksek katı/sıvı oranında çalışmaktır.

Çizelge 4.6. İkinci Optimizasyon denemelerinde kullanılan parametre ve seviyeleri

	Parametreler	Seviyeler		
		1	2	3
A	Konsantrasyon (M)	1,7	1,87	2,0
B	Katı-Sıvı Oranı (g/mL)	1/4	1/5	1/6
C	Süre (dk)	60	90	120

Çizelge 4.7. $L_9(3^3)$ ortogonal deney planı

1	1	1
1	2	2
1	3	3
2	1	2
2	2	3
2	3	1
3	1	3
3	2	1
3	3	2

İkinci optimizasyon deneyleri sonucunda elde edilen veriler Çizelge 4.10'da ve çözeltiye geçen B_2O_3 miktarına göre 4.1 eşitliği ile hesaplanan, parametrelerin marjinal ortalama değerleri (Y_m), Çizelge 4.11'de verilmiştir. Y_m verilerinden faydalanılarak marjinal ortalamalar ile ilgili parametreye ait seviyeler arasında çizilen grafikler Şekil 4.11-4.13' de gösterilmiştir.

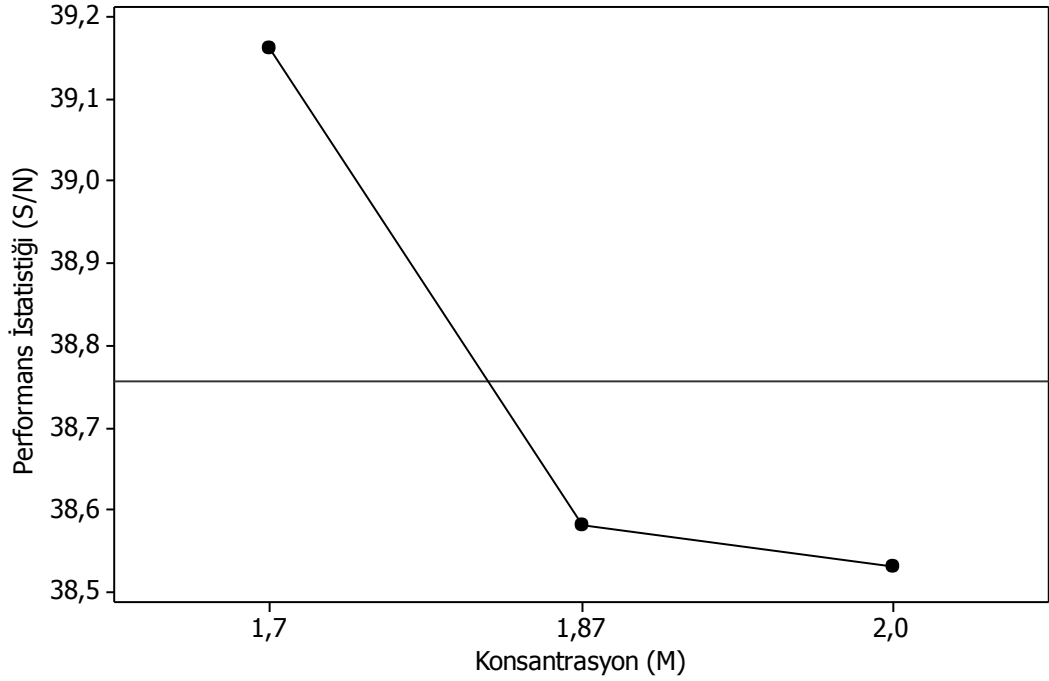
Y_m verilerinden faydalanılarak marjinal ortalamalar ile ilgili parametreye ait seviyeler arasında çizilen grafikler ise Şekil 4.11-4.13'te gösterilmiştir. ikinci optimizasyon deneylerinde B_2O_3 çözünürlüğü için marjinal ortalama değerler Çizelge 4.8'de verilmiştir.

Çizelge 4.8. Üleksitin çözünmesine ait ikinci optimizasyon deney sonuçları

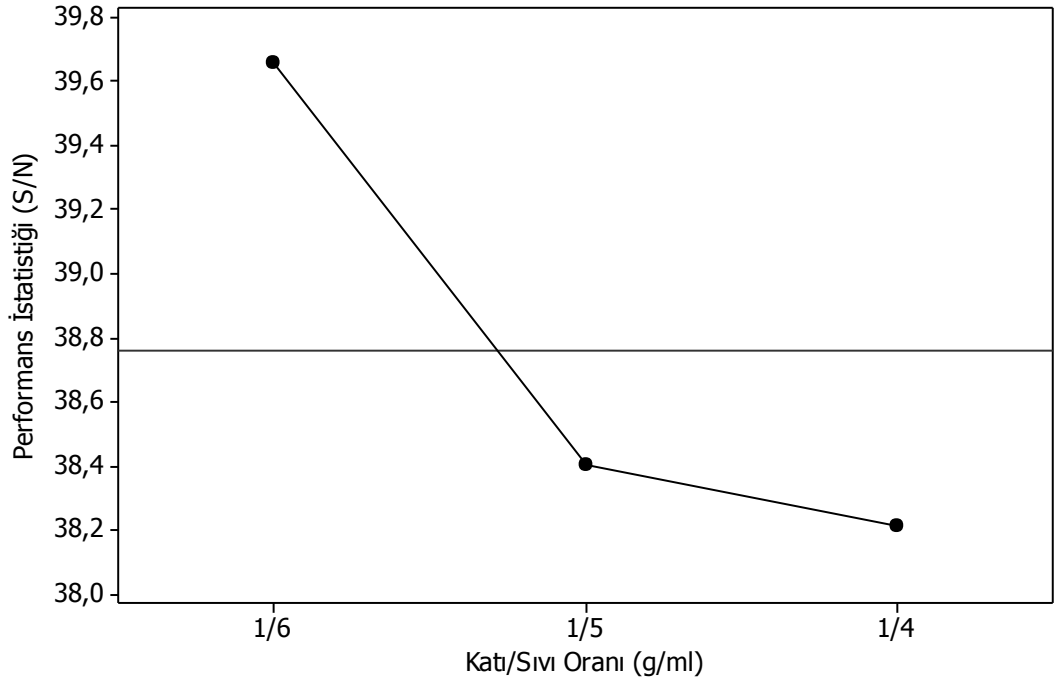
Deney No	Parametre ve Seviyeleri			% B_2O_3		
	A	B	C	1.Deneme	2.Deneme	Ortalama
1	1	1	1	95,52	94,30	94,91
2	1	2	2	90,76	91,22	90,99
3	1	3	3	85,65	87,74	86,70
4	2	1	2	94,39	96,23	95,31
5	2	2	3	83,70	80,67	82,19
6	2	3	1	78,83	77,66	78,25
7	3	1	3	94,69	97,91	98,30
8	3	2	1	77,38	76,73	77,06
9	3	3	2	80,20	78,82	79,51

Çizelge 4.9. B₂O₃ çözünürlüğü için marjinal ortalama değerler

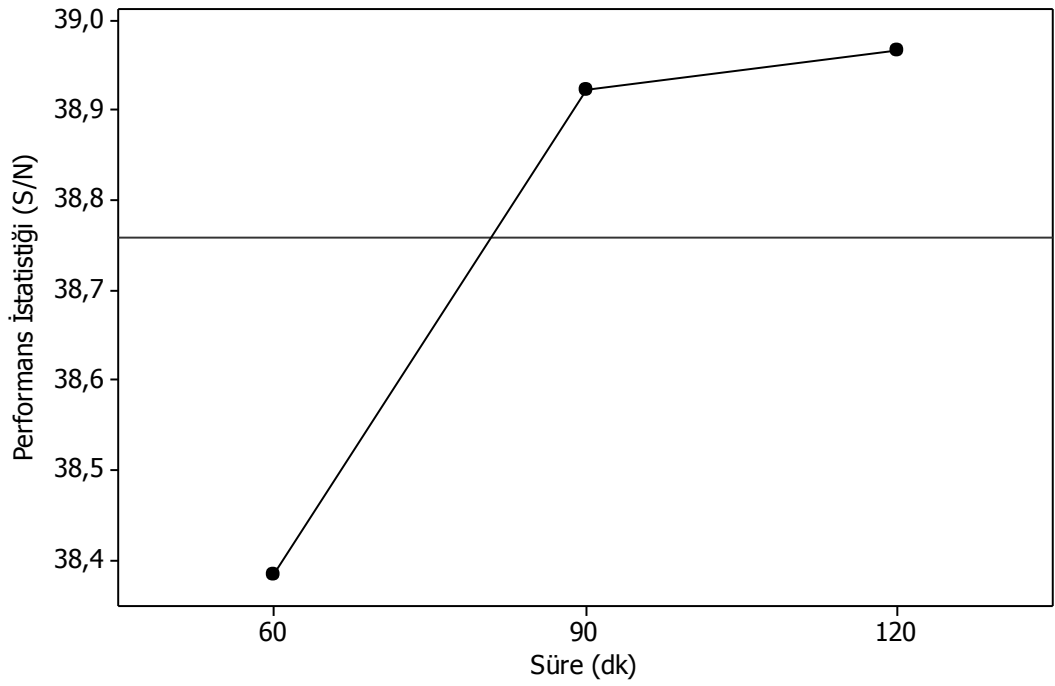
Parametreler	Seviyeler	Y _m
A: Konsantrasyon (M)	1	90,12
	2	83,47
	3	86,43
B: Katı/Sıvı Oranı (g/mL)	1	93,85
	2	83,22
	3	82,96
C: Reaksiyon Süresi (dakika)	1	83,93
	2	87,95
	3	88,14



Şekil 4.11. NaHSO₄ çözeltisi konsantrasyonunun performans üzerine etkisi



Şekil 4.12. Katı/Sıvı oranının performans istatistiği üzerine etkisi



Şekil 4.13 Reaksiyon süresinin performans istatistiği üzerine etkisi

4.7. Varyans Analizleri

Üleksitin NaHSO₄ ile reaksiyonunun optimum şartlarının belirlenmesi çalışmasında MİNİTAB paket programı kullanılmış olup, yine aynı programla varyans analizleri yapılmıştır. Varyans analiz hesaplamalarında aşağıdaki formüller kullanılmaktadır.

$$SS_A = \frac{\sum (A_i)^2}{n} - M, \quad SS_B = \frac{\sum (B_i)^2}{n} - M, \dots, \quad SS_Y = \frac{\sum (Y_i)^2}{n} - M \quad (4.2)$$

$$M = \frac{\sum (A_i + B_i + \dots + Y_i)^2}{N} \quad (4.3)$$

$$SD_A = (A \text{ parametresinin seviye sayısı} - 1) \quad (4.4)$$

A, B, ..., Y : Parametreler

- A_i : A parametresinin i seviyesi
n : Her bir seviyede yapılan deneyin tekrar sayısı
N : Toplam deney sayısı
SD : Parametrelerin serbestlik derecesi

$$MS_A = \frac{SS_A}{SD_A}, \quad MS_B = \frac{SS_B}{SD_B}, \quad (4.5)$$

$$SD_T = N - 1 \quad (4.6)$$

$$SD_{Hata} = SD_T - \sum SD_i \quad (4.7)$$

$$SS_{Hata} = SS_T - \sum (SS_A + SS_B + \dots) \quad (4.8)$$

$$SS_T = \sum Y_i^2 - M \quad (4.9)$$

$$MS_{Hata} = \frac{SS_{Hata}}{SD_{Hata}} \quad (4.10)$$

$$F_A = \frac{MS_A}{MS_{Hata}} \quad (4.11)$$

Deneyssel olarak bulunan $F_{Deneyssel}$ değeri ile EK-1 deki $F_{\text{Çizelge}}$ değerleri karşılaştırılarak parametrelerin etkinlikleri tespit edilmiştir. Eğer $F_{Deneyssel} > F_{\text{Çizelge}}$ ise, ilgili parametre etkindir, değilse parametre etkin değildir. Çizelge 4.10 ve 4.11’de tasarım deneyleri için varyans analizlerini verilmektedir

