

**KOLEMANİTİN SODYUMBİSÜLFAT
ÇÖZELTİLERİNDE ÇÖZÜNME KİNETİĞİNİN
İNCELENMESİ**

Havva MUMCU

Y.Lisans Tezi

Yrd. Doç. Dr. Murat YEŞİLYURT

Prof. Dr. Sabri ÇOLAK

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

2010

Her hakkı saklıdır.

ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Y. LISANS TEZİ

**KOLEMANİTİN SODYUMBİSÜLFAT ÇÖZELTİLERİNDE
ÇÖZÜNME KİNETİĞİNİN İNCELENMESİ**

Havva MUMCU

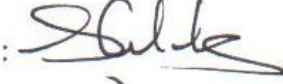
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

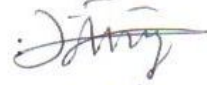
ERZURUM

2010

Her hakkı saklıdır

Yr. Doç. Dr. Murat Yeşilbudak danışmanlığında, Harun Munca tarafından hazırlanan bu çalışma 11/07/2010 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından. Kimya Bilim Dalı'nda Yekta Güneş tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Sabri Gölak İmza : 

Üye : Doç. Dr. Emre Öpçü İmza : 

Üye : Doç. Dr. Özkan Küçük İmza : 

Üye : Y. Doç. Dr. Turan ÇALBAN İmza : 

Üye : Yr. Doç. Dr. Murat Yeşilbudak İmza : 

Yukarıdaki sonucu onaylarım

(imza)

Enstitü Müdürü

ÖZET

Y.Lisans Tezi

KOLEMANİTİN SODYUMBİSÜLFAT ÇÖZELTİLERİNDE ÇÖZÜNME KİNETİĞİNİN İNCELENMESİ

Havva MUMCU

Atatürk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Murat YEŞİLYURT
Ortak Danışman: Prof. Dr. Sabri ÇOLAK

Türkiye'nin en önemli yer altı zenginliklerinden birini oluşturan bor cevherinin değerlendirilmesi, bu cevherlerden yeni ürünler elde edilmesi, mevcut ürünler için alternatif, ekonomik ve daha çevreci teknolojiler geliştirilmesi büyük önem taşımaktadır. $2\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ formülüne sahip kolemanit, Ülkemizde bol miktarda bulunan ve ticari önemi büyük olan bir bor mineralidir.

Bu çalışmada kolemanitin sodyum bisülfat çözeltisindeki çözünme kinetiği; tane boyutu, asit konsantrasyonu, reaksiyon sıcaklığı, karıştırma hızı ve katı/sıvı oranı parametrelerine göre incelenmiştir.

Deneysel sonuçlara göre, kolemanitin çözünürlüğünün sıcaklığın ve konsantrasyonun artması ile arttığı, tane boyutunun ve katı/sıvı oranının artması ile azaldığı tespit edilmiştir. Karıştırma hızının çözünme kinetiği üzerine etkisi, $300 \text{ devir.dakika}^{-1}$ değerine kadar olumlu, yaklaşık $350 \text{ devir.dakika}^{-1}$ 'dan sonraki değerlerde ise olumsuz olduğu bulunmuştur.

Deneysel veriler sabit boyutlu parçacıklar için reaksiyona girmemiş çekirdek modeline göre analiz edilmiştir. Çözünmenin kül filminden iki aşamalı difüzyon kontrollü olduğu bulunmuştur. 1. Aşama için aktivasyon enerjisi $3,4 \text{ kkal.mol}^{-1}$ iken 2. aşama için aktivasyon enerjisi $6,1 \text{ kkal.mol}^{-1}$ olarak belirlenmiştir.

2010, 65 sayfa

Anahtar Kelime: Bor, kolemanit, çözünme kinetiği, Sodyum bisülfat

ABSTRACT

Master Thesis

COLEMANİTE İN THE SODYUMBİSÜLFAT SOLUBLE SOLUTION KINETICS INVESTIGATION

Havva MUMCU

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

Supervisor: Asst. Doç. Dr. Murat YEŞİLYURT
Co_Supervisor: Prof. Dr. Sabri ÇOLAK

It is very important to utilize boron ore resources, one of the most important underground riches of Türkiye, to obtain new products from these ores, as well as to develop alternative economical and environmentally friendly technologies for the already existing products. Colemanite, having $2\text{CaO}.3\text{B}_2\text{O}_3.5\text{H}_2\text{O}$ formula, Our country has abundant and commercially important mineral boron is a big one.

In this study the dissolution kinetics of colemanite sodium bisulphate solution, particle size, acid concentration, reaction temperature, stirring speed and solid / liquid ratio according to the parameters examined.

According to experimental results, the solubility of colemanite increased temperature and increased concentration, particle size and solid / liquid ratio was found to decrease with the increase. The effect of stirring rate on the dissolution kinetics of a value up to 300 rpm-positive, after around 350 rpm from the following values were found to be negative.

Experimental data for fixed-sized particles shrinking core model, according to the analyzed. Two-stage resolution of the whole film was found to be diffusion controlled. 1. While the second stage of phase for the activation energy of $3.4 \text{ kcal.mol}^{-1}$ of energy of activation was defined as $6.1 \text{ kcal.mol}^{-1}$

2010, 65 pages

Keywords: Boron, colemanite, dissolution kinetics, sodium bisulphate

TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans çalışmalarım boyunca yakın ilgi ve desteğini hiçbir zaman esirgemeyen değerli hocam sayın Yrd. Doç. Dr. Murat YEŞİLYURT'a ve Prof. Dr. Sabri ÇOLAK'a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım esnasında görmüş olduğum destek ve teşvikten dolayı sayın Uzman Dr. Rövsen GULİYEV'e, sayın Yrd. Doç. Dr. Fatih SEVİM'e, sayın Bilişim Teknolojileri Öğretmeni Aykut ŞİMŞEK'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca çalışmalarım da hertürlü kolaylığı sağlayan kimya mühendisliği bölümü ve hocalarına da sonsuz teşekkürler ederim.

Çalışmalarım boyunca ailemden görmüş olduğum destekten dolayı kendilerine teşekkür ederim.

Havva MUMCU

Haziran 2010

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
SİMGELER DİZİNİ	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
1. GİRİŞ	1
1.1. Bor	2
1.2. Bor Elementi.....	3
1.2.1. Bor elementinin fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	3
1.3. Bor Mineralleri	5
1.4. Ticari Önemi Olan Bor Mineralleri	6
1.5. Türkiye’de Kolemanit.....	10
1.6. Borik Asit	11
1.6.1. Bor oksit (Susuz borik asit- B_2O_3).....	12
1.7. Dünya ve Türkiye’de Bor Rezervi.....	13
1.8. Bor Ürünlerinin Başlıca Kullanım Alanları	15
1.8.1. Cam ve cam elyafı sanayi.....	15
1.8.2. Sabun ve deterjan sanayi.....	16
1.8.3. Metalürji sanayi	16
1.8.4. Tarım sektörü.....	17
1.8.5. Nükleer uygulamalar.....	18
1.8.6. Otomobil hava yastıkları ve antifriz	18
1.8.7. Atık temizleme	18
1.8.8. Sağlık sektörü	19
1.8.9. Yanmayı önleyici (Geciktirici) maddeler.....	19
1.8.10. Yakıt.....	19
2. KAYNAK ÖZETLERİ.....	20

3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	28
3.1. Materyallerin Temini ve Hazırlanması	28
3.1.1. Kolemanit cevheri.....	28
3.1.2. Sodyumbisülfat çözeltisinin özellikleri.....	29
3.2. Deney Düzeneği	30
3.3. Deneylerinin Yapılışı	30
3.3.1. Deneylerde yapılan analizler	31
3.3.1.a. Kullanılan tane boyutlarındaki B ₂ O ₃ analizinin yapılışı	31
3.3.1.b. Reaksiyon Sonunda elde edilen çözeltilerin analizi	31
3.3.1.c. Volumetrik metodla B ₂ O ₃ tayini	31
3.3.2. Analiz esnasında kullanılan çözeltilerin hazırlanması.....	32
3.4. Kinetik Modelleme	33
3.4.1. Akışkan-tanecik reaksiyonları	33
3.4.2. Hız İfadelerinin türetilmesi için modeller	34
3.4.2.a. İlerleyen dönüşüm modeli	35
3.4.2.b. Reaksiyon vermemiş nüve modeli.....	36
3.4.3. Kinetik değerlendirmeler	41
4. ARAŞTIRMA BULGULARI.....	42
4.1. Kolemanitin Sodyumbisülfat Çözeltilerinde Çözünme Kinetiğinin Araştırılması	42
4.1.1. Kolemanitin Çözünme Hızı Üzerine Tane Boyutunun Etkisi.....	42
4.1.2. Kolemanitin Çözünme Hızı Üzerine Katı-Sıvı Oranının Etkisi	45
4.1.3. Kolemanitin Çözünme Hızı Üzerine Karıştırma Hızının Etkisi.....	49
4.1.4. Kolemanitin Çözünme Hızı Üzerine Reaksiyon Sıcaklığının Etkisi	53
4.1.5. Kolemanitin Çözünme Hızı Üzerine bisülfat konsantrasyonunun Etkisi	55
5 .TARTIŞMA ve SONUÇ	58
5.1. Çözünme Reaksiyonları	58
5.2. İncelenen Parametrelerin Değerlendirilmesi.....	58
KAYNAKLAR.....	63

SİMGELER DİZİNİ

C	Konsantrasyon (mol/cm^3)
De	Difüzyon katsayısı (m^2/s)
Ea	Aktivasyon enerjisi (kJ/mol)
KH	Karıştırma hızı (rpm)
k_s	Reaksiyon hız sabiti (cm/ dk)
k_g	Kütle iletim katsayısı ($\text{mol/m}^2\text{s}$)
K/S	Katı/sıvı oranı (g/mL)
R	Katı parçacığının yarıçapı (cm)
T	Sıcaklık(K)
t	Zaman (sn)
V	Reaktör içindeki çözelti hacmi (L)
X	Dönüşüm kesri
ρ_b	Katı parçacığının yoğunluğu (mol/cm^3)
PS	Tanecik boyutu (mesh)
S/L	Katı/Sıvı oranı (g/mL)
SS	Karıştırma hızı (rpm)

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1.	Bor elementinin fiziksel özellikleri.....	5
Çizelge 1.2.	Ticari öneme sahip bor mineralleri	7
Çizelge 1.3.	Kolemanit Mineralinin Fiziksel Özellikleri.....	9
Çizelge 1.4.	Dünya bor rezervleri (Bin Ton-B ₂ O ₃)	14
Çizelge 1.5.	İşletmeler itibarıyla Türkiye bor rezervleri	15
Çizelge 3.1.	Kolemanit cevherinin kimyasal bileşimi.....	29
Çizelge 3.2.	Deneylerde kullanılan parametreler ve seviyeleri.....	31
Çizelge 4.1.	Deneylerde kullanılan tane boyutları	42
Çizelge 4.2.	Kolemanitin çözünme hızı üzerine tane boyutunun etkisi	43
Çizelge 4.3.	Kolemanitin çözünme hızı üzerine katı-sıvı oranının etkisi.....	46
Çizelge 4.4.	Kolemanitin çözünme hızı üzerine karıştırma hızının etkisi.....	49
Çizelge 4.5.	Kolemanitin çözünme hızı üzerine reaksiyon sıcaklığının etkisi	53
Çizelge 4.6.	Kolemanitin çözünme hızı üzerine asit konsantrasyonunun etkisi	56