Çizelge 4.10. Optimizasyon deneyi için varyans analizi

Parametreler	Serbestlik Derecesi (SD _i)	Kareler Toplamı (SS _i)	Kareler Ortalaması (MS _i)	F	Etkinlik
A Sıcaklık (°C)	3	2403,55	801,18	258,22	Etkin
B Katı/Sıvı Oranı (g.mL ⁻¹)	3	742,62	247,54	79,78	Etkin
C Konsantrasyon (M)	3	290,49	96,83	31,21	Etkin
D Tane Boyutu (µm)	3	1029,39	343,13	110,59	Etkin
E Reaksiyon Süresi (dakika)	3	594,71	198,24	63,89	Etkin
Hata	16	49,64	3,10		
Toplam	49	5110,41			

EK 1’deki tablodaki değerleri kullanarak, $F_{(3,16),0,95}=3,24$ olduğu görülür. Çizelge 4.10’daki F değerleri Ek1 de bulunan F değerlerinden büyük olduğundan tüm parametreler etkindir.

Çizelge 4.11. Optimizasyon deneyi için varyans analizi

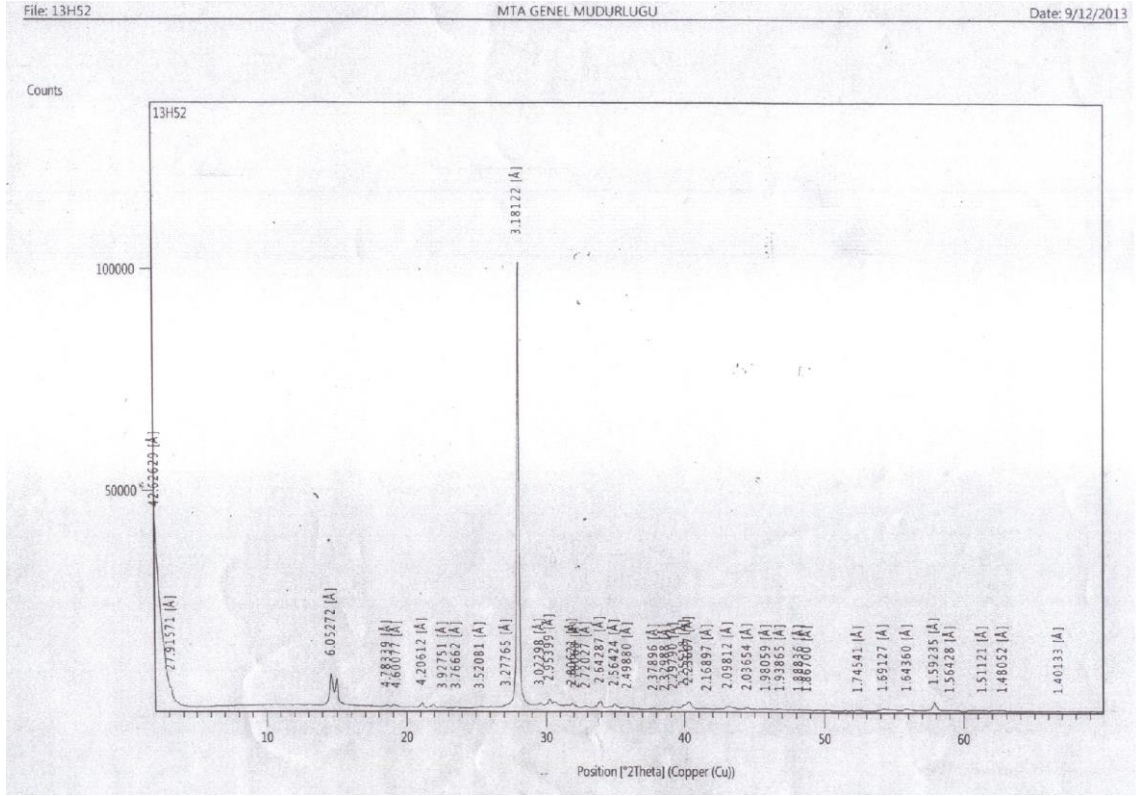
Parametreler	Serbestlik Derecesi (SD _i)	Kareler Toplamı (SS _i)	Kareler Ortalaması (MS _i)	F	Etkinlik	
A	Konsantrasyon (M)	2	133,16	66,58	13,24	Etkin
B	Katı/Sıvı Oranı (g.mL ⁻¹)	2	764,82	382,41	76,04	Etkin
C	Reaksiyon Süresi (dk)	2	118,49	59,25	11,78	Etkin
	Hata	11	55,32	5,03		
	Toplam	17	1071,79			

EK 1 deki tablodaki değerleri kullanarak, $F_{(2,11),0,95}=4,84$ Çizelge 4.11'deki F değerleri EK 1 de bulunan F değerlerinden büyük olduğundan tüm parametreler etkindir.

4.8. Borik asit eldesi

Sanayi üretiminde borik asit elde edilirken reaksiyon kaynama noktası sıcaklığına yakın sıcaklıklarda gerçekleştirilir ve doymun bir çözelti elde edilir. Eşitlik (5.6)'daki reaksiyona göre borik asit yanında jips ve Na_2SO_4 'da oluşmaktadır. Na_2SO_4 'ın 37°C 'ye kadar çözünürlüğü artmakta ve bu sıcaklıktan sonra azalmaktadır, borik asitin çözünürlüğü ise artan sıcaklıkla artmaktadır. Bu farktan yararlanılarak elde edilen bu çözelti 40°C 'ye kadar soğutulur ve kristallenen borik asit çözülden ayrılır. Çözeltinin doymun hale gelebilmesi için ikinci optimizasyon çalışmalarında ki optimum değerler kullanılarak (Katı/sıvı 1/6, sıcaklık 85°C , konsantrasyon 1,7 M, süre 120 dk, karıştırma hızı 700 devir/dk) çözelti doymun hale %85 doymun hale getirilmiştir. İlk yapılan deneyden alınan çözelti süzölmüş, süzüntü tekrar 1/6 oranında Üleksit ile muamele edilmiş, bu şekilde dört kere tekrarlanarak doymun hale getirilmiştir. Daha sonra bu doymun çözelti soğutulur ve borik asit kristalleri elde edilmiştir. Birinci deneyde üleksitin tamamı çözülmüş ve çözülmüş H_3BO_3 olarak %43 doymun hale getirilmiştir. Elde edilen çözelti 85°C 'de süzölmüş ve katı kısımdan ayrılan çözelti tekrar optimum değerler kullanılarak Üleksit ile muamele edilmiş ve elde edilen çözelti H_3BO_3 olarak %60 doymun hale getirilmiştir. Aynı şekilde yukardaki bahsedildiği deneyler 2 kere daha tekrarlanmış ve sırasıyla %74,78 ve sonuncusunda %85 H_3BO_3 olarak doymun hale

getirilmiştir. Daha sonra elde edilen bu doygun çözelti 40°C' ye soğutularak borik asit kristalleri elde edilmiştir. Elde edilen kristallerin X-Ray analizi aşağıdaki Şekil 4.14'de gösterilmiştir.



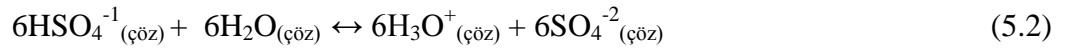
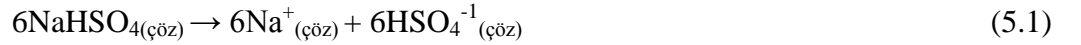
Şekil 4.14. Elde edilen borik asit için X-Ray analiz sonucu

5. TARTIŞMA ve SONUÇ

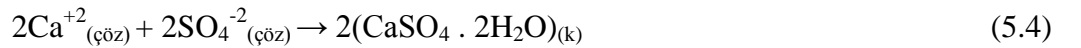
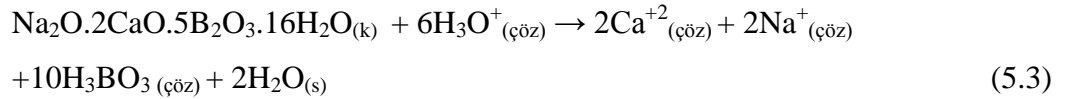
5.1. Çözünme Reaksiyonları

Üleksitin çözündürülmesine ait deneylerde kullanılan parametreler sırasıyla reaksiyon sıcaklığı, NaHSO₄ çözeltisi konsantrasyonu, tane boyutu, karıştırma hızı ve katı/sıvı oranıdır.

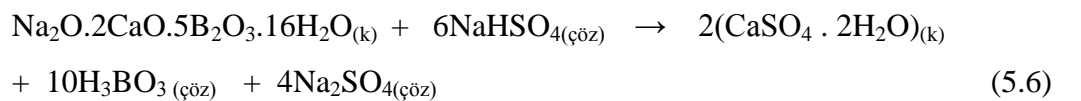
Üleksit cevherinin çözündürülmesi sırasında aşağıdaki reaksiyonlar meydana gelmektedir.



Üleksit çözeltiye eklendiği zaman reaksiyon aşağıdaki gibi olur.



Toplam reaksiyon:



5.2. Kinetik Modelleme

Katı sıvı reaksiyon hızı heterojen reaksiyon modeliyle elde edilir (Levenspiel 1972; Mazet 1992).

Reaksiyon hızını kontrol eden basamağı bulmak için elde edilen deneysel veriler reaksiyona girmemiş çekirdek modeline göre analiz edildi. Herhangi bir kalsinasyon işlemine tabi tutulmayıp orijinal haliyle kullanıldığı için taneciklerin yeterli gözeneklere sahip olmadığı ve kompakt kütleler halinde oldukları dikkate alınarak sadece heterojen reaksiyon modelleri kullanılarak hız kontrol basamağı elde edilmeye çalışılmıştır.

Katı ile sıvı reaksiyon hızları, heterojen ve homojen reaksiyon modellerine göre açıklanabilir. Heterojen reaksiyon modeli için her kontrol mekanizmasına göre hız eşitlikleri verebilir. Üleksit mineralleri poroz olmadığından kinetik veriler hız basamağını belirlemek için reaksiyona girmemiş nüve modeline göre analiz edilmiştir. En yüksek dirence sahip olan basamak hız kontrol basamağıdır. Katı sıvı sistemler için kullanılan model analitik ve nümerik metotlardır.