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil.3.1.	Klasik deney sistemi	30
Şekil 3.2.	Reaksiyona giren katı taneciklerin davranışı.....	33
Şekil 3.3.	Reaksiyona giren katı taneciklerin başka bir davranışı.....	34
Şekil 3.4.	İlerleyen dönüşüm modeline göre, reaksiyonun katı taneciğın başından sonuna kadar sürekli olarak ilerlemesi	35
Şekil 3.5.	Reaksiyona girmemiş nüve modelinde akışkan reaktant konsantrasyonu profili.....	36
Şekil 4.1.a	Kolemanitin çözünme hızı üzerine tane boyutunun etkisi	44
Şekil 4.1.b	Kolemanitin çözünme hızı üzerine tane boyutunun etkisi	45
Şekil 4.2.a	Kolemanitin çözünme hızı üzerine katı/sıvı oranının etkisi	48
Şekil 4.2.b	Kolemanitin çözünme hızı üzerine katı/sıvı oranının etkisi	48
Şekil 4.3.a	Kolemanitin çözünme hızı üzerine karıştırma hızının etkisi.....	52
Şekil 4.3.b	Kolemanitin çözünme hızı üzerine karıştırma hızının etkisi.	52
Şekil 4.4.a.	Kolemanitin çözünme hızı üzerine reaksiyon sıcaklığının etkisi	54
Şekil 4.4.b.	Kolemanitin çözünme hızı üzerine reaksiyon sıcaklığının etkisi	55
Şekil 4.5.a.	Kolemanitin çözünme hızı üzerine asit konsantrasyonunun etkisi.....	57
Şekil 4.5.b.	Kolemanitin çözünme hızı üzerine asit konsantrasyonunun etkisi.....	57
Şekil 5.1.	Tanecik çapının karesi'nin tam dönüşüm için gerekli olan süre ile değişimi	59
Şekil 5.2.	Sıcaklık için t'nin $[1-3(1-X)^{2/3}+2(1-X)]$ denklemi ile olan değişimi	61
Şekil 5.3.a	1. Bölge için $\ln k$ 'ya karşılık $1/T$ grafiğı	61
Şekil 5.3.b	2. Bölge için $\ln k$ 'ya karşılık $1/T$ grafiğı	62

1. GİRİŞ

Maden kaynakları bakımından dünyanın zengin ülkeleri arasında yer alan ülkemiz birçok madende dünyanın en büyük rezervlerine sahiptir. Bugün ülkemiz madencilik sektöründe, 53 farklı maden ve minerallerin üretimi yapılmaktadır ve bunların çoğu yurt dışına ihraç edilmektedir. Bor, üstün özellikleri nedeniyle dünyada en çok kullanılan elementlerden birisidir. Bor mineralleri ve ürünlerinin çok geniş bir kullanım alanı bulunmakta ve bu alanlar giderek artmaktadır. Çok geniş ve çeşitli alanlarda ticari olarak kullanılan bor mineralleri ve ürünlerinin kullanım alanları giderek artmaktadır. Üretilen bor minerallerinin %10'a yakın bir bölümü doğrudan mineral olarak tüketilirken geriye kalan kısmı bor ürünleri elde etmek için kullanılır. Bor mineralleri ve ürünleri; cam, seramik, temizleme ve beyazlatma, yanmayı önleyici madde, tarım, nükleer uygulamalar, tekstil ve metalürji gibi pek çok sanayi kolunda kullanılmaktadır. Bor teknolojisi alanında, üretimin artırılması ve üretim yöntemlerinin geliştirilmesi için cevherlerin özelliklerine göre yeni üretim teknolojisine gereken yatırımların öncelikli olarak yapılması ve kaynakların değişik alternatiflerde yaratılması zorunludur.

1935'de MTA ve Etibank'ın kurulmasıyla ikinci dünya savaşından sonra yapılan araştırmalar sonucunda, 1950'de Bigadiç'de 1952'de Mustafa Kemal Paşa'da ve 1956'da Emet'de kolemanit yatakları bulunmuştur. Kütahya'da MTA endüstrisi tarafından bulunan kolemanit yatakları, 1958 yılından başlayarak Emet, Kırka bölgesinde 1970 yılında Tinkal işletmeciliğine başlamıştır (Polat 1987).

Dünyanın en büyük bor mineralleri rezervine sahip olan Türkiye; bor cevherlerinin çevre kirliliği yaratmayacak şekilde değerlendirilmesiyle ilgili çalışmaları desteklemek, canlı sağlığını korumaya yönelik araştırma ve uygulamalara önderlik etmek sorumluluğuna sahiptir.

1.1. Bor

Bor, kelime kökeni olarak Arapça buraq/baurach ve Farsça'da burah kelimelerinden gelen bir elementtir (Bilim ve Ütopya Dergisi 2002). Farklı kullanım alanları ve yararları bulunan bor minerali, uygarlığın ilk zamanlarından itibaren bilinmektedir. Altın ve gümüş kuyumcuları tarafından akışkanlığı artırmakta, seramikçiler tarafından ise sırlama işinde kullanılmıştır. Ayrıca, mikrop öldürme özelliğinden dolayı Mısırlılar tarafından yine tedavi amaçlı ve mumyalama işlerinde; eski Yunanlılar tarafından ise , temizlik maddesi olarak kullanıldığı tahmin edilmektedir. Ancak, bor mineralinin kullanım alanlarına dair ilk yazılı metine 762 senesinde Arap yerleşimleri çevresinde rastlanmaktadır. Bu tarihten kısa bir süre sonra kimyaya ilişkin Arapça dilinde yazılan kaynakların çevrilmesi sonucu Çin'e, sonrasında da 12. ve 13. yüzyılda Avrupa'ya taşınmıştır. 15. yüzyıla gelindiğinde, boraks ticareti Venediklilerin eline geçmiş ve 200 yıl kadar onlar tarafından devam ettirilmiştir. 17. yüzyılda Hollandalılar ticareti üstlenmiş, işlenmesi konusunda da oldukça fazla bir bilgi birikimine sahip olmuşlardır. 1900'lü yıllara gelindiğinde İtalya'da keşfedilen doğal borik asit, Avrupa pazarının ihtiyacını büyük oranda karşılamıştır. Bu tarihlerden sonra dünyanın çeşitli yerlerinde borat yatakları keşfedilmiştir.

Elementel 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 bulunduğu anlaşılmış; 1852'de Şili'de endüstriyel anlamda ilk boraks madenciliği başlamıştır. Nevada, California, Caliko Mountain ve Kramer yöresindeki yatakları 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 (<http://www.etiholding.gov.tr>).

1.2. Bor Elementi

Bor, ametal (metal olmayan) sınıfında B harfi ile gösterilen bir kimyasal elementtir. Aslında metal ile ametal arasındaki bir sınırdadır. Periyodik cetvelin 3A grubunun ilk ve en hafif üyesidir. Atom numarası 5’tir. İlk üç iyonlaşma enerjisi 800,6; 2427,1 ve 3659,7 kJmol⁻¹ 'dir ve grup 3A’ nın diğer elementlerinin iyonlaşma enerjilerinden büyüktürler (Greenwood 1975; Gmelin 1981). Yeryüzünün 51. yaygın elementi olan bor; yeryüzünde toprak, kayalar ve suda yaygın olarak bulunan bir elementtir. Toprağın bor içeriği genelde ortalama 10–20 mg/L, deniz suyunda 0,5–9,6 mg/L ve tatlı sularda ise, 0,001-1,5 mg/L aralığındadır. Yüksek konsantrasyonda ve ekonomik boyutlardaki bor yatakları, borun oksijenle bağlanmış bileşikler olarak daha çok Türkiye ve Amerika’nın kurak volkanik ve hidrotermal aktivitesinin yüksek olduğu bölgelerinde bulunmaktadır (Ediz ve Özday 2001).

1.2.1. Bor elementinin fiziksel ve kimyasal özellikleri

Kristal bor, önemli ölçüde hafiftir, serttir, çizilmeye karşı mukavemetlidir ve ısıya karşı karardır. Bor kırmızı ötesi ışığın bazı dalga boylarına karşı saydamdır ve oda sıcaklığında zayıf elektrik iletkenliğine sahiptir. Yüksek sıcaklıkta iyi bir iletkenidir. Bor hidroklorik ve hidroflorik asitlerle kaynatıldığında bozulmaz. Sadece, çok ince öğütülmüş bor, konsantre nitrat asidi ile yavaş oksitlenir. Saf olarak bor elde etmek zordur. %95–98 safsızlıkta bor, borik asidin magnezyum ile indirgenmesinden amorf

halde elde edilir ve safsızlığı baz ve asit ile yıkanarak filtre edilir. Elde edilen bor, oksit ve bor bulunduran bileşikleri içerir ve küçük kristaller halinde koyu kahve renge sahiptir. Ayrıca bor, tungsten yüzeyinde bor oksidin hidrolizi ile elde edilir.

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

Bor, ısıya ait veya yavaş elektronları çok iyi absorblar ve nükleer kontrol çubuğu ve kılıf olarak kullanılır. Ayrıca; nötron detektörü olarak kullanıldığı gibi, roket yapımında da faydalanılır. Tutuşma sıcaklığı yüksek ve yanıcı bir madde olan bor, yanma sonucunda kolaylıkla aktarılabilecek katı ürün vermesi ve çevreyi kirletecek emisyon açığa çıkarmaması gibi bir özelliğe sahip olduğundan dolayı katı yakıt hücresi olarak kullanılan bir maddedir. Bunun yanı sıra bor ve bileşikleri, termoelektrik tipindeki elektrik üreticileri ve yüksek sıcaklıkta emniyetle çalışan yarı iletkenler için infrared (kırmızı ötesi) ışınlara saydam olan pencereleri yapmak için malzeme olarak kullanılır. Buna ilaveten, plastik ve metallerin mukavemetini attırmak için bor telleri kullanılır. Çizelge 1.1'de bor elementinin fiziksel özellikleri verilmiştir (<http://www.etiholding.gov.tr>).

Çizelge 1.1. Bor Elementinin Fiziksel Özellikleri (<http://www.etiholding.gov.tr>)

Atom Ağırlığı: 10,811 ± 0,005 g/mol
Kaynama Noktası: 2500 °C
Yoğunluğu: 2,34 g /cm ³
Oksidasyon Sayısı: 3
Elektronegatifliği: 2,0
İyonlaşma Enerjisi: 191 k cal /g atom
Sertliği: 9,3 Mohs
Atom Yarıçapı: 85 pm
Erime Isısı: 5,3 kcal / g atom
Buharlaşma Isısı: 128 kcal / g atom
Kristal Yapısı: Hekzagonal

1.3. Bor Mineralleri

Bor elementinin oksijene karşı aktivitesi oldukça yüksektir ve uygun şartlarda bor oksitleri meydana getirmektedir. Bor oksitler alkali ve toprak alkali metalleriyle kolaylıkla birleşerek bor bileşiklerini meydana getirirler. Bor bileşiklerini başlıca yedi ana grup altında toplamamız mümkündür (<http://bor.balikesir.edu.tr>).

Kristal Suyu İçeren Boratlar

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) : $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

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

Üleksit : $\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

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

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

Bileşik Boratlar (Hidroksil ve/veya Diğer Tuzlar İle)

Bandilit : $\text{CuB}_2(\text{OH})_4\text{Cl}$

Hilgardit : $\text{Ca}_2\text{BO}_8(\text{OH})_4\text{Cl}$

Borasit : $\text{Mg}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{Cl}$

Fluoborit : $\text{Mg}_3(\text{BO}_3)_2$

Hambergit : $\text{Be}_2(\text{OH}, \text{F})\text{BO}_2$

Suseksit : MnBO_3H

Roveit : $\text{Ca}_2\text{Mn}_{22}((\text{OH})_4(\text{B}_4\text{O}_7(\text{OH})_2))$

Susuz Boratlar

Kotoit : $\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_8$

Nordenskiöldine : CaSnB_2O_6

Rodozoit : $\text{CsB}_{12}\text{Be}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{28}$

Varvikit : $(\text{Mg}, \text{Fe})_3\text{TiB}_2\text{O}_{10}$

1.4. Ticari Önemi Olan Bor Mineralleri

Bor minerallerinin sayısı oldukça fazladır. Bazı mineraller genellikle, her yatakta gözlenirken bazıları çok ender olarak gözlenirler. Pandemitin, sadece dünyada Balıkesir-Susurluk yatağında bulunuşu buna örnek olarak verilebilir. Ticari önemi bulunan bor minerallerinin değerleri içerdikleri B_2O_3 ile doğru orantılıdır. Bor minerallerinden ticari değere sahip olanları, Çizelge 1.2’de verilmiştir (Roskill 1995; Garrett 1998).