Reaksiyona girmemiş çekirdek modeli için kullanılan integre hız eşitlikleri Çizelge 5.1'de gösterilmiştir. Elde edilen deneysel veriler bu eşitliklerde kullanılarak hızı kontrol eden basamak tayin edilmiştir.

Hızı kontrol eden basamakların en yüksek dirence sahip olanı reaksiyon hızını kontrol eden basamaktır.

Çizelge 5.1. Reaksiyona girmemiş çekirdek modeline göre integre hız ifadeleri

Hız kontrol adımı	Hız eşitliği		
Yüzeyden kimyasal kontrollü	$t/t^* = [1 - (1 - X_B)^{1/3}]$	$t^* = \rho_B R / bksC_{Ag}$	(5.7)
Akışkan filminden difüzyonla kontrollü	$t/t^* = X_B$	$t^* = \rho_B R / 3bkgC_{Ag}$	(5.8)
Kül veya ürün filminden difüzyonla kontrollü	$t/t^* = [1 - 3(1 - X_B)^{2/3} + 2(1 - X_B)]$	$t^* = \rho_B R^2 / 6bDeC_{Ag}$	(5.9)

Cevherin ortalama tane çapı $R = 0,923$ cm,

Cevherin ortalama molekül ağırlığı = 812 gr/mol,

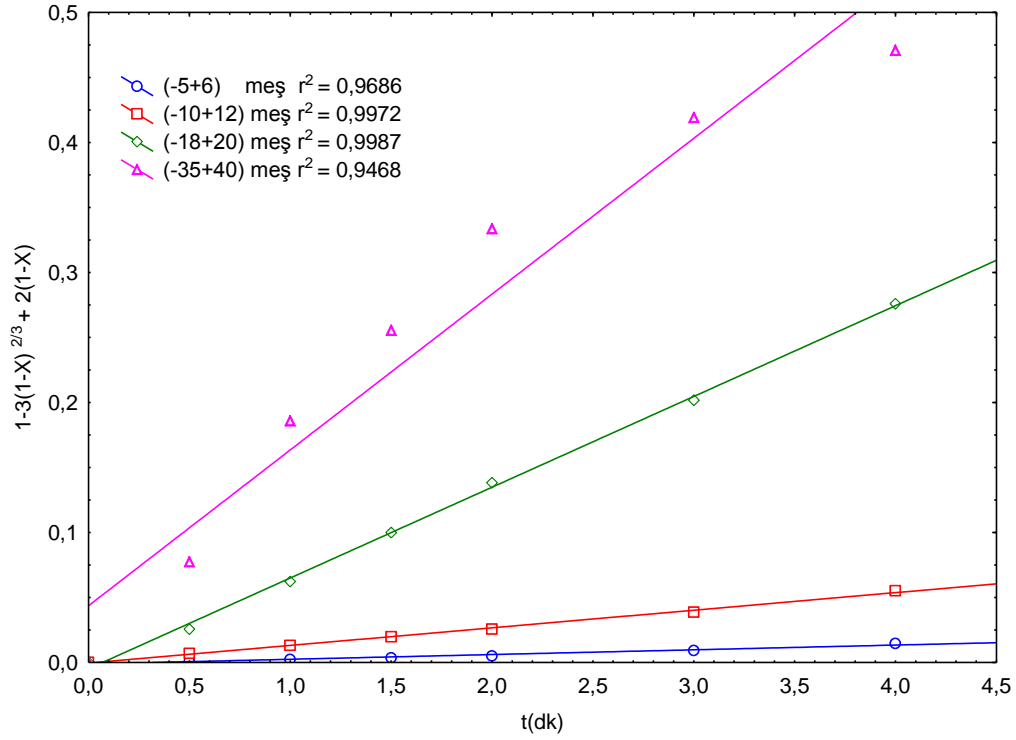
Cevherin ortalama yoğunluğu $\rho_B = 1,95 \cdot 10^{-3}$ mol/cm³,

5.3. Parametrelerin Değerlendirilmesi

5.3.1. Tane boyutuna bağımlılık

Üleksit cevherinin NaHSO₄ çözeltisindeki çözünme hızı üzerine tane boyutunun etkisi, her iki durumda da -5+6, -10+12, -18+20, -30+35 meş tane boyutları kullanılarak incelenmiştir. Tüm fraksiyonlarla yapılan denemelerden elde edilen sonuçlar için,

$1 - 3(1 - X)^{(2/3)} + 2(1 - X)$ ile t arasında grafik çizilmiştir. Şekil 5.1'den görüldüğü gibi tane boyutunun azalması ile çözünme hızı da artmaktadır. Tane boyutunun küçülmesi ile birim ağırlık başına düşen tanecik sayısı ve dolayısıyla yüzey alanı artmaktadır. Böylece akışkan reaktan ile katı tanecik arasında temas yüzeyi artacağından çözünme hızının artması da beklenen bir sonuçtur.



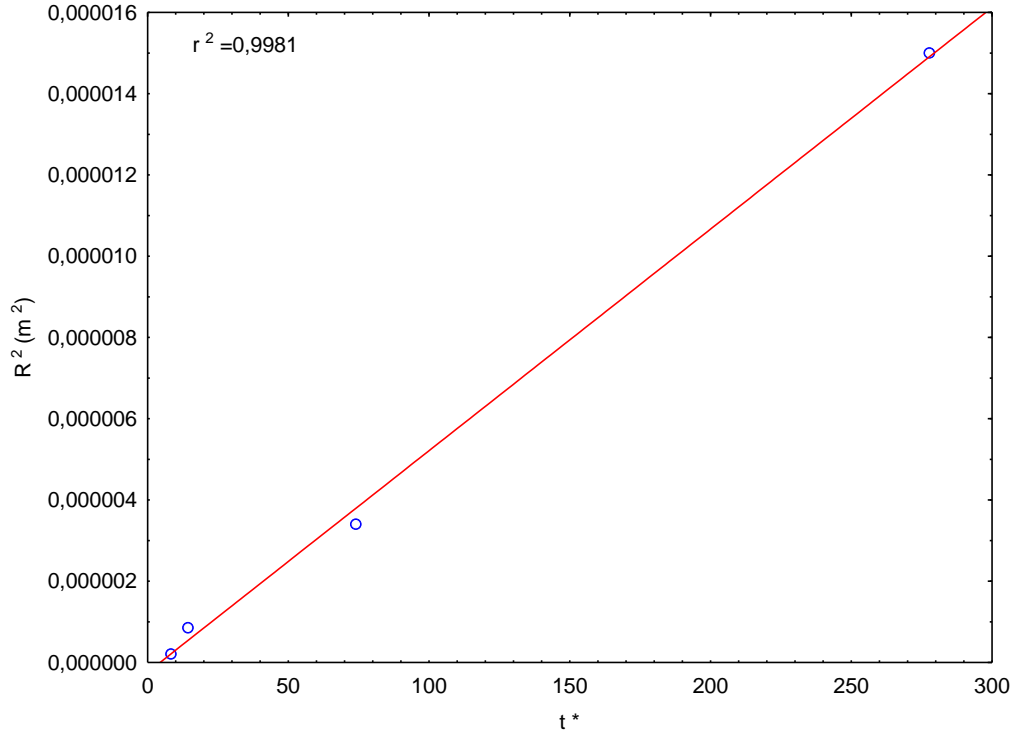
Şekil 5.1. Çalışılan farklı tane boyutları için NaHSO₄ çözeltilerinde t'nin $1-3(1-X)^{(2/3)} + 2(1-X)$ ile olan değişimi

Deneylelerimizde kullandığımız tane boyutlarında her bir doğrunun NaHSO₄ çözeltisindeki t* değerleri Çizelge 5.2'de verilmiştir.

Çizelge 5.2. Değişik tane boyutları için elde edilen t* değerleri

Tane boyutu (meş)	Ortalama Tane boyutu (mm)	t* (dk)
-5+6	3,873	277,78
-10+12	1,844	74,07
-18+20	0,923	14,33
-35+40	0,461	8,35

NaHSO₄ ile üleksitin reaksiyonu için t*'nın R² ile olan değişimi sırasıyla Şekil 5.2'de verilmiştir.

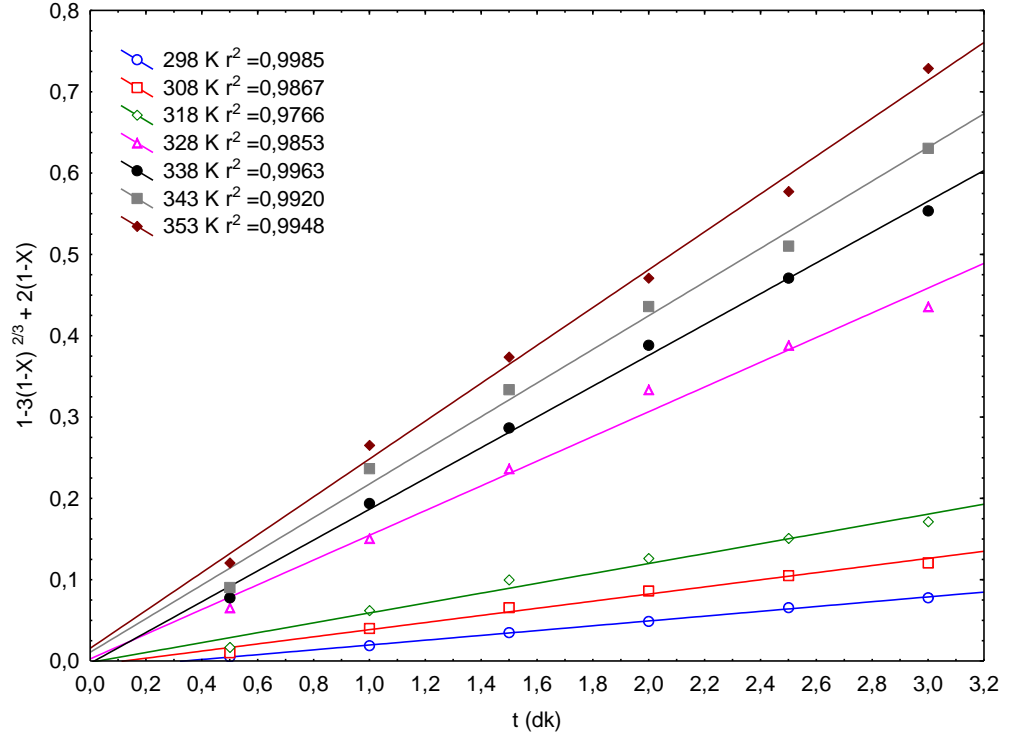


Şekil 5.2. t*'nın R² ile olan değişimi

Reaksiyona girmemiş çekirdek modeline göre integrale hız ifadeleri içerisinde yer alan ve Çizelge 5.2'de verilen hız eşitliklerine göre t* ile R² değerinin lineer değişmesi gerekmektedir. Bu nedenle R²'ye karşı her iki durum için elde edilen t* değeri grafik edildiğinde eğrilerin lineer olması reaksiyonun kül filminden kontrollü olduğunun bir delilidir.

5.3.2. Reaksiyon sıcaklığına bağımlılık

Üleksit cevherinin NaHSO₄ çözeltilerindeki çözünme hızı üzerine reaksiyon sıcaklığının etkisi, 25, 35, 45, 55, 65, 70 ve 80°C'ler de incelenmiştir. Denemelerde elde edilen sonuçlar için $1-3(1-X)^{2/3}+2(1-X)$ ile t arasında grafik çizilmiş ve Şekil 5.3'de verilmiştir.



Şekil 5.3. Çalışılan farklı sıcaklıklar için NaHSO₄ çözeltisindeki t'nin $1-3(1-X)^{2/3} + 2(1-X)$ ile olan değişimi

Şekil 5.3'den görülebileceği gibi sıcaklığın artması ile çözünme hızı da artmaktadır. Sıcaklığın artması ile moleküllerin kinetik enerjileri artmış ve birim zaman içerisindeki çarpışma sayıları artmıştır. Buna bağlı olarak reaksiyon hızı artmıştır. Bu durum, sıcaklığın artması ile dönüşümün de artacağını doğrulamaktadır.

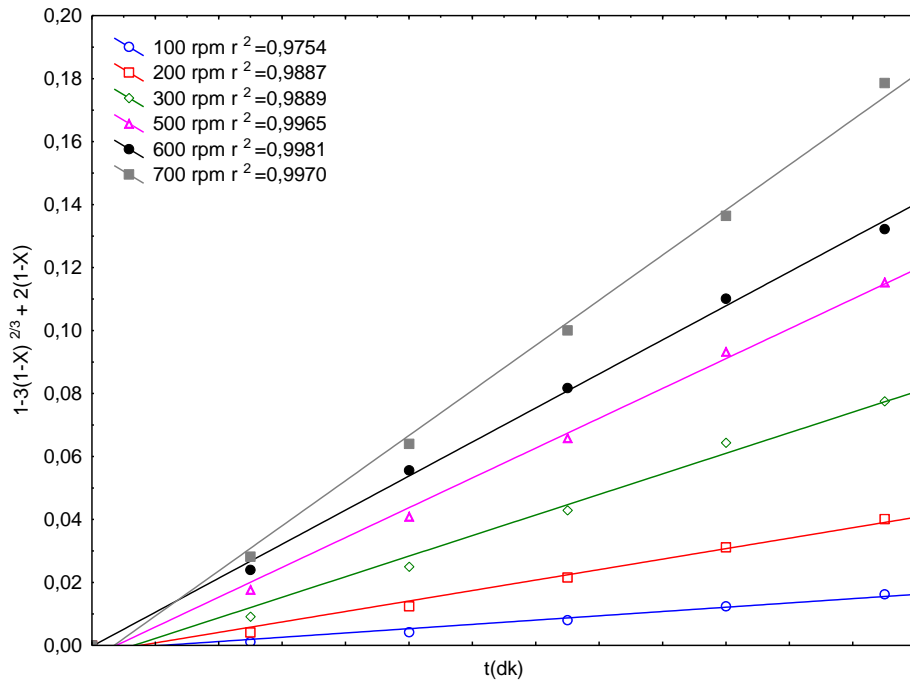
Deneylelerimizde kullandığımız sıcaklıklarda her bir doğrunun eğiminden bulunan t* değerleri Çizelge 5.4'de verilmiştir.

Çizelge 5.4. Değişik sıcaklık değerleri için elde edilen t^* değerleri

Sıcaklık (°C)	t^* (dk)
25	33,78
35	22,83
45	16,45
55	6,58
65	5,28
70	4,83
80	4,30

5.3.3. Karıştırma hızına bağlılık

Üleksit cevherinin NaHSO_4 çözeltisindeki çözünme hızı üzerine karıştırma hızının etkisi; her iki çözelti durumu için, 100, 200, 300, 500, 600, 700 devir/dk değerlerinde incelenmiştir. NaHSO_4 çözeltisindeki denemelerde elde edilen sonuçlar için $1-3(1-X)^{2/3} + 2(1-X)$ ile t arasında grafikler çizilmiş ve Şekil 5.4'de verilmiştir. Şekil 5.4'den görüldüğü gibi, karıştırma hızının artması ile çözünme değeri de artmaktadır.



Şekil 5.4. Çalşılan farklı karıştırma hızları için NaHSO_4 çözeltisindeki t 'nin $1-3(1-X)^{2/3} + 2(1-X)$ ile olan değişimi

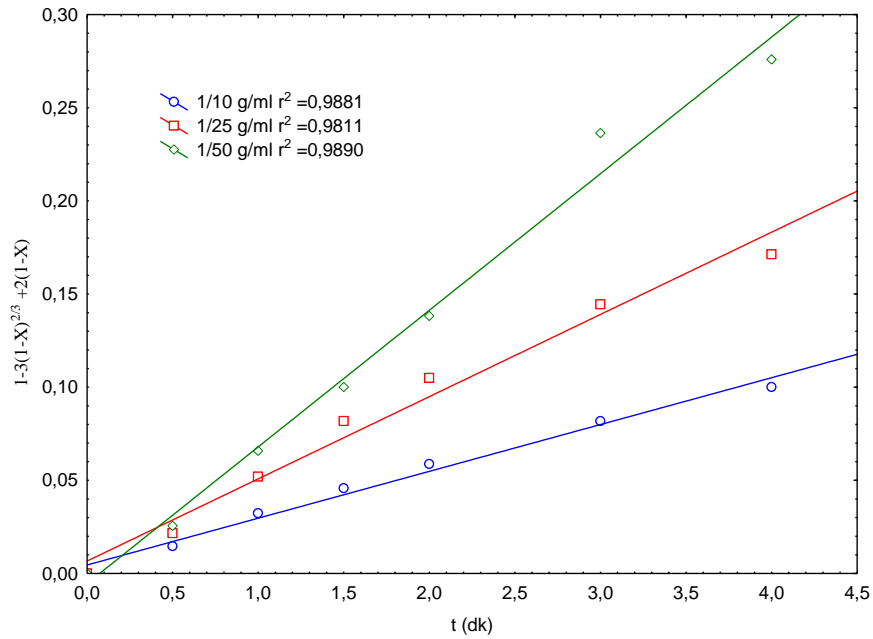
Deneylemizde kullandığımız karıştırma hızlarında çizilen her bir doğrunun eğiminden NaHSO_4 çözeltisi için bulunan t^* değerleri Çizelge 5.5’de verilmiştir.

Çizelge 5.5. Değişik karıştırma hızları için elde edilen t^* değerleri

Karıştırma Hızı (rpm)	$t^*(\text{dk})$
100	147,06
200	60,24
300	30,58
500	21,10
600	18,48
700	13,97

5.3.4. Katı/Sıvı oranına bağlılık

Üleksit cevherinin NaHSO_4 çözeltisindeki çözünme hızı üzerine katı/sıvı oranının etkisi 1/50, 1/25, 1/10 oranlarında incelenmiştir. Denemelerde elde edilen sonuçlar için $1-3(1-X)^{2/3} + 2(1-X)$ ile t arasında grafikler çizilmiş ve Şekil 5.5’de verilmiştir. Şekil 5.5’den görüldüğü gibi katı/sıvı oranının artması ile çözünme hızı azalmaktadır.



Şekil 5.5. Çalışılan farklı katı/sıvı oranları için t 'nin $1-3(1-X)^{2/3} + 2(1-X)$ ile olan değişimi

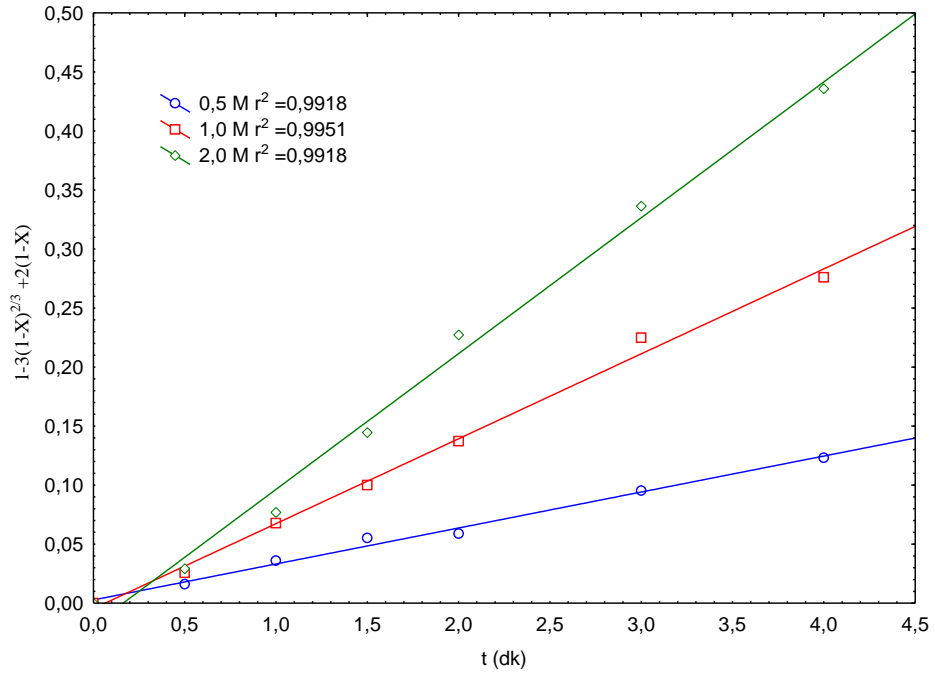
Şekil 5.9’da her bir doğrunun eğiminden NaHSO_4 için bulunan t^* değerleri Çizelge 5.6’da verilmiştir.

Çizelge 5.6. Değişik katı/sıvı oranları için elde edilen t^* değerleri

Katı/sıvı (g/mL)	$t^*(\text{dk})$
1/50	8,35
1/25	22,68
1/10	39,84

5.3.5. NaHSO_4 çözeltisi konsantrasyonuna bağlılık

Üleksit cevherinin NaHSO_4 çözeltisindeki çözünme hızı üzerine NaHSO_4 çözeltisi konsantrasyonunun etkisi 0,5 – 1 – 2 M için incelenmiştir. Denemelerde elde edilen sonuçlar için $1-3(1-X)^{2/3} +2(1-X)$ ile t arasında grafikler çizilmiş ve Şekil 5.6’da verilmiştir. Şekil 5.6’ dan görüldüğü gibi incelenen konsantrasyonlarda NaHSO_4 çözeltisi konsantrasyonunun artmasıyla çözünme hızı artmaktadır.



Şekil 5.6. Çalışılan NaHSO₄ çözeltisi konsantrasyonları için t'nin $1-3(1-X)^{2/3} + 2(1-X)$ ile olan değişimi

Çizelge 5.6. Değişik NaHSO₄ çözeltisi konsantrasyonları için elde edilen t* değerleri

NaHSO ₄ çözeltisi konsantrasyonu (M)	t* (dk)
0,5	32,79
1	13,91
2	8,69

5.4. Kinetik Değerlendirme

Denemeler için elde edilen sonuçlar daha öncede belirtildiği gibi heterojen reaksiyon modellerine uygulanmış ve kül filminden difüzyonla kontrollü reaksiyon modeline uyduğu belirtilmiştir.