Çizelge 1.2. Ticari Öneme Sahip Bor Mineralleri (Roskill 1995; Garrett 1998)

Mineral adı	Kimyasal formül	% B ₂ O ₃	Bulunduğu yer
Tinkal	Na ₂ B ₄ O ₇ .10H ₂ O	36,5	Kırka, Emet, Bigadiç, A.B.D
Kernit	Na ₂ B ₄ O ₇ .4H ₂ O	51,0	Kırka, A.B.D, Arjantin
Kolemanit	Ca ₄ B ₆ O ₁₁ .5 H ₂ O	50,8	Emet, Bigadiç, A.B.D
Pendermit	Ca ₄ B ₁₀ O ₁₉ .7 H ₂ O	49,8	Sultançayır, Bigadiç
Üleksit	NaCaB ₅ O ₉ .8 H ₂ O	43,0	Kırka, Emet, Bigadiç, Arjantin
Probertit	NaCaB ₅ O ₉ .5 H ₂ O	49,6	Kestelek, Emet, A.B.D
Hidroborasit	CaMgB ₆ O ₁₁ .6H ₂ O	50,5	Emet

Kernit (Rasorit): Renksiz, saydam beyaz, uzunlamasına bireysel iğne şeklinde küme kristaller halinde bulunur. Sertliği 3 mohs, özgül ağırlığı 1,95 gr/cm³'dür. B₂O₃ içeriği %51'dir. Üfleç alevinde kabırır ve kolayca eriyerek beyaz karnabahar biçiminde bir kitle bırakır. Soğuk suda yavaşça çözünür. Sıcak suda ve asitlerde derhal çözünür. Ayrışınca dehidrasyon ile Tinkalkonit'e dönüşür. Türkiye'de Kırka Boraks yataklarında cevher kütlesinin alt kısımlarında oluşmuştur. Renksiz, saydam, iğne biçiminde kristalleri grup halindedir. Tek kristallerin uzunluğu 10 cm'e ulaşır (<http://www.mta.gov.tr>).

Üleksit: 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 görünümsergiler. B₂O₃ içeriği %43'tür. Emet yataklarında üç farklı düzeyde rastlanır. Burada kolemanit ve hidroborasit ile birlikte dir. 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 (<http://www.mta.gov.tr>).

Pandermit (Priseit): Beyaz renkte ve masif olarak teşekkül etmiş olup kireçtaşına benzer. Aragonit ile birlikte, sıcak su kaynaklarının meydana getirdiği çökellerde oluşur. Kil ve jips yataklarında da bulunur. B_2O_3 içeriği %49,8'dir. Türkiye'de Bigadiç-Sultançayır ve Kırka-Borat yataklarında nodüler ve bir tona yaklaşan kitleler halinde kil ve jips yataklarının altında bulunur. Kırka'da Ca-borat zonu üstünde, killi seviye içinde yumrular ve masif kütleler halindedir (<http://www.mta.gov.tr>).

Probertit: Kirli beyaz, açık sarımsı renklerde olup ışımsal ve lifsi şekilli kristaller şeklinde bulunur. Kristal boyutları 5 mm ile 5 cm arasında değişir. B_2O_3 içeriği %49,6'dır. Kestelek yataklarında probertit ikincil mineral olarak gözlenir. Ancak Emet'te tekdüze tabakalı birincil olarak ve Doğanlar, İğdeköy bölgesinde kalın tabakalı olarak oluşmuştur (<http://www.mta.gov.tr>).

Hidroborasit: Bir merkezden ışımsal ve iğne şeklindeki kristallerin rasgele yönelmiş ve birbirini kesen kümeler halinde bulunur. Türkiye'de Emet, Kırka, Bigadiç borat yataklarında oldukça sık görülür. B_2O_3 içeriği %50,5'dir. Kolemanit, Üleksit bazen Tünelit ve Veaçit-A ile birlikte rastlanır. İğne şeklinde kristalleri koni biçiminde topluluklar oluşturur. Ayrıca ışımsal dokulu yumrular ve bunların rastgele konumları ile oluşan topluluklar gösterir (<http://www.mta.gov.tr>).

Çizelge 1.3. Kolemanit Mineralinin Fiziksel Özellikleri

Kolemanit	
 Bir kolemanit minerali	
Kimyasal Bileşimi	$\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Kristal Biçimi	Çoğunlukla eş boyutlu ve kısa prizmatik kristalli; masif, kompakt, taneli.
Kristal Yapısı	Kolemanitte a eksenini doğrultusunda uzanan zincirler Ca iyonları ile yatay olarak iyonik bağlanarak tabaka oluştururlar. Tabakalar zincirlerdeki hidroksil gruplar ve su molekülleri nedeni ile H bağları ile tutulurlar. Zincir biçimi $(\text{B}_3\text{O}_4(\text{OH})_3)_2$ bileşimindedir. Burada bir BO_3 üçgeni bir $\text{BO}_3(\text{OH})$ dörtyüzlüsü ve bir $\text{BO}_2(\text{OH})_2$ dörtyüzlüsü köşe paylaşarak bir halka oluştururlar.
Kimyasal Bileşimi	% 27,28 CaO , % 50,81 B_2O_3 , % 21,91 H_2O .
Sertlik	4.5 Mohs.
Özgül Ağırlık	2.42 g / cm ³ .
Dilini	{ 010 }
Renk ve Şeffaflık	Renksiz, beyaz; şeffaf - yarı şeffaf
Parlaklık	Camsı
Ayrıcı Özellikleri	Kristal formu, mükemmel dilinimi, diğer boratlardan daha sert olması, üfleç alevinde çatırdar, kıvrılır, sinterleşir ve erir. Sıcak HCl’ de çözünür. Çözelti soğuyunca borik asit ayrılır. Ayrışınca kalsite dönüşür. İnyoit üzerine kolemanit psödomorfları gözlenir. Üleksit ve hidroborasitten oluşabilir. Kolemanit üzerinde hidroborasit ve Veaçit-A ornatmalarına rastlanır.
Bulunuşu	Kurak iklim bölgelerindeki playa ve tuz göllerinde boraks ile birlikte oluşur. Türkiye’ de Emet, Bigadiç, Kestelek, Kırka, Sultançayır, borat yataklarında yaygın olarak oluşmuştur. Kırka hariç diğer yatakların esas cevheridir. Buralardaki kolemanitlerde izlenen görünüm; ışınal dokulu yumrular

	(nodül), masif taneli saçılmış kristaller yıldızsal, nodüllerin etrafında lifsel tabakalar, kil ara katkılı tabakalar bazen breşler halinde, boşluklarda (jeodik), yassı öz biçimli kristaller halindedir .
DTA ile yapılan çalışmada 400 °C’de su ayrışmasının tamamlandığı görülür. İkinci endotermik reaksiyon ile kafes değişimi ve arkadan yeni kristal oluşumu (yeni kafes oluşumu) kademeli ekzotermik pikler ile görülmektedir. İlk eriyik başlangıcı 960 °C’ de, ancak ana eriyik bölgesi yaklaşık 1100 °C’ de oluşmaktadır. Eriyikten az miktarda ve stabil bir fazın kristalizasyonu olduğu ancak ısıtmanın devam etmesi ile tamamen eriyik haline dönüştüğü açıkça görülmektedir. (Şener S. <i>et al.</i> , 1997; Tunç M. <i>et al.</i> , 1997)	
Borik Asit (H₃BO₃)	
Borik asit yavaş yavaş ısıtıldığı zaman suyunu kaybederek metaborik asite dönüşür. Meta borik asidin 3 ayrı kristal modifikasyonu vardır.	
Ortorombik metaborik asit	(HBO ₂ -III, ergime noktası : 176 °C)
Monoklinik metaborik asit	(HBO ₂ -II, ergime noktası : 200,9 °C)
Kübik metaborik asit	(HBO ₂ -I, ergime noktası : 236 °C)
Sıcaklık 150°C’ nin üzerine çıkmadığı sürece dehidrasyon HBO ₂ formunda kalır. Daha yüksek sıcaklıklarda borik asit bünyesindeki tüm su uzaklaştırılarak susuz borik asit elde edilir. Kristal susuz borik asit 450°C’ de erir. Amorf susuz borik asit belli bir ergime derecesine sahip değildir. Yaklaşık 325 °C’ de yumuşamaya başlar ve yaklaşık 500 °C’ de tamamen akışkan hale gelir. Borik asidin (H ₃ BO ₃) tamamen ayrışması sonucunda bor oksit (B ₂ O ₃) oluşur.	
TGA analizinde 50-350 °C arasında elde edilen ağırlık kaybı % 43,72 dir.Bu da borik asidin ağırlık kaybıdır (Kocakuşak 1998).	

1.5. Türkiye’de Kolemanit

Türkiye’de kolemanit yatakları Batı Anadolu bölgesinde, merkezleri Mustafa Kemal Paşa, Balıkesir, Bigadiç ve Emet olan sahalarda toplanmıştır. Bursa’nın Mustafa Kemal Paşa ilçesine bağlı Kestelek köyünde bilinen tek borat yatağı, kolemanit patatesleri veya yumrularından oluşmaktadır. Siyah ve gri renkli killerin ara tabakalarında bulunur. Kolemanit içinde dev kazanları andıran boşluklar olup, bu boşluklarda 5-6 cm uzunluğunda monoklinal kolemanit kristalleri meydana gelmiştir. Bazı kolemanit patatesleri 500–1000 kg ağırlığına erişir. Balıkesir’in Bigadiç ilçesi civarındaki borat

yataklarında ana cevher kolemanit olmakla beraber, yatakların bazılarında inyoit, üleksit, pandemit, havlit, hidroborasit, meyerhofferit, veterçit bulunmaktadır. Kolemanit, yatakların çoğunda, içinde boşluk bulunan ve kil içine gömülmüş yumru ve patateslerden ibaret bantlar halinde bulunur. Nadiren kompakt ve sütunsal yapı gösterir. Kütahya'nın Emet bölgesinde ana cevher kolemanit olup, bazı ocaklarda az miktarda üleksit, sölestin (SrSO_4), realgar (As_2S_2), orpiment (As_2S_3) ve kalsit (CaCO_3)'e rastlanmaktadır. Kolemanit killer içinde yumru ve patatesler halinde bulunmaktadır. Yumru ve patates içindeki kolemanit genellikle beyaz, renksiz ve cam parlaklığındadır. Bazılarında ortadaki boşlukta mavi renkli, uzun, ortorombik sölestin kristallerine rastlanır. Orpiment ve realgar, killerin boşluk ve çatlaklarında çok ufak kristal toplulukları şeklinde çökelmişlerdir. Kolemanit kristalleri monoklinik şekillerde olup, genellikle kısa prizmalar halinde bulunmaktadırlar. Kolemanit görünüşte feldspara, kalsite ve diğer bazı sparlara benzemektedir, fakat üfleme borusu (blow-pipe) testi ile onlardan ayırt edilebilmektedir. Kolemanit ısıtıldığı zaman su vermekte, üfleme borusu önünde ısıtıldığı zaman parçalanmakta ve alevi sarımsı yeşil bir renge boyamaktadır. Kolemanit, odun kömürü üzerinde ısıtıldığı zaman beyazlaşmaktadır. Kolemanitin sudaki çözünürlüğü 1100 kısım suda 1 kısım olarak verilmiştir.