Regresyon analizleri deneysel verilerin eşitlik 5.9 ile ilişkili olduğunu göstermiştir ki bu çözünmenin kül filminden difüzyonla kontrollü olduğu anlamına gelir. Reaksiyon sırasında CaSO₄.2H₂O çöker. Bu yüzden reaksiyonun kül veya ürün filminden

difüzyonla kontrollü ya da hem kül filminden hem de yüzeyden reaksiyonla kontrollü olabileceği düşünülebilir. En yüksek lineerlik iki model arasında kül filminden difüzyonla kontrollü olduğu durum için bulunmuştur. $1-3(1-X)^{2/3} +2(1-X)$ ifadesinin zamana karşı değişimi sıcaklık, karıştırma hızı, katı/sıvı oranı ve tane boyutu için grafikleri çizilmiştir. Aktivasyon enerjisi yapılan hesaplamalardan 36,37 kJ/mol bulunmuştur. Bu değerde çözünmenin kül filminden difüzyonla kontrollü olduğunun bir işaretidir. Literatürde kül filminden difüzyonla kontrollü olması durumunda aktivasyon enerjisinin 40 kJ/mol'den az olması gerektiği geçmektedir (Jackson 1986). Benzer sonuçlar literatürde yer almaktadır. (Yartaşı 1986; Alkan 2004). Ayrıca kül filminden difüzyonla kontrollü reaksiyon sistemlerinde t^* 'nin R^2 ile doğru orantılıdır (Levenspiel). Şekil 5.3'de R^2 ile t^* arasındaki grafikte r^2 değeri 0,9981 gibi yüksek bir oranla uyum göstermiştir. Bu yüksek uyum da kül filminden difüzyonla kontrollü modele uyduğunun işaretidir.

Dönüşüm reaksiyon hızının,

$$1-3(1-X)^{2/3} +2(1-X) = kt^n$$

şeklinde bir modelle ifade edilebileceği söylenmiştir. Eşitlikte X, katı bir maddenin t anındaki dönüşüm kesri, k, reaksiyon hız sabitidir.

$\ln[1-3(1-X)^{2/3} +2(1-X)]$ 'e karşı deneylerdeki bütün parametreler kullanılarak çoklu regresyon yapıldı. Çoklu regresyonda bütün deneysel veriler (148 veri) kullanıldı. n=1 olarak bulundu ve regresyon analizi neticesinde aşağıdaki bağıntı elde edildi.

$$1-3(1-X)^{2/3} +2(1-X) = kt \quad (5.10)$$

Burada $k=f(R_p, C_{A0}, K/S, K.H. \text{ ve } T)$ ' dir.

$$k= k_0 (R_p)^a (C_{A0})^b (K/S)^c (K.H.)^d e^{-E/RT} \quad (5.11)$$

ifade edilir. Burada a, b, c, d, E ve k_0 değerleri bulunmuştur.

5.4.1. Tane boyutuna bağımlılık

Başlangıç hızı ile tane boyutu arasındaki bağıntının

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

$$k_1 = k_0 (C_{AO})^b (K/S)^c (K.H)^d e^{-E/RT}$$

$$k_1 = \text{sabit}$$

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

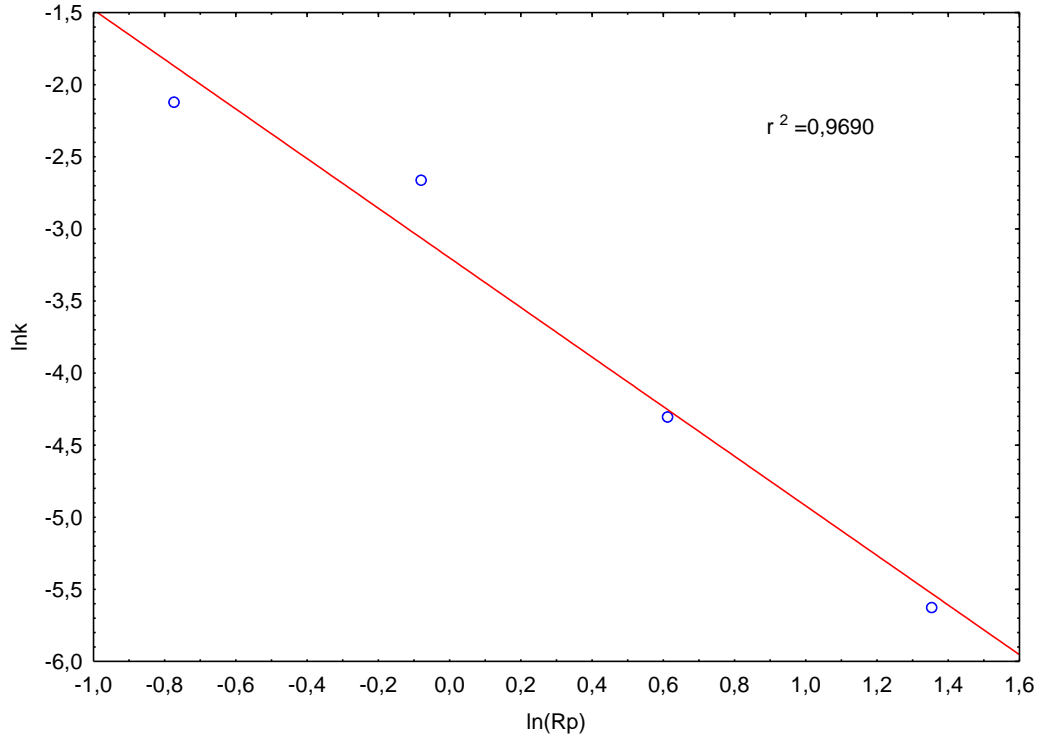
şeklinde olduğu kabul edilerek $\ln k$ değerlerine karşılık $\ln Rp$ grafik edilmiş ve elde edilen doğrunun eğiminden $a = -1,72$ olarak bulunmuştur. k değerleri Şekil 5.1' deki doğruların eğimidir. Buradan

$$k = k_1(Rp)^{-1,72} \text{ şeklinde yazılabilir.}$$

Burada k_1 sabiti tane boyutuna bağlı değildir.

Çizelge 5.7. Değişik tane boyutları için k , Rp , $\ln k$ ve $\ln Rp$ değerleri

Ortalama Tane Boyutu (mm)	$\ln Rp$	k	$\ln k$	a
3,873	1,354	0,0036	-5,63	-1,72
1,844	0,612	0,0135	-4,30	
0,923	-0,08	0,0698	-2,66	
0,461	-0,774	0,1198	-2,12	



Şekil 5.7. lnk' nın lnRp' ye karşı değişim grafiği

5.4.2. NaHSO₄ çözeltisi konsantrasyonuna bağımlılık

Şekil 5.6'daki doğruların eğiminden her bir asit konsantrasyonu için görünür hız sabitleri bulunmuştur.

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

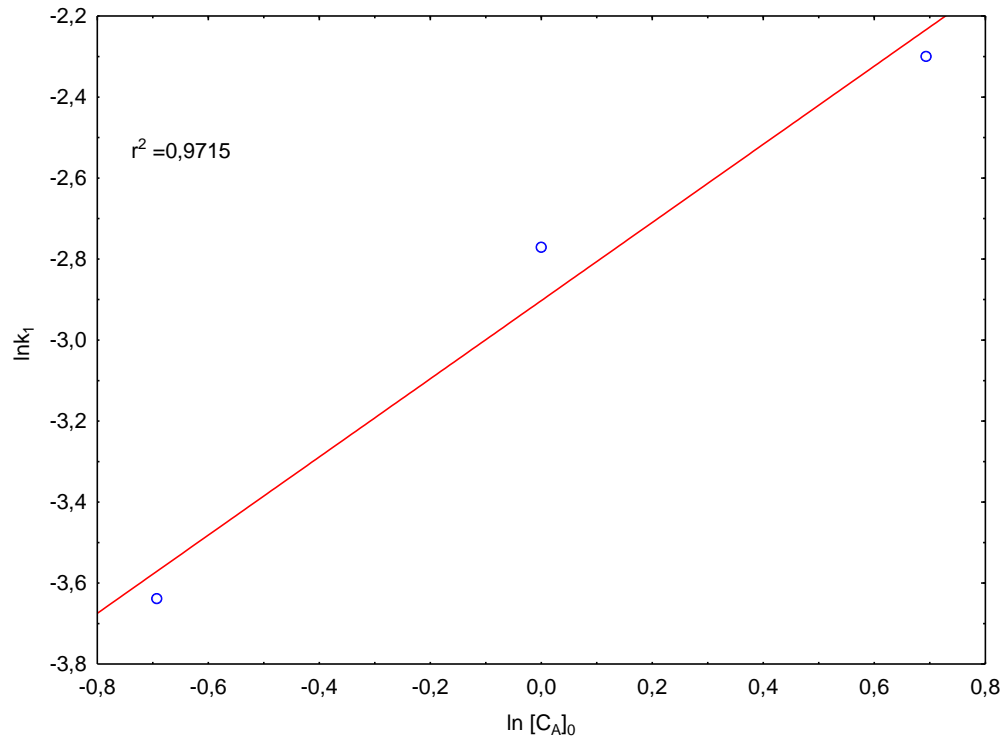
eşitliğinden bağımsız k_1 değerleri hesaplanmış ve bu değerlere karşılık gelen asit konsantrasyonları Çizelge 5.8'de verilmiştir.

Reaksiyon hız sabiti (k_1) ile asit konsantrasyonu arasında $k_1 = k_2[C_A]_0^b$ şeklinde ilişki olduğu kabul edilerek ln k_1 değerlerine karşılık ln C_{A0} değerleri grafik edilmiş ve grafiğin eğiminden $b = 0,97$ bulunmuştur. Buna göre,

$k_1 = k_2 (R_p)^{-1.72} [C_A]_0^{0.97}$ eşitliği elde edilmiştir. Buradaki k_2 , tane boyutu ve asit konsantrasyonundan bağımsızdır.

Çizelge 5.8. Değişik NaHSO_4 çözeltisi konsantrasyonları için k , $[C_A]_0$, $\ln[C_A]_0$, $\ln k_1$ değerleri

Asit konsantrasyonu (M)	$\ln[C_A]_0$	k	$k_1 = k/(R_p)^a$ ($R_p = 0,923$ mm)	$\ln k_1$	b
0,5	-0,693	0,030	0,0263	-3,64	-0,97
1	0	0,072	0,0626	-2,77	
2	0,693	0,115	0,1002	-2,30	



Şekil 5.8. $\ln k_1$ 'in $\ln[C_A]_0$ 'a karşı değişim grafiği

5.4.3. Katı/ Sıvı oranına bağımlılık

Şekil 5.5'deki doğruların eğiminden her bir katı/sıvı oranı için görünür hız sabitleri bulunmuştur.