1.6. Borik Asit

Birçok sanayi alanında kullanılan borik asit, dünyanın çeşitli yerlerinde olduğu gibi Türkiye'de de üretilmektedir. Borik asit; antiseptikler, bor alaşımları, nükleer, yangın geciktirici, naylon, tekstil, gübre, katalist, cam, cam elyafı, emaye, sır sanayilerinde kullanılmaktadır. Avrupa ülkeleri ve Türkiye'de borik asit kolemanitten üretilir. Yaklaşık 100000 ton borik asit üretim kapasitesine sahip batı Avrupa'daki tesislerde genellikle Türk kolemanitleri kullanılmaktadır. Türkiye'de borik asit, Etibank'ın Bandırma'daki tesislerinde üretilmektedir. Bandırma Borik asit ve boraks fabrikaları Türkiye'de tinkal yatakları bulunmadan önce kurulmuştur ve 1967 yılında kolemanitten boraks ve borik asit üretimine başlanmıştır. Tinkal rezervlerinin bulunmasından sonra boraks üretimi için tinkal kullanılmaya başlanılmıştır. Borik asit üretimi için kolemanit

kullanılmaya devam edilmektedir. Borik asit'in kolemanitten üretiminde cevher kırılmakta, kalsine edilmekte ince toz haline getirilmektedir. Daha sonra seyreltilmiş ana çözelti ve sülfürik asit ile hızla karıştırılarak reaksiyona sokulmaktadır. Yan ürün kalsiyum sülfat çökeltme ve filtrasyon ile ayrılmaktadır. Borik asit, süzütünün soğutulması ile kristallendirilir. Türkiye'de borik asit üretimi tüketimin üzerindedir. Yurt içi borik asit tüketimi yılda 2000 ton civarındadır. Borik asit üretimi ihracata dönüktür. Yılda yaklaşık 15000 ton borik asit ihraç edilmektedir. Borik asit çok özel amaçlar için az miktarlar dışında ithal edilmemektedir. İhracatın ve üretim kapasitesinin artırılmasına çalışılmaktadır. Ticari olarak önemi olan bor oksit (B_2O_3) dür. Genellikle, borik asitten uygun sıcaklıkta su kaybettirilerek elde edilir. Renksiz cam görünüşlüdür. Oda sıcaklığında higroskopiktir. Ticari olarak satılan bor oksit, genellikle %1 su içermektedir (Balkan ve Tolun 1979).

1.6.1. Bor oksit (Susuz borik asit- B_2O_3)

Bor oksit ve susuz boraks cam sanayinde çok kullanılmaktadır. Yüksek sıcaklıkta borik asitten su buharlaşırken B_2O_3 kaybı artmaktadır. Enerji ve hammadde kaybı açısından borik asitin yerine B_2O_3 kullanıldığında, cam üretim prosesinde bor oksit avantaj sağlamaktadır. Bor oksit'in fiziksel özellikleri su içeriğine ve geçirdiği ısı işleme göre değişmektedir. ABD'de iki ayrı kalitede bor oksit ticari olarak üretilmektedir. Yüksek kaliteli %99'luk B_2O_3 rafine ve granüle borik asit'in cam fırınlarında ergitilmesi sonucu elde edilir. Ergitilen cam halindeki bor oksit soğuk merdaneler üzerinde soğutulur, kırılır, elenir, nem geçirmeyen ambalajlara alınır. Saf ve pahalı bir üründür. %96-97'lik ucuz bor oksit elde etmek için boraks ve sülfürik asit karışımı ergitme fırınlarında 750 °C'de ergitilir. B_2O_3 ve Na_2SO_4 iki ayrı tabaka halinde ayrılır. Pek çok işlem için saflığı yeterlidir ve fiyatı da saf olanın yarısı kadardır. Bor oksit, porselen sırlarının hazırlanmasında, çeşitli camlarda, ergitme işlemlerinde, seramik kaplamada kullanılır. Gelecekte fiberglas sanayinin en büyük kullanıcı olacağı tahmin edilmektedir. Ayrıca bor oksit pek çok organik reaksiyonun katalizörüdür. Pek çok bor bileşiğinde başlangıç

maddesidir, örneğin bor halojenürler, bor esterler, bor karbürler, bor nitrürler ve metalik borürler bunlardandır.

1.7. Dünya ve Türkiye’de Bor Rezervi

Dünya bor mineralleri rezervleri ülkeden ülkeye değişiklikler gösterdiğinden, güvenilir ve kesin rezerv değerleri ortaya koymak oldukça güçtür. Bu da bor elementinin Dünya üzerinde yer alan ülkeler için taşıdığı stratejik önemi gözler önüne sermektedir. Günümüzde Dünya bor rezervlerinin ve üretiminin en fazla olduğu iki ülke olan A.B.D. ve Türkiye’de yayınlanan verilere göre Dünya toplam görünür rezervi 442000000 ton B_2O_3 eşdeğerlikli olarak tahmin edilmektedir. Bu değerlere muhtemel ve mümkün rezervler de eklendiğinde dünya bor rezervlerinin 2004 genel toplamı 1176000000 ton B_2O_3 olmaktadır. Önemli üretici ülkelerin bu üretimdeki payları sırasıyla, Türkiye %33, A.B.D. %28, Rusya %23 ve diğer ülkeler %16 düzeyindedir. Çizelge 1.4’de dünya bor rezervi verilmiştir. Dünyadaki önemli bor yatakları Türkiye’de bulunmaktadır. Ülkemizin kuzey-batı bölümünde bulunan ve bilinen bor yatakları dört bölgede yoğunlaşmış olup, yaygın olarak bulunan bor mineralleri ise; tinkal, kolemanit ve üleksit’tir. Bu bölgeler doğudan batıya doğru, Eskişehir-Seyitgazi-Kırka, Kütahya-Emet, Bursa Mustafa Kemalpaşa-Kestelek, Balıkesir-Bigadiç’tir. Türkiye’deki bor cevheri nispeten dar bir sahada büyük yataklar halinde konuşlanmış olup, açık ocak yöntemleriyle üretim yapılabilmektedir. Aynı zamanda, bor cevherinin zenginleştirilmesi de nispeten kolaydır. Türkiye bor madenleri işletmeciliğini tekel konumunda bir kamu kurulusu olan Eti Holding A.Ş’ye bağlı dört işletme tarafından yapılmakta olup, işletme bazında bor rezervleri Çizelge 1.5’de verilmiştir.

Çizelge 1.4. Dünya bor rezervleri (Bin Ton-B₂O₃) (<http://www.etiholding.gov.tr>)

	Görünür Ekonomik Rezerv	Muhtemel Rezerv	Toplam Rezerv	Toplam Rezervdeki Pay (%)	Rezerv Ömrü (Yıl)
Türkiye	224.000	339.000	563.000	70	389
ABD	40.000	40.000	80.000	8	55
Rusya	40.000	40.0000	80.000	8	69
Çin	27.000	9.000	36.000	3	25
Şili	8.000	33.000	41.000	3	28
Bolivya	4.000	15.000	19.000	2	13
Peru	4.000	18.000	22.000	2	15
Arjantin	2.000	7.000	9.000	1	6
Kazakistan	14.000	1.000	15.000	2	10
TOPLAM	363.000	522.000	885.000	100	610

Çizelge 1.5’den de görüldüğü gibi, Türkiye'nin 2071500000 ton bor rezervi bulunmakta olup, B₂O₃ bazında ise, 564000000 ton civarındadır. Bu rezervin (B₂O₃bazında) %69,9'nu (394 milyon ton) kolemanit cevheri, %27,7'sini (156 milyon ton) tinkal cevheri ve %2,5'ini de (14 milyon ton) üleksit cevheri oluşturmaktadır. İşletme bazında bor rezervi ise, Emet Bor işletmesinin (%39,9) ilk sırada olduğu ve bu işletmeyi Bigadiç Bor işletmesi (%29,6+%2,5), Kırka Bor işletmesi (%27,7) ve Kestelek Bor işletmesinin (%0,3) izlediği görülmektedir (<http://www.etiholding.gov.tr>).

Çizelge1.5. İşletmeler itibariyle türkiye bor rezervleri

Rezerv Yeri	Cevher	Rezerv	%	Rezerv (B ₂ O ₃)	%	Tenör (%B ₂ O ₃)
Eskisehir Kırka Bor İşletmesi	Tinkal	604	29,2	156	27,7	26-27,5
Balıkesir Bigadiç Bor İşletmesi	Üleksit	49	2,4	14	2,5	28-30
	Kolemanit	576	27,8	167	29,6	28-30
Kütahya Emet Bor İşletmesi	Kolemanit	835	40,3	225	39,9	26-28
Bursa Kestelek Bor İşletmesi	Kolemanit	7,5	0,3	2	0,3	29-31
TOPLAM		2.071,5	100,0	564	100,0	

1.8. Bor Ürünlerinin Başlıca Kullanım Alanları

Çok çeşitli sektörlerde kullanılan bor mineralleri ve ürünlerinin kullanım alanları giderek artmaktadır. Üretilen bor minerallerinin %10 'a yakın bir bölümü doğrudan mineral olarak tüketilirken geriye kalan kısmı bor ürünleri elde etmek için kullanılmaktadır.

1.8.1. Cam ve cam elyafi sanayi

Ergimiş cama, %7 bor oksit verecek şekilde, bor pentahidrat veya üleksit-probertit katılmaktadır. Maliyetine bağlı olarak sulu veya susuz tipleri kullanmakta, bazen borik asitten yararlanılmaktadır. Kullanılan bor oksitin %24'ü A.B.D.'de, %14'ü Batı Avrupa'da yalıtıcı cam elyafi üretiminde tüketilmektedir. Binalarda asbestin yerine ısı ve ses yalıtımında kullanılan cam elyafları, malzemelerde sertlik ve dayanıklılık kazandırmakta, ayrıca malzemenin de hafif olmasını sağlamaktadır. Bu nedenle

plastiklerde, lastiklerde, sınaî elyaflarda, otomotiv, uçak ve diğer sanayi sektörlerinde çelik ve diğer metallerin yerine, spor malzemelerinde kullanılmaktadır. İngiltere'de oto başına 70-75 kg cam yünü tüketilmektedir. Bu gibi ürünlerde rafine kolemanit tercih edilmektedir.

Camın ısıya dayanımının artması ve cam imalatı sırasında çabuk ergimesini ve devitrifikasyonun önlenmesini sağlayan bor, aynı zamanda camın yansıtma, kırma, parlama gibi özelliklerini de artırmaktadır. Ayrıca, bor camı asite ve çizilmeye karşı korur. Cam eriyiğinin %0,5 ile %0,23'ü bor oksitten oluşmaktadır. Ateşe dayanıklı olan Pyrex camlarda %13,5 B₂O₃ vardır (<http://science.ankara.edu.tr>).

1.8.2. Sabun ve deterjan sanayi

Temizleyici maddeler klorlu veya peroksitli bileşiklerdir. Deterjanların ağırlığının %20-25'i sodyum perborattır. En önemli rakip mallar sodyum hidroksit, sodyum hipoklorit ve hidrojen peroksittir. Bulaşık deterjan üretiminden çok çamaşır deterjanı üretiminde tercih edilmektedir. Perborat ürününün %90'nı çamaşır deterjanı üretiminde kullanılmaktadır. Ancak bilinçsiz ve aşırı deterjan kullanımı nedeniyle, atık suların içerisindeki bor oranı yükseldiğinden çevre kirlenmesine sebep olmakta ve günümüzde bu konuda yoğun tartışmalar yapılmaktadır. Özellikle balıklarda manfaka hastalığı olarak bilinen bir hastalığın bordan kaynaklandığı bilinmektedir (<http://science.ankara.edu.tr>).

1.8.3. Metalürji sanayi

Metalürjide yararlanılan özellikler:

- Ergime sıcaklığını düşürür.
- Cürufun akışkanlığını azaltır.

- Çeliği sertleştirir.
- Fırın tuğlalarının aşınmasını azaltır.

Demir-çelik hammaddelerinin ergime sıcaklığını düşürmek suretiyle tüketilen enerjide tasarruf sağlar. Bor türevlerinin kendisinin ya da çelik ile alaşımlarının yüksek sertliği nedeniyle aşındırıcı ve kesici aletlerde kullanılır. Son dönemlerde manyetik ayırıcılarda kullanılmasıyla devrim yaratan, sürekli yüksek manyetik alan şiddeti oluşturan magnetlerin içinde nadir metallerin yanı sıra bor da bulunmaktadır. Bor, kaplama sanayinde kullanılan elektrolitlerin oluşturulmasında ve lehimleme işlemlerinde de kullanılmaktadır (<http://science.ankara.edu.tr>).

1.8.4. Tarım sektörü

Bor tarımda gübre, herbisit, pestisit ve algisit üretiminde kullanılmaktadır. Herbisitler bitkiye kritik bir miktardan fazla verildiği zaman toksik etki gösterir. Ayrıca; sulu bakır metaborat, kereste ve diğer selülozik maddelerde fungusit olarak işlev görmektedir. Bitkinin beslenmesi için az miktarda bor'a ihtiyaç vardır. Bitkilerde şekerin hücre zarından geçişini kolaylaştırdığı için büyümede etkilidir. Topraklarında bor oranı düşük olan ülkelerde gübrelere katkı maddesi olarak toprağa %1-3 oranında bor verecek şekilde kullanılmaktadır. Bor oranı yüksek olan topraklarda ise verim düşürücü etkisi olmaktadır. Yeni üretilen, keresteyi böceklerden korumak için borik asit veya boraks pentahidrat banyosu kullanılmaktadır. Dizel ve uçak yakıtlarında gelişen funguslerin önlenmesi için borik asit esteri kullanılmaktadır. Karınca ve hamam böceği için de etkili bir öldürücüdür. (<http://science.ankara.edu.tr>).

1.8.5. 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 (<http://bor.balikesir.edu.tr>).

1.8.6. 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 (<http://bor.balikesir.edu.tr>).

1.8.7. Atık temizleme

Sodyum borohidrat, atık sulardaki civa, kurşun, gümüş gibi ağır metallerin sulardan temizlenmesi amacıyla kullanılmaktadır (<http://bor.balikesir.edu.tr>).

1.8.8. Sağlık sektörü

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 (<http://bor.balikesir.edu.tr>).

1.8.9. Yanmayı önleyici (Geciktirici) maddeler

Bor, kendisinin oksit olması ve ergime ısısının 2300 °C olması nedeniyle yanmaya karşı oldukça dayanıklıdır. Bu özelliğinden dolayı yanmayı önleyici madde olarak kullanılır veya bu özellikteki maddelerin içerisine değişik oranlarda katılır. Özellikle, çinko borat, boraks, amonyum florborat ürünleri olan yangın önleyiciler antimuan trioksit ile birlikte kullanılmakta olup, dumanın emilme hızını uzattığı, kor halindeki ateşi çabuk bastırdığı için, daha üstün bir üründür. Ancak maliyetleri (Alümina trihidrat, magnezyum hidroksit) bileşimli olan yangın önleyicilere nazaran daha yüksektir (<http://science.ankara.edu.tr>).

1.8.10. Yakıt

Sodyum tetraborat, özel uygulamalarda yakıt katkı maddesi olarak kullanılmaktadır. 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, BH_6 ve B_5H_9 gibi bor hidrürler; uçaklarda yüksek performanslı potansiyel yakıt olarak araştırılmışlardır. Boranlar, hidrojenle karşılaştırıldığında daha yüksek performansla yanmaktadır. Fakat pahalı, toksik ve yakıldığında açığa çıkan bor oksit çevresel açıdan uygun değildir (<http://bor.balikesir.edu.tr>).

2. KAYNAK ÖZETLERİ

Çolak vd. (1993), CO₂ ile doyurulmuş suda kolemanit'in çözünürlüğü üzerine CO₂'nin kısmi basıncının ve sıcaklığın etkisi üzerine yapmış oldukları çalışmada, CO₂'nin kısmi basıncının artmasıyla çözünme hızının arttığı bulunmuştur. Sıcaklığın artmasıyla CO₂'nin çözünürlüğü azalmasına rağmen, reaksiyon hızı üzerine sıcaklığın olumlu etkisi, çözeltideki reaktif konsantrasyonun azalmasının olumsuz etkisinden daha etkin olduğu tespit edilmiştir.

Kocakerim vd. (2000), sülfürik asit çözeltilerinde, kolemanitin çözünürlüğü için inceleme yapılmış ve çözünme hızının $-\ln(1-x)$ modeline uyduğu bulunmuştur. Yapılan çalışmada reaksiyon sıcaklığı tane boyutu, asit konsantrasyonu, karıştırma hızı ve katı/sıvı oranı parametre olarak seçilmiştir. Dönüşüm hızının 1M'a kadar artan asit konsantrasyonu ile arttığı, 1M'ın üzerindeki asit konsantrasyonlarında ise azaldığı görülmüştür. Bu reaksiyon için, aktivasyon enerjisi 6930kal.mol⁻¹ olarak bulundu.

Özmetin vd. (1996), asetik asit çözeltilerinde, kolemanitin çözünürlüğü için bir yarı ampirik kinetik model türetmişlerdir. Yapılan çalışmada çözünme prosesi üzerine en etkin parametrelerin, tanecik boyutu ve reaksiyon sıcaklığı olduğu bulunmuştur. Prosesin aktivasyon enerjisi ise, 51,490 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Çözünme kinetiği, grafiksel ve istatistiksel metod kullanılarak birinci dereceden yalancı homojen reaksiyon modeline uyduğu belirlenmiştir.

Kocakerim *et al.* (1993), karbondioksitle doyurulmuş suda uleksitin çözünmesi üzerine tane boyutunun, çözelti sıcaklığının ve uleksitin kalsinasyon sıcaklığının etkilerini incelemişlerdir. Maksimum çözünme, uleksitin 150°C'de kavrulmasıyla elde edilirken, çözünme reaksiyonu için aktivasyon enerjisi 51,7 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

Demirbaş *et al.* (2000), kükürt dioksit veya karbondioksitle doyurulmuş suda, bor atıklarından borik asitin kazanımı adlı çalışmalarında; bor atıkları için, SO_2 ile doyurulmuş suyun, CO_2 ile doyurulmuş sudan daha etkin olduğunu bulmuşlardır. Bu proses için aktivasyon enerjisi 33,2 kJ/mol ve hız sabiti ise $3,37 \cdot 10^{-3}$ olarak hesaplanmıştır.

Morales vd. (2000), karbondioksitle doyurulmuş suda hidroborasitin çözünme kinetiği üzerine yapmış oldukları çalışmada, çözünme kinetiğinin, tane boyutunun azalmasıyla, reaksiyon sıcaklığının artmasıyla ve malzemenin kalsine edilmesiyle arttığı bulunmuştur. Reaksiyon kinetiğinin ise $X=1-\exp(-kt^n)$ modeline uyduğunu belirtmişlerdir.

Imamutdinova (1967), bir çalışmasında kolemanit üleksit ve hidroborasit gibi bor minerallerinin fosforik asit çözeltilerinde çözünürlüğünü incelemiştir. Bu inceleme sonucunda hız sabitlerine ve aktivasyon enerjisine dayanarak boratların çözünmesinin difüzyonal karakterde olduğunu ifade etmiştir.

Bor minerallerinden, çeşitli bor bileşiklerini üretmek amacıyla çoğu patentli bir çok çalışma yapılmıştır. Kalsiyumlu bor mineralleri ile suda çözünmeyen bir sülfid bileşiği verebilen toprak alkali metal tuzunun uygun karışımları sulu süspansiyon halinde hazırlanıp, bu karışımdan kükürt dioksit geçirilerek borik asit ve kalsiyum sülfid üretimi (Wiseman 1950), amonyak ve karbondioksit sulu çözeltisi kullanılarak kalsiyum borat cevherlerinden amonyum borat üretimi (Constable 1952) yapılmış bazı çalışmalardır.

Zdanovskii, *et al.* (1973) bir kısım boratların (kolemanit, üleksit ve hidroborasit) 90°C 'de ve %0-30 Na_2CO_3 içeren çözeltilerde çözünme hızını incelemişlerdir. Reaksiyon sonunda kolemanit, üleksitin yüzeylerinde CaCO_3 ve hidroborasitin yüzeyinde ise, CaCO_3 ve MgCO_3 'dan ibaret ürün filmi tabakalarının oluştuğunu ifade etmişlerdir.

Kolemanitin CO_2 ile doyurulmuş sulardaki çözünme kinetiğinin incelendiği bir çalışmada Alkan *et al.* (1985), tane boyutu ve reaksiyon sıcaklığını parametre olarak seçmişlerdir. Çözünme hızının tane boyutundaki artma ile azaldığı, reaksiyon sıcaklığının artması ile arttığı gözlemlenmiştir. Aktivasyon enerjisi $57,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$ olarak hesaplanmış ve çözünme hızının yüzeydeki kimyasal reaksiyonla kontrol edildiği tespit edilmiştir.

Kocakerim ve Alkan (1988) tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada kolemanitin SO_2 gazı ile doyurulmuş sulardaki çözünme kinetiği incelenmiştir. Bu çalışmada tane boyutundaki azalma ve reaksiyon sıcaklığındaki artma ile çözünme hızının arttığı, karıştırma hızının ise, herhangi bir etkiye sahip olmadığı belirlenmiştir. Çözünme hızının yüzeydeki kimyasal reaksiyonla kontrol edildiği tespit edilerek, mevcut proses için, aktivasyon enerjisi $53,97 \text{ kJ.mol}^{-1}$ olarak bulunmuştur.

Kolemanitin borik asit çözeltilerinde çözündürülmesine yönelik yapılan bir çalışmada reaksiyon sıcaklığı, borik asit konsantrasyonu, tane boyutu ve karıştırma hızı parametre olarak seçilmiştir. (Yartaşı 1998). İnceleme sonucunda mevcut prosesi tanımlayan yarı ampirik bir eşitlik türetilmiştir. Ayrıca, çözünme prosesinde çözünme hızının tanecik yüzeyleri üzerinde oluşan ürün filmi ile kontrol edildiği ve prosesin aktivasyon enerjisinin $28,61 \text{ kJ.mol}^{-1}$ olduğu belirlenmiştir.

Temur *et al.* (2000) kolemanitin fosforik asit çözeltilerinde çözünürlüğünü incelemişlerdir. Çalışmada parametre olarak tane boyutu, sıcaklık, asit konsantrasyonu, katı/sıvı oranı ve karıştırma hızı parametre olarak seçilmiştir. Çözünme hızının tane boyutu ve katı/sıvı oranının azalmasıyla ve sıcaklığın artması ile arttığı, fakat karıştırma hızından etkilenmediği tespit edilmiştir. Ayrıca, prosesin aktivasyon enerjisi $53,91 \text{ kJ.mol}^{-1}$ olarak bulunmuştur.

Bor minerallerinin farklı reaktifler kullanılarak çözündürülmesi ile ilgili literatürde bir çok araştırma mevcuttur (Danovskii 1963), asetik asit (İmamutdinova 1970), formik asit

(Mardenenko 1979), dikarboksilik asit (Nauruzova 1974), okzalik asit (Kalocheva 1980), sülfürik asit-okzalik asit karışımında (Yuritsina 1980; Kim 1974) çözünmeler incelenmiştir.

İnorganik asit çözeltilerinde; bor mineralinin çözünme, kinetik ve mekanizmaları incelemek amacıyla yapılmış çalışmalarda vardır. Oluşan reaksiyon ürünlerinin, mineral yüzeyinde, meydana getirdiği film tabakasının reaksiyon hızını etkilediği bulunmuştur (İmamutdinova 1968; İmamutdinova 1978). Boratların asit çözeltilerinde çözünmeleri esnasında, başlangıçta mineral yüzeyindeki hidratasyonu nedeniyle ağırlıkta bir artma sonrada örgü parçalanması olayının meydana geldiği ispat edilmiştir. Başka bir çalışmada kolemanitin perklorik asit, nitrik asit, hidroklorik asit içinde çözünmeleri incelenmiştir (İmamutdinova 1979).

Türkiye’de 1949 yılına kadar bilinen tek bor minerali Pandermitdi. Bu tarihten sonra kolemanit ve üleksit yatakları keşfedilmişti. Bu yataklar Batı Anadolu’da, Bursa, Balıkesir, Eskişehir ve Kütahya yörelerindedir. Ülkemizde bor minerali üzerine yapılan ilk çalışmalar, ilk bilinen mineral pendermit ile başlamıştır. Bu çalışmalarda pendermitin hidratasyonu ve sudaki çözünürlüğü incelenmiştir. (Alpar 1948; Arer 1956). Daha sonraki çalışmalarda, bor cevherinin jeolojik etütleri (Murdock; Demircioğlu) kolemanit, üleksit minerallerinin hidratasyonu, mineralojik kimyasal özellikleri, çözünürlükleri ve katı faz reaksiyonları incelenmiştir (Aıpar 1961; Gedikbey 1979).