$k = k_2 (Rp)^a [C_A]_0^b$ eşitliğinden tane boyutu ve asit konsantrasyonundan bağımsız k_2 değerleri hesaplanmış ve bu değerler Çizelge 5.9'da verilmiştir. Reaksiyon hız sabiti k_2 ile katı/sıvı oranı arasında $k_2 = k_3 (K/S)^c$ şeklinde bir ilişkinin olduğu kabul edilerek

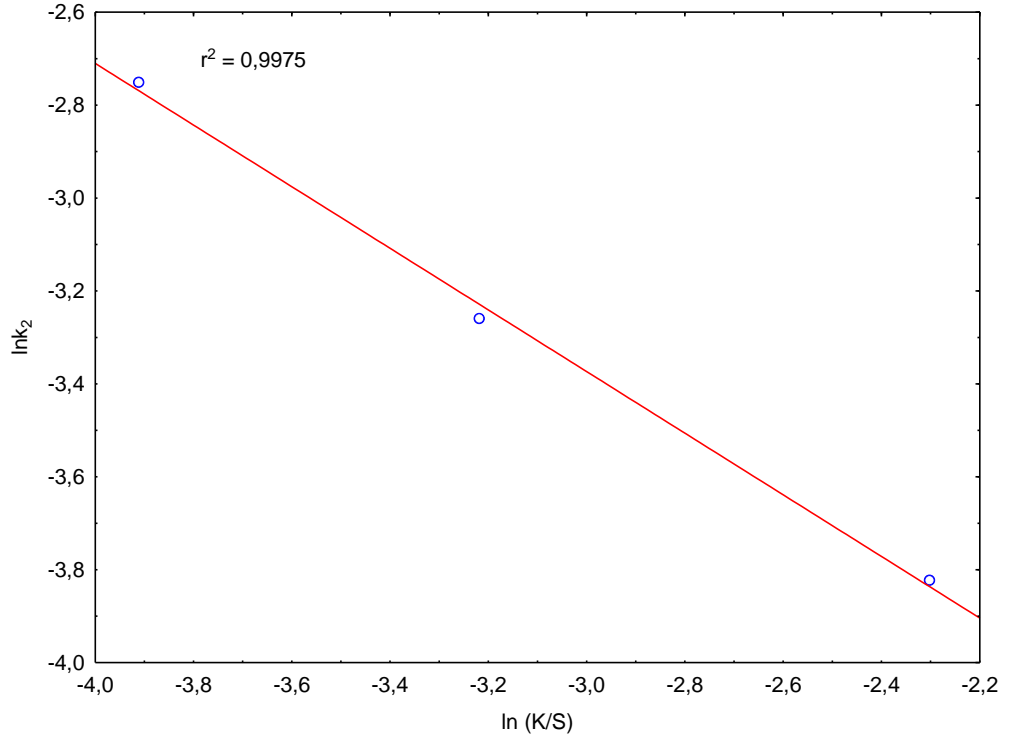
$\ln k_2$ değerlerine karşı $\ln(K/S)$ değerleri grafik edilmiş ve elde edilen doğrunun eğiminden $c = -0,66$ olarak bulunmuştur. Buna göre,

$$k_2 = k_3 (Rp)^{-1,72} [C_A]_0^{0,97} (K/S)^{-0,66}$$

şeklinde bir eşitlik elde edilir. Buradaki k_3 , tane boyutu, asit konsantrasyonu ve katı/sıvı oranından bağımsızdır. K/S oranı, $\ln(K/S)$, k , k_2 ve $\ln k_2$ değerleri çizelge 5.9' da verilmiştir.

Çizelge 5.9. Değişik Katı/Sıvı oranları için k , (K/S) , $\ln(K/S)$, $\ln k_2$ değerleri

Katı/Sıvı Oranı (g/mL)	$\ln(K/S)$	k	$k_2 = k / (Rp)^a [C_A]_0^b$ ($Rp = 0,923$ mm)	$\ln k_2$	c
0,02	-3,91	0,073	0,0639	-2,75	-0,66
0,04	-3,22	0,044	0,0384	-3,26	
0,1	-2,30	0,025	0,0219	-3,82	



Şekil 5.9. $\ln k_2$ ' nin $\ln(K/S)$ ' ya karşı değişim grafiği

5.4.4. Karıştırma hızına bağımlılık

Şekil 5.7'deki doğruların eğiminden her bir karıştırma hızı oranı için görünür hız sabitleri bulunmuştur. $k = k_3 (R_p)^a [C_A]_0^b (K/S)^c$ eşitliğinden tane boyutu, asit konsantrasyonu ve katı/sıvı oranından bağımsız k_3 değerleri hesaplanmış ve bu değerler çizelge 5.10' da verilmiştir. Reaksiyon hız sabiti k_3 ile katı/sıvı oranı arasında

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

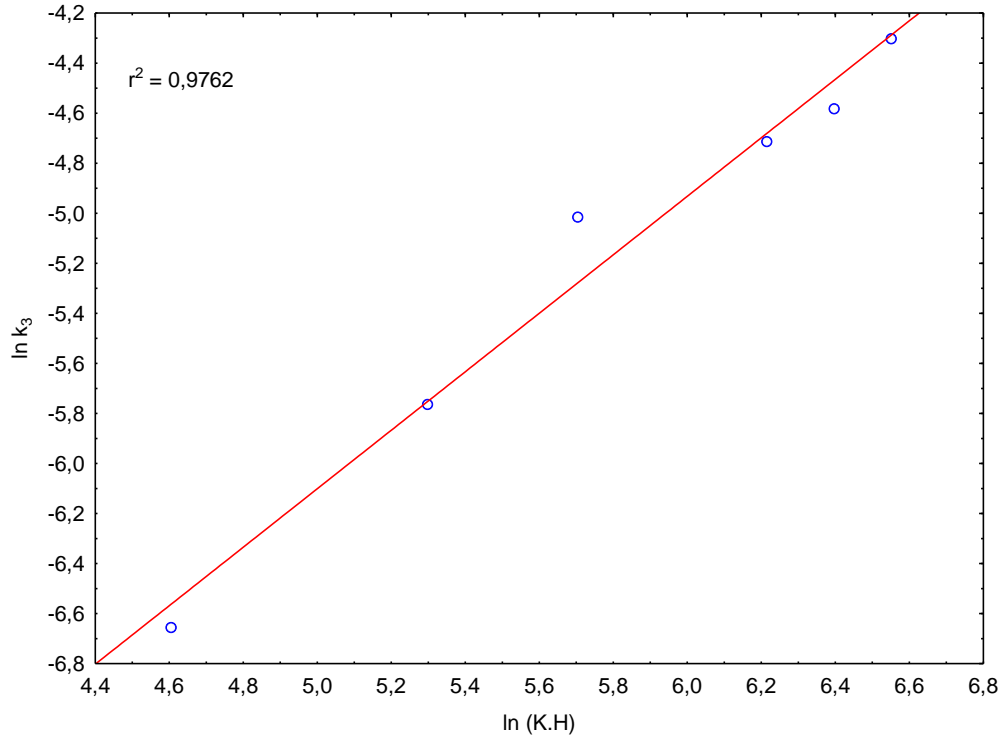
şeklinde bir ilişkinin olduğu kabul edilerek $\ln k_3$ değerlerine karşı $\ln(K.H)$ değerleri grafik edilmiş ve elde edilen doğrunun eğiminden $d=1,17$ olarak bulunmuştur. Buna göre,

$$k_3 = k_4 (R_p)^{-1,72} [C_A]_0^{0,97} (K/S)^{-0,66} (K.H.)^{1,17}$$

şeklinde bir eşitlik elde edilir. Buradaki k_4 , tane boyutu, asit konsantrasyonu, katı/sıvı oranı ve karıştırma hızından bağımsızdır. $K.H$, $\ln(K.H)$, k , k_3 ve $\ln k_3$ değerleri çizelge 5.10’ da verilmiştir.

Çizelge 5.10. Değişik karıştırma hızları için k , $(K.H)$, $\ln(K.H)$, $\ln k_3$ değerleri

Karıştırma Hızı (Devir/Dk)	$\ln(K.H)$	k	$k_3=k/(Rp)^a [C_A]_0^b (K/S)^c$ ($Rp=0,923$ mm)	$\ln k_3$	d
100	4,605	0,0068	0,0013	-6,656	1,17
200	5,298	0,0166	0,0031	-5,763	
300	5,703	0,0351	0,0066	-5,014	
500	6,214	0,0474	0,0089	-4,714	
600	6,396	0,0541	0,0102	-4,581	
700	6,551	0,0716	0,0135	-4,301	



Şekil 5.10. $\ln k_3$ ’ ün $\ln(K.H.)$ ’ na karşı değişim grafiği

5.4.5. Reaksiyon sıcaklığına bağımlılık

Şekil 5.5'deki doğruların eğiminden her bir reaksiyon sıcaklığı için görünür hız sabitleri bulunmuştur.

$k = k_4 (Rp)^a [C_A]_0^b (K/S)^c (K.H)^d$ eşitliğinden tane boyutu, $NaHSO_4$ çözeltisi konsantrasyonu, katı/sıvı oranı ve karıştırma hızından bağımsız k_4 değerleri hesaplanmış ve bu değerler Çizelge 5.11' de verilmiştir. Reaksiyon hız sabiti k_4 ile reaksiyon sıcaklığı arasında

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

şeklinde bir ilişkinin olduğu kabul edilerek $\ln k_4$ değerlerine karşılık $1/T$ değerleri grafik edilmiş ve elde edilen doğrunun eğiminden aktivasyon enerjisi 36,37 kJ/mol ve Arrhenius sabiti ise 6,17 olarak bulunmuştur. $k_4, \ln k_4, T, 1/T$ değerleri Çizelge 5.11'de verilmiştir.

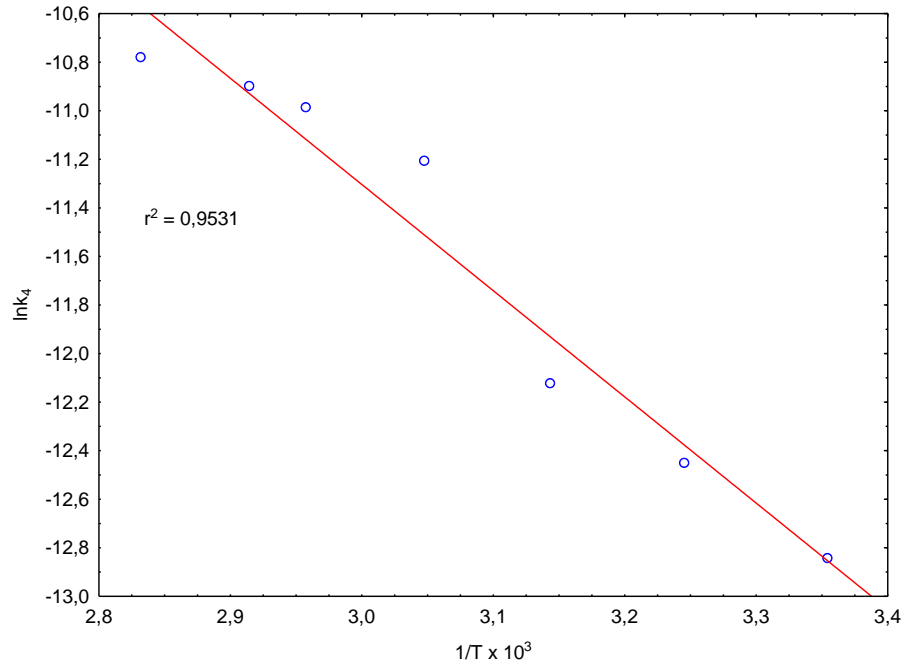
Bu sonuçlara göre incelenen parametrelerin etkisini gösteren a, b, c, d, E ve k_0 değerlerinin yerine konulmasıyla Üleksit cevherinin $NaHSO_4$ çözeltilerindeki dönüşümünü temsil eden hız ifadesi

$$1 - 3(1-X)^{2/3} + 2(1-X) = [6,17 \cdot (Rp)^{-1,72} \cdot [C_A]_0^{0,97} \cdot (K/S)^{-0,66} \cdot (K.H)^{1,17} \cdot e^{-4374,4/T}] t$$

şeklinde bir matematiksel model olarak elde edilmiştir.

Çizelge 5.11. Değişik reaksiyon sıcaklıkları için k , k_4 , $\ln k_4$, T , $1/T$ değerleri

T (K)	$1/T \times 10^3$	k	$k_4 = k/(Rp)^a$ $[C_A]_0^b (K.H)^c (K.H)^d$ ($Rp=0,923$ mm)	$\ln k_4$	-E/R
298,15	3,354	0,0296	$2,647 \cdot 10^{-06}$	-12,84	-4374,4
308,15	3,245	0,0438	$3,918 \cdot 10^{-06}$	-12,44	
318,15	3,143	0,0608	$5,438 \cdot 10^{-06}$	-12,12	
328,15	3,047	0,1520	$1,359 \cdot 10^{-05}$	-11,20	
338,15	2,957	0,1894	$1,694 \cdot 10^{-05}$	-10,98	
343,15	2,914	0,2070	$1,851 \cdot 10^{-05}$	-10,89	
353,15	2,831	0,2328	$2,082 \cdot 10^{-05}$	-10,77	

**Şekil 5.11.** $1/T$ ' nin $\ln k_4$ ' e karşı değişim grafiği**5.4.6. Deney sisteminde t^* değerlerine karşılık elde edilen D_e değerleri**

Hız kontrol adımı	Hız eşitliği
Kül veya ürün filminden difüzyonla kontrollü	$t/t^* = [1 - 3(1 - X_B)^{2/3} + 2(1 - X_B)]$ $t^* = \rho_B R^2 / 6bDeC_{Ag}$

Yukarıdaki hız ifadesi kullanılarak elde edilen D_e değerleri aşağıda Çizelge 5.12’de verilmiştir.

Çizelge 5.12. t^* değerlerine karşılık Elde edilen D_e değerleri

T (K)	C (mol/L)	K.H. (rpm)	K/S (g/mL)	Rp (mm)	t^* (min)	D_e (m^2/s)
298	1.0	700	0.02	0.923	33.78	1.68×10^{-10}
308	1.0	700	0.02	0.923	22.83	2.48×10^{-10}
318	1.0	700	0.02	0.923	16.44	3.45×10^{-10}
328	1.0	700	0.02	0.923	6.58	8.63×10^{-10}
338	1.0	700	0.02	0.923	5.28	1.07×10^{-9}
343	1.0	700	0.02	0.923	4.83	1.17×10^{-9}
353	1.0	700	0.02	0.923	4.29	1.32×10^{-9}
308	0.5	700	0.02	0.923	32.78	3.46×10^{-10}
308	1.0	700	0.02	0.923	13.90	4.08×10^{-10}
308	2.0	700	0.02	0.923	8.68	3.27×10^{-10}
308	1.0	100	0.02	0.923	147.05	3.86×10^{-11}
308	1.0	200	0.02	0.923	60.24	9.43×10^{-11}
308	1.0	300	0.02	0.923	30.58	1.85×10^{-10}
308	1.0	500	0.02	0.923	21.09	2.69×10^{-10}
308	1.0	600	0.02	0.923	18.48	3.07×10^{-10}
308	1.0	700	0.02	0.923	13.96	4.06×10^{-10}
308	1.0	700	0.02	0.923	13.64	4.16×10^{-10}
308	1.0	700	0.04	0.923	22.67	2.50×10^{-10}
308	1.0	700	0.1	0.923	39.84	1.42×10^{-10}
308	1.0	700	0.02	0.461	8.35	1.69×10^{-10}
308	1.0	700	0.02	0.923	14.32	3.96×10^{-10}
308	1.0	700	0.02	1.844	74.07	3.06×10^{-10}
308	1.0	700	0.02	3.873	277.77	3.60×10^{-10}

5.5. Optimizasyon İçin Değerlendirme

Yapılan optimizasyon denemeleri bir PC yardımıyla minitab paket programı kullanılarak istatistiksel değerlendirmeler yapılmıştır. Yapılan istatistiksel değerlendirmeler sonucu elde edilen B_2O_3 'ün çözünmesi için ANOVA tablosu Çizelge 4.10 ve 4.11’de verilmiştir. Bu deneysel veriler incelendiğinde birinci optimizasyon denemelerinde üleksitin çözünmesi üzerine seçilen çalışma şartlarında bütün

parametrelerin etkili olduğu görülmüştür. Optimum şartlar Sıcaklık 85°C, katı/sıvı oranı 1/9 g/mL, konsantrasyon 1,3 M, tane boyutu -10 meş ve reaksiyon süresi 20 dk olarak bulunmuştur. Optimum şartlarda iki deneme yapılmış ve üleksitin çözünme yüzdesi aşağıdaki gibidir.

Çizelge 5.13. Optimum çalışma şartlarında yapılan deneyde elde edilen borik asit sonuçları

Deney Şartları	1. Deneme (% çözünen Üleksit)	2. Deneme (% çözünen Üleksit)
Sıcaklık (85°C) Katı/SıvıOranı:0,11g/mL NaHSO ₄ çözeltisi konsantrasyonu: 1,3 M Zaman: 20 dk Tane Boyutu: (-10 meş)	98,6	98,00

Bu çalışmalar ışığında sıcaklık 85°C ve tane boyutu (-10 meş) sabit tutularak katı/sıvı oranı, NaHSO₄ çözeltisi konsantrasyonu ve süre tekrar incelenmiş. Optimum şartlar katı/sıvı oranı 1/6 g/mL, NaHSO₄ çözeltisi konsantrasyonu 1,7 M ve süre 120 dk. olarak bulunmuştur. Bu şartlar altında yapılan denemelerde çözünen üleksit yüzdesi Çizelge 5.14'de verilmiştir.

Çizelge 5.14. Optimum çalışma şartlarında yapılan deneylerde üleksitin çözünme verimi

Deney Şartları	1. Deneme (% çözünen Üleksit)	2. Deneme (% çözünen Üleksit)
Sıcaklık (85°C) Katı/SıvıOranı:0,166g/mL NaHSO ₄ çözeltisi konsantrasyonu 1,7 M Zaman: 120 dk Tane Boyutu: (-10 meş)	99,50	99,70

5.6. Sonuç

Bu çalışmada üleksitin sodyum bisülfat çözeltisindeki çözünme kinetiği incelenmiş, borik asit üretimi için optimum şartlar belirlenmiştir ve elde edilen çözeltilerden borik asit üretilmiştir.

Kinetik çalışmada sıcaklık, karıştırma hızı, asit konsantrasyonu, katı-sıvı oranı, tane boyutu parametre olarak seçilmiştir. Yapılan deneyler sonucunda çözünme kinetiğinin kül filminden difüzyonla kontrollü modele uyduğu bulunmuştur. Aktivasyon enerjisinin 36,37 kJ/mol olduğu tespit edilmiştir. Seçilen parametrelere bağlı olarak elde edilen hız ifadesi aşağıdaki gibidir. Bu ifade ampirik bir formüldür ve parametrelerin birimlerinin Rp'nin mm, $[C_A]_0$ 'ın mol/L, K/S oranının g/mL, K.H'nin devir /dakika ve T'nin Kelvin olarak ifade edildiği durumlarda geçerli bir formüldür.

$$1-3(1-X)^{2/3} + 2(1-X) = [6,17 \cdot (Rp)^{-1,72} \cdot [C_A]_0^{0,97} \cdot (K/S)^{-0,66} \cdot (K.H)^{1,17} \cdot e^{-4374,4/T}] t$$

Çalışmamızın ikinci aşamasında, üleksitin sodyum bisülfat çözeltisinde çözüldürülmesinin optimizasyonu “Taguchi Metodu” kullanılarak incelenmiştir. Denemelerde sıcaklık, katı/sıvı oranı, NaHSO₄ çözeltisi konsantrasyonu, tane boyutu, reaksiyon süresi parametre olarak seçilmiştir. Buna göre optimum şartlar; sıcaklık 85°C, katı/sıvı oranı 0,11 g/mL, NaHSO₄ çözeltisi konsantrasyonu 1,3 M, tane boyutu - 10 meş, reaksiyon süresi 20 dk. olarak bulunmuştur. Tespit edilen optimum şartlarda iki deneme yapılmış ve ortalama olarak üleksitin %98,3'ü çözülmüştür.

Elde edilen değerlerin optimizasyon üzerine olan etkileri ANOVA tabloları yardımıyla değerlendirilmiştir.

Bu aşamadan sonra sıcaklık ve tane boyutu sabit alınarak daha yüksek katı/sıvı oranında çalışmak için bir optimizasyon deney sistemi daha tasarlanmıştır. Denemelerde NaHSO₄ çözeltisi konsantrasyonu, katı/sıvı oranı, süre parametre olarak seçilmiştir. Buna göre; optimum şartlar NaHSO₄ çözeltisi konsantrasyonu 1,7 M, katı/sıvı oranı

0,166 g/mL ve süre 120 dk. olarak bulunmuştur. tespit edilen optimum şartlarda iki deneme yapılmış ve ortalama olarak üleksitin %99,6'sı çözülmüştür.

Üçüncü aşamada borik asit elde edebilmek için çözelti doygun hale gelinceye kadar optimum şartlarda dört kere yapılmıştır. İlk deneyden elde edilen çözelti, optimum şartlarda tekrar Üleksit ile muamele edilmiş ve bu şekilde 4 kere tekrarlanmıştır. Aşağıdaki Çizelge 5.15'de her bir deney için üleksitin çözünme verimi, B_2O_3 ve H_3BO_3 olarak çözünen miktarları ve 4 deney sonunda elde edilen çözeltide bulunan toplam H_3BO_3 miktarı verilmiştir. Elde edilen doygun çözelti $40^\circ C$ 'ye kadar soğutulmuş ve borik asit elde edilmiştir. Laboratuvar şartlarında yapılan çalışmalarda 100 mL çözeltinin $40^\circ C$ 'de 8,47 g H_3BO_3 çözdüğü bulunmuştur. $85^\circ C$ de yapılan bu dört deneyin sonunda elde edilen çözeltide 20,97 g borik asit çözülmüştür. $40^\circ C$ 'ye soğutulduğunda 100 mL çözeltiden yaklaşık $20,97-8,47 = 12$ gram borik asit elde edilmiştir.