Gür ve Alkan (2008) kolemanitin amonyum klor çözeltilerinde çözünme kinetiğini incelemişlerdir. Yapılan çalışmada tane boyutu, reaksiyon sıcaklığı, asit konsantrasyonu, katı/sıvı oranı ve karıştırma hızı parametre olarak seçilmiştir. Kolemanitin çözünme hızı karıştırma hızından etkilenmez iken asit konsantrasyonu, reaksiyon sıcaklığının artması ile arttığı, katı/sıvı oranının ve tane boyutunun artması ile

azaldığı bulunmuştur. Reaksiyonun yüzeyde kimyasal reaksiyon modeline uyduğu ve aktivasyon enerjisinin $46,47 \text{ kJ.mol}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır.

Gür (2008) sulu amonyum nitrat çözeltilerinde kolemanitin çözünürlüğü bir kesikli reaktörde incelenmiştir. Kolemanitin çözünme hızına karıştırma hızının etkisi olmadığı, artan asit konsantrasyonunda ve reaksiyon sıcaklığında çözünme hızında artış olduğu gözlemlenmiştir. Katı/sıvı oranının azalmasıyla da çözünme hızında artış olduğu bulunmuştur. Çözünme kinetiği, heterojen ve homojen reaksiyon modeline göre incelenmiştir. Deneysel veriler bu reaksiyonun heterojen reaksiyon modeline uyduğunu ifade etmektedir. Aktivasyon enerjisi $41,40 \text{ kJ.mol}^{-1}$ olarak bulunmuştur.

Ekinci *et al.* (2007) yapılan çalışmada CO_2 ve SO_2 ile doyurulmuş sularda kolemanitin çözünme kinetiği incelenmiştir. İlgili parametrelerin etkileri yani; reaksiyon sıcaklığı, katı/sıvı oranı, tane boyutu ve karıştırma hızının kolemanitin çözünme hızına etkisi incelenmiştir. Matlab bilgisayar yazılımı kullanılarak optimum şartlar tespit edilmiştir. Optimum reaksiyon sıcaklığı 41°C bulunmuştur.

Türkiye dünya bor rezervinin %70'ine sahip bir ülkedir. Kolemanit, Üleksit ve Tinkal cevherleri çoğunlukla Türkiye'de bulunmaktadır. Bu cevherler bor bileşiklerinin eldesi için kullanılmaktadır. Kocakerim ve Özkan (2007) 'de yapmış oldukları çalışmada kolemaniti sülfürik asit ile reaksiyona sokarak, borik asit üretimini gerçekleştirmişlerdir. Bu çalışmada, alternatif olarak kolemanit ile amonyum sülfat arasındaki reaksiyon araştırıldı. Asit konsantrasyonu, katı/sıvı oranı, reaksiyon sıcaklığı ve tane boyutu parametre olarak seçildi. Amonyum sülfat konsantrasyonun ve sıcaklığın artması ile kolemanitin çözünme hızında artış gözlemlenmiştir. Aktivasyon enerjisi ise, $40,46 \text{ kJ.mol}^{-1}$ olarak bulunmuştur.

Yeşilyurt *et al.* (2005) kolemanitin fosforik asit çözeltisinde çözünme kinetiği incelenmiş ve parametre olarak asit konsantrasyonu, tane boyutu, karıştırma hızı, reaksiyon sıcaklığı ve kat/sıvı oranı seçilmiştir. Kolemanitin çözünme hızına en önemli

etkiyi, tane boyutu ve asit konsantrasyonunun yaptığı; karıştırma hızının az bir etki sağladığı görülmüştür. Tepkime süresi 12dk, asit konsantrasyonu 2,7M, katı/ sıvı oranı 0,25 karıştırma hızı 450 rpm, reaksiyon sıcaklığı 94°C olarak tespit edilmiştir.

Alkan ve Doğan (2004) kolemanitin okzalik asit çözeltisi içinde çözünme kinetiğini incelemişlerdir. İlgili parametre olarak asit konsantrasyonu, tane boyutu, karıştırma hızı, reaksiyon sıcaklığı ve katı/sıvı oranı seçilmiştir. Tane boyutu, sıcaklık ve asit konsantrasyonunun artması ile kolemanitin çözünme hızı artmış, katı/sıvı oranının artmasıyla çözünme hızında azalma gözlemlenmiştir. Karıştırma hızının belli bir değere kadar artması ile artmış; belli bir değerden sonra çözünme hızında azalma saptanmıştır. Kolemanitin çözünme kinetiği heterojen ve homojen reaksiyon modellerine göre incelenmiş ve kül filminden difüzyon kontrollü reaksiyon modeline uyduğu bulunmuştur. Aktivasyon enerjisi 9,5 kJ.mol⁻¹ olarak hesaplanmıştır.

Okur *et al.* (2002) kolemanitin sülfürik asit çözeltilerinde çözünme kinetiğini incelemişlerdir. Deneysel verilerden yararlanılarak reaksiyonun Avrami modeline uyduğu tespit edilmiştir. Aktivasyon enerjisi 30 kJ.mol⁻¹ hesaplanmıştır.

Çetin *et al.* (2001) kolemanit en önemli bor minerallerinden biridir. Kolemanitin sülfürik asit çözeltisiyle reaksiyonu sonucunda borik asit oluşmakta ve yan ürün olarak borojips oluşmaktadır. Çevresel zararlara sebep olduğundan dolayı borik asit üretimi esnasında meydana gelen büyük orandaki borojips değerlendirilmeli yada uygun bir şekilde bertaraf edilmelir. Kolemanitin sülfürik asit ile reaksiyonunda 60-90°C sıcaklığında 15-400 rpm karıştırma hızında çalışılmıştır. Aktivasyon enerjisi 34 kJ.mol⁻¹ olarak bulunmuştur.

Ceyhun *et al.* (1999) bu çalışmada kolemanit ile klor arasındaki kinetik mekanizması incelenmiştir. Deneylerde tanecik boyutu, kat/sıvı oranı, karıştırma hızı ve reaksiyon sıcaklığı parametre olarak seçilmiştir. Karıştırma hızının çözünme hızına etki etmediği görülmüştür. Reaksiyon sıcaklığının artması ile kolemanitin çözünme hızının arttığı

fakat tane boyutunun artması ile ise, azaldığı görülmüştür. Aktivasyon enerjisi 35,56 kJ.mol^{-1} olarak hesaplanmıştır.

Kum *et al.* (1994) amonyum klorür çözeltilerinde kolemanitin çözünme kinetiğini incelediler. Çözelti konsantrasyonu, reaksiyon sıcaklığı, kalsinasyon sıcaklığı değerlendirildi. Kolemanitin çözünme hızının, çözelti konsantrasyonu ve reaksiyon sıcaklığı ile arttığı bulunmuştur. Reaksiyonun 2. dereceden yalancı homojen reaksiyon modeline uygun olduğu tespit edilmiştir ($x/1-x$). Aktivasyon enerjisi, 89 kJ.mol^{-1} olarak hesaplanmıştır.

Karagölge *et al.* (1992) tarafından disodyum EDTA çözeltilerinde kolemanitin çözünme kinetiği incelendi. Konsantrasyon, çözelti pH'ı, tane boyutu, sıcaklık etkileri incelenmiştir. Sıcaklık ve konsantrasyonun artması ile kolemanitin çözünme hızında artış gözlemlenmiş, pH ve tane boyutunun azalmasıyla da, çözünme hızında artış gözlemlenmiştir. Aktivasyon enerjisi; 50,6 kJ.mol^{-1} olarak hesaplanmıştır.

Çözünme ve optimizasyon çalışmalarının yanı sıra borun tarımda kullanılması ile ilgili çalışmalarda yapılmıştır. Borlu gübrelerin toprak verimine, sebze kalitesine etkisi çeşitli çalışmalarla saptanmıştır (İtir 1975). Bugün U.S. Borax şirketince “polybor” ve “solubor” ismi altında gübre olarak piyasada satılmakta olan sodyumoktaborat-tetrahidrat ($\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13}.4\text{H}_2\text{O}$) amorf karışımı, sodyumpentaborat ve kısmen suyu alınmış borakstan hazırlanmaktadır (İtir 1975). Amerikan Potash şirketi tarafından “borospray” adı ile piyasaya arz edilen monosodyumpentaborat- pentahidrattır.

Tinkal’ den bor kazanımı (Sınırkaya 2005), Killi üleksitin kükürtdoksit gazı ile doyurulmuş sularda çözündürülmesi (Küçük 2005), Kükürtdioksit ve borik asitle doyurulmuş çözeltilerde kolemanitin çözündürülmesi (Kurtbaş 2006), HNO_3 çözeltisi içerisinde kolemanitten borik asit eldesinin optimizasyonu (Yeşilyurt 2003), NH_4Cl çözeltisi içerisinde üleksitin çözünme optimizasyonunun Taguchi yöntemi ile belirlenmesi (Kocakerim 2005) konularıda son yıllarda çalışılmış konulardandır.

Çelik ve Suner (1995), kolemanit ve uleksitin çatırdama özellikleri üzerine yapmış oldukları çalışmada, kolemanit çatırdamaya uğrarken, uleksitin sıcaklıkla önemli derecede fraksiyonlarına ayrılmadığı gözlenmiştir. Bu prosesle, 400°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda uleksitten kolemanitin ayrılması mümkündür. 14 bor mineralinin termodinamik değerlendirilmesinde, yalnızca kolemanitin çatırdama özelliğine sahip olduğu bulunmuştur.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Materyallerin Temini ve Hazırlanması

3.1.1. Kolemanit cevheri

Kolemanit cevherinin genel özellikleri aşağıdaki gibidir;

Kimyasal Bileşimi: $2\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Kristal Sistemi: Monoklinik

Kristal Biçimi: Çoğunlukla eşboyutlu ve kısa prizmatik kristalli; masif, kompakt, taneseli

Sertlik: 4.5

Özgül Ağırlık: 2.42

Dilini, {010}

Renk ve Şeffaflık: Renksiz, beyaz; seffaf-yarıseffaf

Parlaklık: Camsı

Ayırıcı Özellikleri: Kristal formu, mükemmel dilinimi, diğer boratlardan daha sert olması

Bulunuşu: Kurak iklim bölgelerindeki playa ve tuz göllerinde boraks ile birlikte oluşur.

Bu çalışmada kullanılan kolemanit Bandırma bölgesindeki borat yataklarından temin edilmiştir (Şekil 3.1). Görünen safsızlıklardan temizlenmek için yıkanma ve kurutma işlemlerine tabi tutulmuştur. Daha sonra ASTM standartlarına uygun eleklerle -12+14, -18+20, -30+35, -45+50, -70+80 mesh olan fraksiyonlara ayrılmıştır. Cevherin kimyasal bileşimi Çizelge 3.1’de verilmiştir.