Çizelge 5.15. Üleksitin çözünme verimi B_2O_3 ve H_3BO_3 olarak çözünen miktarları

Deney No	(Çözünen Üleksit) Verim (%)	Çözünen B_2O_3 miktarı (g)	H_3BO_3 miktarı (g)
1	99,3	6	10,65
2	60	2,45	4,34
3	33	2	3,54
4	24	1,44	2,55
Toplam			20,97

KAYNAKLAR

- Acarkan, N., 2002. Bor ürün çeşitleri ve kullanım alanları, 1. Uluslararası Bor Sempozyumu Kitabı.
- Alkan, M., Çifçi C., Ayaz, F. and Doğan, F., 2000. Dissolution kinetics of ulexite in aqueous EDTA solutions. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 39, 433-440.
- Alkan, M., Doğan. and M., Namlı, 2004. H. Dissolution kinetics and mechanism of ulexite in oxalic acid solutions. *Ind. Eng. Chem. Res.* 43, 7, 1591.
- Alkan, M. and Kocakerim, M.M., 1987. Dissolution kinetics of ulexite in water saturated by sulphur dioxide. *J. Chem. Tech. Biotechnol*, 40, 215-222.
- Alsaran, A., 2001. Dupleks Yüzey İşlemi Uygulanmış Isı 5140 Çeliğinin Yapısal, Mekanik ve Tribolojik Özelliklerinin Belirlenmesi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Makine Mühendisliği Anabilim Dalı, Doktora Tezi, Erzurum.
- Altun, F., 2009. Bor kimyasalları kullanım alanlarında değişimler, gelişen alanlar, IV Uluslararası Bor Sempozyumu Kitabı, 381-386.
- Beşe, V., Ata, O.N., Çelik, C. and Çolak, S., 2003. Determination of the optimum conditions of dissolution of copper in converter slag with chlorine gas in aqueous media. *Chem. Eng. And Proc.*, 42, 291-298.
- Ceyhun, I., Kocakerim, M.M., Saraç, H. and Çolak, S., 1999. Dissolution kinetics of colemanite in chlorine saturated water. *Theoretical Foundations Of Chemical Engineering*, 33(3), 281-285.
- Çalban, T., 2002. Oksitli bakır cevherleri kullanarak elde edilen liç çözeltilerinden bakır tozu üretimi. Doktora tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Çalban, T., Çolak, S. and Yeşilyurt, M., 2006. Statistical modeling of Chevreul's salt recovery from leach solutions containing copper. *Chemical Engineering and Processing*, 45, 168-174.
- Çalban, T., Çolak, S. and Yeşilyurt, M., 2005. Optimization of leaching of copper from oxidized copper ore in $\text{NH}_3\text{-(NH}_4\text{)}_2\text{SO}_4$ medium. *Chemical Engineering Communications*. Volume 192, pp: 1515-1524 (2).
- Çalık, A., 2002. Türkiye'nin bor madenleri ve özellikleri. S.D.Ü. Teknik Eğitim Fakültesi, Makine Eğitim Bölümü, Mühendis ve Makine, 508.
- Çelik, C., 1996. Tasarımda Yönlendirilmiş Deney Teknikleri. *Endüstri Mühendisliği*. 7, (6), 14-20.
- Çopur, M., Pekdemir, t., Çelik, C., Çolak, S., 1997. Determination of the optimum conditions for the dissolution of stibnite in HCl solutions. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 36, 682-687.
- Demirkıran, N. 2008. A study on dissolution of ulexite in ammonium acetate solutions. *Chemical Engineering Journal*, 141, 180-186.
- Dişli, F., 2010. Üleksitin Yüksek Sıcaklıklarda Karbondioksitle Doyurulmuş Sulu Ve Boraklı Çözeltilerde Çözünürlük Kinetiğinin Ve Optimizasyonunun İncelenmesi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Doktora Tezi, Erzurum.

- Dönmez, B., Ekinci, Z., Çelik, C. And Çolak, S., 1999. Optimization of the chlorination of gold in decopperized anode slime in aqueous medium. *Hydrometallurgy*, 52, 81-90.
- DPT, 2001. Sekizinci Beş yıllık kalkınma planı. Madencilik özel ihtisas komisyonu raporu, Endüstriyel ham maddeler alt komisyonu, Kimya sanayi hammaddeleri cilt II (bor tuzları-trona-kaya tuzu-sodyum sülfat- stronsiyum), DPT: 2608; ÖİK:619, Ankara.
- Draper, N. R. and Harry, S., 1998. *Applied regression analysis*. A wiley- interscience publication, 706, New York.
- Ekmekyapar, A., Demirkıran, N. and Künkül, A., 2008. Dissolution kinetics of ulexite in acetic acid solutions. *Chemical Engineering Research and Design*, 86, 1011-1016.
- Gülensoy, H. and Savcı, H., 1976. Bazı kalsiyum ve mineral perparatlarının EDTA çözeltilisindeki çözünürlükleri. *Maden Tetkik ve Arama Enstitüsü Dergisi*, 86, 75-92.
- Güyaguler, T., 2001. Türkiye bor potansiyeli. *Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu*, İzmir.
- Habashi, F., 1999. *Kinetics of Metallurgical Processes*. Métallurgie Extractive Québec.
- Imamutdinova, V.M., 1967. Rates of dissolution native borates in H_3PO_4 solutions. *Zhurnal Prikladnoi Khimii*, 40(11), 2596-98.
- Jackson, E., 1986. *Hydrometallurgical extraction and reclamation*. Ellis Harwood Ltd. 400 Chichester.
- Kalafoğlu, E. and Örs, S.N., 2003. Yüzyılda bor teknolojileri ve uygulamaları. *BAÜ Fen Bil. Enst. Dergisi*, Gebze, Kocaeli.
- Kaptan, S., 1995. *Bilimsel araştırma ve istatistik teknikleri*. 10. Bs. Ankara., rehber Yayınevi.
- Kocakerim, M. M., Çolak, S., Davies, Tom. and Alkan, M., 1993. Dissolution kinetics of ulexite in CO_2 -saturated water. *Canadian metallurgical Quarterly*. 32, 393-396.
- Küçük, O., 2005. Optimization of dissolution of ulexite in $(NH_4)_2SO_4$ solutions. *Canadian Metallurgical Quarterly*, v 44, 53-58.
- Küçük, O., Kocakerim, M. M. and Çopur, M., 2005. Optimization of dissolution of ulexite in $(NH_4)_2SO_4$ solutions. *Canadian Metallurgical Quarterly*, v 44, 53-58.
- Küçük, Ö., 2003. Uleksitten Monosodyum Pentaborat Üretimi. Doktora tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum
- Küçük, O., 2006. Application of Taguchi method in the optimization of dissolution of ulexite in $(NH_4)Cl$ solutions. *Korean Journal of Chemical Engineering*, v 23, 21-27.
- Künkül, A., Demirkıran, N. and Baysar, A., 2003. Dissolution kinetics of ulexite in ammonium sulfate solutions. *Ind. Eng.Chem. Res*, 42, 982-986.
- Künkül, A.; Yapıcı, S., Kocakerim, M.M. and M.M., Copur, M., 1997. Dissolution kinetics of ulexite in ammonia solution saturated with CO_2 , *Hydrometallurgy*, 44, 135-145.
- Maden Tetkik Arama Enstitüsü web sayfası <http://www.mta.gov.tr> (2013).
- M.Alkan. and M. Doğan., 2004. Dissolution kinetics of colemanite in oxalic acid solutions. *Chemical Engineering and Processing*, 43, 867.
- Mullin J. W., 2001. *Crystalization*,
- Nielsen, A.E. *Kinetics of precipitation*, Macmillan, Newyork, 1964.

- Oruç, F., Sabah, E. ve Erkan, Z.E., 2004. Türkiye'de bor atıklarının sektörel bazda değerlendirme stratejileri. II.Uluslararası Bor Sempozyumu, Eskişehir.
- Özdemir, H. İ., 1981. Genel Anorganik ve Teknik Kimya. Matbaa Tek. Basımevi, 1046s, İstanbul.
- Şener, S., Özbayoğlu, G. and Demirci, Ş., 1997. Changes in the structure of ulexite on heating. *Thermochimica Acta*, 362 , 107-112.
- Spiriyagina, A.I., 1955, Determination of the solubility of borates in water. *Inst. alurgii*, 27, 77-83; *Chem, Abs*, 49,6692d.
- Strezhneva, I.I. and Thackev, K.V., 1982. Kinetics of the reaction of cleratin borates with a %10 solution of sodium carbonate, *Tr. Ural.s.sk.n.l, In-ta*, (51), 17-21; *Chem. Abs*, 97 (4), 29179d
- Şirvancı, M., 1997. Kalite için Deney Tasarımı. *Literatür Yayınları*, 13-18, İstanbul.
- Tekin, G., Onganer, Y. and Alkan, M., 1998. Dissolution kinetics of ulexite in ammonium chloride solution. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 37, 91-97.
- Tunç, M., Erşahan, H., Yapıcı, S. and Çolak, S., 1997. Dehydration kinetics of ulexite fom thermogravimetric data, *Journal of Thermal Analysis*, 48, 403-411.
- Tunç, M., Kocakerim, M.M., Yapıcı, S. and Bayrakçeken, S., 1999. Dissolution mechanism of ulexite in H₂SO₄ solution. *Hydrometallurgy*, 51, 359-370.
- Tunç, M., Yapıcı, S., Kocakerim, M.M. and Yartaşı, A., 2001. The dissolution kinetics of ulexite in sulphuric acid solutions. *Chem. Biochem. Eng. Q*, 15 (4), 175-180.
- Ulusal Bor Araştırma Enstitüsü web sayfası <http://www.boren.gov.tr> (2013)
- Ün, R., 1990. *Organik Kimya*, İstanbul Üniversitesi, Yayın No:3617, 233-282, İstanbul.
- Yapıcı, S., Kocakerim, M. M. and Künkül, A., 1994. Optimization of production of H₃BO₃ from ulexite. *Tr. J. Of Engineering and Environmental Sciences*, 18, 91-94.
- .Yartasi, A; C. Özmetin., M.M. Kocakerim. and M.H. Demirhan., 1987.Kinetics and mechanism of leaching colemanite in boric acid solution. *Chim. Acta Turc.*,26, 27.
- Yartaşı, A., Çopur,M., Özmetin, C., Kocakerim, M.M. and Temur H., 1999. An optimization study of leachingof oxidized copper ore in NH₃ solutions. *Energy Edu. Sci. And Thech.*, 3, 77-84.
- Yeşilyurt, M., 2004. Detemination of the optimum conditions fort he boric acid extraction from Colemanite ore in HNO₃ solutions. *Chem. Eng. And Processing*, 43, 1189-1194
- Zdanovskii, A.B. and Imamutdinova, V.M., 1966. Effect of temparature of the rate of dissolution of borates, *Zh. Fiz. Khim.* 40 (1), 12-15.

ÖZGEÇMİŞ

1980 yılında Erzurum'da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Erzurum'da tamamladı. 1999 yılında girdiği Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nden 2003 yılında mezun oldu. 2003-2007 yılları arasında, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans öğrenimini tamamladı. Ekim 2007 yılında Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda doktora öğrenimine başladı ve 2009 Şubat- tarihinde Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Bölümü'nde Araştırma görevlisi olarak göreve başlayıp halen bu görevi sürdürmeye devam etmektedir.