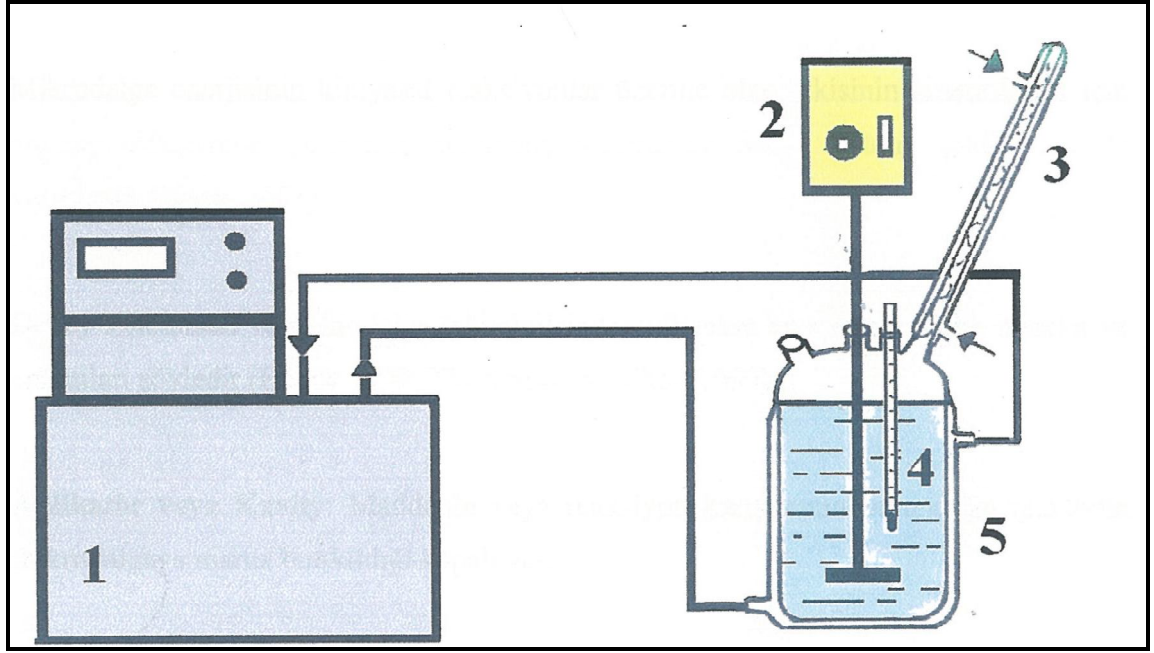
Çizelge 3.1. Kolemanit cevherinin kimyasal bileşimi

Bileşen	% Miktarı
B ₂ O ₃	39,38
SiO ₂	3,98
Al ₂ O ₃	0,77
CaO	24,85
Fe ₂ O ₃	0,36
H ₂ O	23,65
Diğerleri	2,34

3.1.2. Sodyumbisülfat çözeltisinin özellikleri

Kolemanit bazik karakterli bir tuz olduğu için, kolemaniti çözmede kullanılacak en uygun reaktifler asitlerdir. Kolemaniti çözmek için kullanılan asitlerden en ucuzu H₂SO₄ 'dür. Ancak, H₂SO₄ çok kuvvetli bir asit olduğu için, kolemanit minerali yanında cevherdeki gang minerallerinide çözmektedir. İlk etapta bu durum dikkate alınarak, asit tüketimini azaltmak gayesiyle H₂SO₄'den daha zayıf olan HSO₄⁻ asidi kullanılmıştır. Ayrıca, Na₂SO₄'in belirli sıcaklığa kadar, sıcaklık düştükçe çözünürlüğü azalacağı için, NaHSO₄ asit tuzunun kullanılmasının çok uygun olacağı açıktır. Yani, çözeltiden H₃BO₃'ü çöktürmek için sıcaklığı düşürmemiz şarttır, çünkü H₃BO₃'ün çözünürlüğü sıcaklığın azalmasıyla azalmaktadır.

3.2. Deney Düzenegi



Şekil.3.1. Klasik deney sistemi

- * 1- Sabit sıcaklık su sirkülatörü
- 2- Mekanik karıştırıcı
- 3- Geri soğutucu
- 4- termometre
- 5- Su ceketli cam reaktör

Deneyler, buharlaşma ile çözelti kaybını önlemek için bir geri soğutucu, reaksiyon sıcaklığını kontrol etmek için sıcaklık sirkülatörü ve bir mekanik karıştırıcı ile teçhiz edilmiş 500ml'lik bir cam reaktörde gerçekleştirilmiştir.

3.3. Deneylerinin Yapılışı

Deneyler, 500 mL'lik çift boyunlu cam bir reaktör içerisine 200 mL belirli konsantrasyonlarda NaHSO_4 çözeltisi konulmuş ve belirli reaksiyon sıcaklıklarına kadar ısıtıldıktan sonra reaksiyon kabının içerisine belirli bir katı-sıvı oranı için tartılan

cevher, bu çözeltiye ilave edilerek reaksiyon başlatılmıştır. Belirlenen reaksiyon süresi sonunda, reaktör muhtevası süzölmüş ve bor tayini yapılmıştır. Deneylerde kullanılan parametreler ve değeri Çizelge 3.2’de verilmiştir.

Çizelge 3.2. Deneylerde kullanılan parametreler ve seviyeleri

Parametreler	Seçilen Parametre Değeri
Tane Boyutu (mesh)	-12+14, -18+20, -30+35, -45+50, -70+80
Asit Konsantrasyonu (M)	0.75, 1, 1.25, 1.5, 1.75, 2, 2.25
Katı/Sıvı Oranı(g/mL)	1/3, 1/6, 1/9, 1/12, 1/24, 1/50, 1/100
Karıştırma Hızı (devir/dakika)	0, 50, 100, 200, 300, 350, 400, 500, 700, 900
Reaksiyon Sıcaklığı(°C)	60, 65, 70, 75, 80, 85

3.3.1. Deneylerde Yapılan Analizler

3.3.1.a. Kullanılan tane boyutlarındaki B₂O₃ analizinin yapılışı

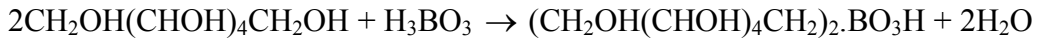
Cevher içerisindeki B₂O₃ tayini yapabilmek için her bir tane boyutundaki kolemanitten belirli miktarda alındı. Seyreltik HCl içerisinde reaksiyon sıcaklığına getirilerek karıştırıldı. Belirlenen süre sonunda çözeltiler süzölerek çözünmeyen kısmı ayrılmıştı. Daha sonra çözelti, titrasyona tabi tutulmuş ve % B₂O₃ miktarı hesaplanmıştır.

3.3.1.b. Reaksiyon sonunda elde edilen çözeltilerin analizi

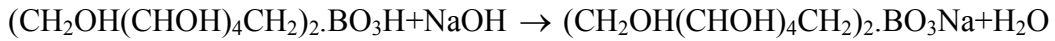
3.3.1.c. Volumetrik metodla B₂O₃ tayini

Bor oksit, çözeltide, H₃BO₃ şeklinde bulunmaktadır. Borik asit sulu çözeltilerde zayıf asidik özellik gösterdiğinden, bir baz çözeltisi ile doğrudan titrasyonu

yapılamamaktadır. Borik asit çözeltisine, bir organik polialkol ilave edilerek borik asit esterleri oluşturulduktan sonra titrasyonu mümkün olmaktadır. Polialkol olarak mannitol veya gliserol kullanılabilir (Gündüz 1996). Borik asit iki mannitol molekülü ile kompleks oluşturur. Reaksiyon adımları aşağıdaki gibidir



Reaksiyondan görüldüğü gibi, tek protonu serbest hale gelen borik asit, pKa değeri yaklaşık 4 olan tek değerli bir asit gibi davranır ve ayarlı bir NaOH çözeltisi ile titrasyonu yapılabilir. Titrasyon reaksiyonu aşağıdaki şekilde yazılabilir;



Böylece, bir eşdeğer gram sodyum hidroksit, bir mol borik aside karşılık gelir.

Borik asit tayini için, belirli bir miktar çözelti alınıp üzerine yaklaşık 50 mL saf su konulmuş ve daha sonra çözeltinin pH'sı 7,6'ya ayarlanmıştır. Bu çözeltinin üzerine mannitol ilave edildikten sonra düşen pH değeri tekrar 7,6'ya gelinceye kadar 0,05N NaOH çözeltisi ile titre edilmiştir. Harcanan çözelti miktarından çözeltiye geçen B_2O_3 miktarı ve buradan da yüzde çözünürlük bulunmuştur. Cevherin B_2O_3 'e göre dönüşüm yüzdesi aşağıdaki şekilde hesaplanır;

$$X_{\text{B}_2\text{O}_3} = [\text{Çözeltiye geçen } \text{B}_2\text{O}_3 \text{ miktarı} / \text{Orijinal örnekteki } \text{B}_2\text{O}_3 \text{ miktarı}] \times 100$$

3.3.2. Analiz esnasında kullanılan çözeltilerin hazırlanması

0,05M NaOH çözeltisinin Hazırlanması

8g NaOH, bir miktar saf suda çözüldükten sonra 2L'ye tamamlanarak hazırlanmıştır.

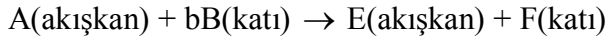
1.5M NaHSO₄ çözeltisinin Hazırlanması

180,09g NaHSO₄ bir miktar saf suda çözündükten sonra 1L'ye tamamlanarak hazırlanmıştır.

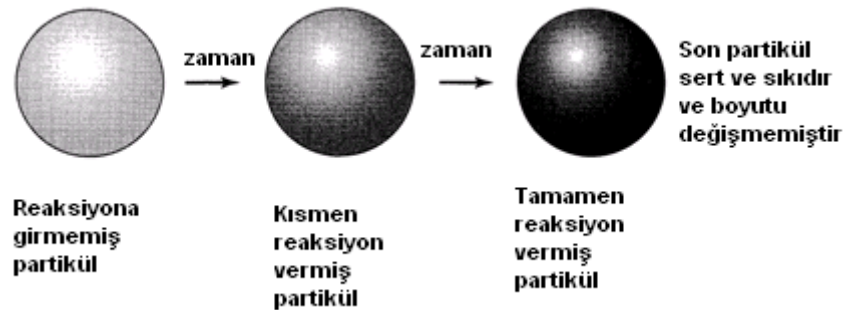
3.4. Kinetik Modelleme

3.4.1. Akışkan-tanecik reaksiyonları

Akışkan-tanecik reaksiyonları heterojen reaksiyonlardır. Bu tür reaksiyonlarda bir gaz veya bir sıvı akışkan bir katı ile temasa girer, onunla reaksiyon verir ve ürünlere dönüştürülür.



Reaksiyon esnasında kabuk teşkil etmeyen bir kül olarak kalan safsızlıklar büyük miktarlarda olduğu zaman veya reaksiyonlarla katı bir ürün oluşturdıkları zaman katı tanecikler boyutça değişmeden kalırlar.



Şekil 3.2. Reaksiyona giren katı taneciklerin davranışı

Reaksiyon esnasında boyutça değişme olmaz ve reaksiyon ürünleri dış yüzeyde bir kabuk teşkil ederlerse katı parçacıkların boyutu sabit kalmış olur. Eğer ürünler kabuk oluşturmaz ise taneciğin boyutu gittikçe küçülecektir (Smith 1981 ; Levenspiel 1999).



Şekil 3.3. Reaksiyona giren katı taneciklerin başka bir davranışı

Akışkan tanecik reaksiyonları çok çeşitlidir. Bundan önce gördüğümüz homojen reaksiyonların hızının incelenmesinde göz önüne alınan faktörlerden başka iki faktörün daha göz önüne alınması gerekir.

1. Fazlar arasındaki kütle transferinden dolayı kinetik ifadelerin modifikasyonu
2. Temas eden fazların temas etme şekilleri

3.4.2. Hız İfadelerinin türetilmesi için modeller

Reaksiyonların hız ifadelerini türetmek için bir model seçilmesi gerekir. Bu modellerden biri ilerleyen dönüşüm modeli, diğeri ise reaksiyon vermemiş nüve modelidir.

İlerleyen dönüşüm modelinde reaktan (yani akışkan) gazın partiküle girdiği ve daima partikülün her tarafında reaksiyon verdiği kabul edilir. Bu reaksiyon, tanecik içerisinde farklı noktalarda, muhtemelen farklı hızlarda meydana gelir ve reaksiyon devam ettiği

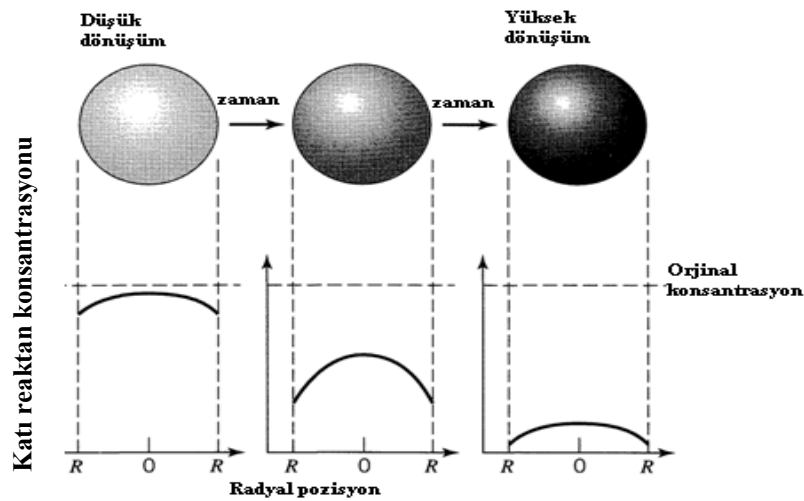
sürece daima taneciğin merkezi istikametinde henüz reaksiyona girmemiş bir çekirdek vardır.

3.4.2.a. İlerleyen dönüşüm modeli

Reaksiyon veren moleküller, reaksiyon ilerledikçe taneciğin her tarafından reaksiyona girer. Zaman ilerledikçe bu parçacık içinde homojen bir reaksiyon oluşur. Merkezden dışa doğru reaksiyon hızları farklıdır.

Katı reaktanın gözenekli olduğu ve akışkanın taneciğin içine kolayca nüfuz edebildiği hallerde akışkan ile katı arasındaki reaksiyonun homojen bir ortamda geldiği ve homojen reaksiyon hızının sistemi kontrol ettiği düşünülebilir. Böyle reaksiyonların hızı homojen reaksiyonlar için kullanılan hız denklemleri ile ifade edilebilir. Birinci derece reaksiyonlar için hız ifadesi

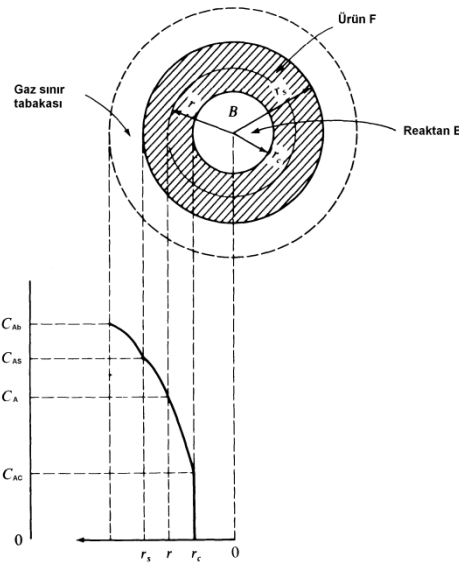
$$-\frac{1}{V} \frac{dN_A}{dt} = k(C_A)_b \quad (1)$$



Şekil 3.4. İlerleyen dönüşüm modeline göre, reaksiyonun katı taneciğin başından sonuna kadar sürekli olarak ilerlemesi

3.4.2.b. Reaksiyon Vermemiş Nüve Modeli

1. Sabit Boyutlu tanecikler: Bu modelde ise reaksiyon başlayınca, reaksiyon ürünü bir katı meydana geliyor ve zaman ilerledikçe kabuk büyür. Ama reaksiyon devam ettiği müddetçe bir nüve mevcuttur. Kısmen reaksiyona girmiş olan katı taneciklerin ara kesitini incelerken reaksiyona girmemiş katı maddenin bir kül tabakası ile çevrildiği görülür. Boyutu değişmeyen küresel tanecikler için reaksiyona girmemiş nüve modelinde akışkan ile katı arasındaki reaksiyon olması için gerekli kademeler;



Şekil 3.5. Reaksiyona girmemiş nüve modelinde akışkan reaktant konsantrasyonu profili

Burada 5 direnç sözkonusudur.

1. Akışkan kütlelerinde, akışkanın kül filminin yüzeyine gelinceye kadar bir akışkan filmi direnci,
2. Kül filmi üzerine gelen akışkanın reaksiyon yüzeyine gelebilmesi için kül (ürün) filmi, direnci,
3. Reaksiyon yüzeyinde katı ile reaksiyon vermesi

4. Reaksiyon yüzeyinde meydana gelen gaz veya sıvı ürünlerin kül filminden geçerek akışkan filmine ulaşması için kül filmi direnci
5. Akışkan filmine gelen reaksiyon ürününün akışkanın ara kütlesine ulaşmak için geçmesi gereken akışkan filmi direnci.

Bu kademelerin hepsi her zaman incelenen sistemde bulunmaz. Bu kademelerin her biri reaksiyonun hızı üzerinde bir direnç etkisi gösterirler ve bu dirençler sistemden sisteme büyüklükçe fark ederler. Böyle sistemlerle en yüksek direnci gösteren kademe, hızı kontrol edici kademe olur. Bu dirençler seri olarak birbirini takip ettiği için toplam direnç, seri olarak elektrik devrelerinin hesaplanmasına benzer şekilde hesaplanır. Eğer bu reaksiyonlarda gaz ürünler yok ise, veya reaksiyon tersinmez ise önceden sayılan kademelerden son ikisi reaksiyon direncine doğrudan doğruya bir katkıda bulunmazlar. Küresel tanecikleri göz önüne alındığı zaman a, b ve c kademelerindeki dirençler dikkate alındığı zaman aşağıdaki hız eşitlikleri yazılabilir.

Akışkan filminden difüzyon

$$-\frac{dN_A}{dt} = 4\pi r_s^2 k_m [(C_A)_b - (C_A)_s] \quad (2)$$

Ürün ve ya külden difüzyon

$$-\frac{dN_A}{dt} = 4\pi r_c^2 D_e \left(\frac{dC_A}{dr} \right)_{r=r_c} \quad (3)$$

rc de kimyasal reaksiyon

$$-\frac{dN_A}{dt} = 4\pi r_c^2 k (C_A)_c \quad (4)$$

Genel olarak tek bir kademenin tüm reaksiyonu kontrol ettiğini kabul etmek veya varsayımı mantıklı olmayabilir. Bu dirençlerin aynı andaki etkilerini hesaplamak için bu dirençler konsantrasyonuna göre lineer olduklarında ve seri olarak iş yaptıklarında seri dirençlerde olduğu gibi işleme tabi tutulurlar.

Bu dirençler dikkate alınarak global reaksiyon hızı aşağıdaki şekilde elde edilir.

$$-\frac{dNA}{dt} = \frac{4\pi r_c^2 (C_A)_b}{1 + \left(\frac{r_c^2}{r_s^2}\right) \left(\frac{k}{k_m}\right) + \left(\frac{k r_c}{D_e}\right) (1 - \frac{r_c}{r_s})} \quad (5)$$

Eşitlik B nin reaksiyon hızı için yazılır düzenlenirse aşağıdaki eşitlik elde edilir.

$$\frac{dNA}{dt} = \frac{1}{b} \frac{dN_B}{dt} = \frac{4\pi r_c^2 \rho_B dr_c}{b M_B dt} \quad (6)$$

Buradan

$$-\frac{dr_c}{dt} = \frac{b M_B k (C_A)_b / \rho_B}{1 + \left(\frac{r_c^2}{r_s^2}\right) \left(\frac{k}{k_m}\right) + \left(\frac{k r_c}{D_e}\right) (1 - \frac{r_c}{r_s})} \quad (7)$$

elde edilir. Bu eşitlik $(CA)_b$ ve t nin fonksiyonu olarak r_c yi verecek şekilde integre edilebilir. Bu eşitliğin integre edilebilmesi için $(CA)_b$ nin zamanla nasıl değiştiğinin bilinmesi gerekir. Bu da reaktörün türüne bağlıdır.

i. **Kimyasal reaksiyon kontrollü sistemler:** Eğer akışkan fazın hızı katı fazınkinden çok yüksekse dolgulu yatakta olduğu gibi external difüzyon direnci ihmal edilebilir. Yüksek derecede poroz ürün veya çok düşük dönüşümlerde ürün direnci ihmal edilebilir. Böyle durumda r_c deki reaksiyon basamağı hızı kontrol edecektir ve $Y \rightarrow 0$

dir. Bu durumda

$$-\frac{dN_A}{dt} = 4\pi r_c^2 k (C_A)_c \quad (8)$$

$(C_A)_c \approx (C_A)_b$ yazılıp entegre edilirse boyutsuz zaman ifadesi

$$\frac{t}{\tau} = 1 - \frac{r_c}{r_s} \quad (9)$$

$$t = \frac{\rho_B r_s}{b M_B k (C_A)_b} \left[1 - (1 - X_B)^{\frac{1}{3}} \right] \quad (10)$$

$$\tau = \frac{\rho_B r_s}{b M_B k (C_A)_b} \quad (11)$$

$$\frac{t}{\tau} = 1 - (1 - X_B)^{\frac{1}{3}} \quad (12)$$

ii. **Üründen difüzyon kontrollü sistemler:** Arayüzeyde hızlı bir kimyasal reaksiyon ve düşük D_e için ürün tabakasından difüzyon hızı kontrol edebilir. Bu durumda $Y_1=0$ ve Y_2 çok büyüktür.

$$-\frac{dN_A}{dt} = 4\pi r_c^2 D_e \left(\frac{dC_A}{dr} \right)_{r=r_c} \quad (13)$$

hız eşitliğinin integrasyonu ile aşağıdaki eşitlik elde edilir

$$t = \frac{\rho_B r_s^2}{6bD_e M_B (C_A)_b} \left[1 - 3 \left(\frac{r_c}{r_s} \right)^2 + 2 \left(\frac{r_c}{r_s} \right)^3 \right] \quad (14)$$

$$\tau = \frac{\rho_B r_s^2}{6bD_e M_B (C_A)_b} \quad (15)$$

$$\frac{t}{\tau} = \left[1 - 3 \left(\frac{r_c}{r_s} \right)^2 + 2 \left(\frac{r_c}{r_s} \right)^3 \right]$$

$$\frac{t}{\tau} = 1 - 3(1 - X_B)^{2/3} + 2(1 - X_B)$$

A Akışkan filminden difüzyon kontrollü: Eğer kül poroz bir yapıya sahipse ve reaksiyonda çok hızlı ise bu durumda kül direnci ihmal edilebilir ve reaksiyon akışkan filminden difüzyon kontrollü olur. Reaksiyon reaksiyona girmemiş çekirdek ve kül arayüzeyinde gerçekleşir ve sistem akışkan filminden akışkan raktan difüzyonu ile kontrol edilir. Y1 Y2 den çok büyüktür. Reaksiyon hızının yüksek olması dolayısıyla reaksiyon yüzeyinde akışkan rektan konsantrasyonunun tükendiği kabul edilir. Bu kabullerle:

$$-\frac{dN_A}{dt} = 4\pi r_s^2 k_m \left[(C_A)_b - (C_A)_s \right] \quad (16)$$

Eşitliğin integrasyonu ile

$$t = \frac{\rho_B r_s}{3bk_m M_B (C_A)_b} \left[1 - \left(\frac{r_c}{r_s} \right)^3 \right] \quad (17)$$

$$\tau = \frac{\rho_B r_s}{3bk_m M_B (C_A)_b} \quad (18)$$

$$\frac{t}{\tau} = 1 - \left(\frac{r_c}{r_s} \right)^3 \quad (19)$$

$$t = \frac{\rho_B r_s}{3bk_m M_B (C_A)_b} X_B \quad (20)$$

$$\frac{t}{\tau} = X_B \quad (21)$$

$$\tau = \frac{\rho_B r_s}{3bk_m M_B (C_A)_b}$$

3.4.3. Kinetik değerdendirmeler

Kinetik değerdendirmelerde, heterojen reaksiyon modelleri kullanılacaktır. Yukarıdaki parametreler göz önüne alınarak gerçekleştirilecek kinetik inceleme amaçlı deneyler esnasında, belli zaman aralıklarında reaksiyon karışımından alınan örneklerde yapılan B_2O_3 analiz sonuçları aşağıdaki eşitliğe göre çözünme kesrine dönüştürülecek ve kinetik değerdendirmelerde kullanılmıştır.

$$\text{Çözünme kesri}(X) = \text{Çözültideki } B_2O_3 \text{ miktarı(g)} / \text{Örnekteki } B_2O_3 \text{ miktarı(g)}$$

Heterojen reaksiyon modellerine göre, türetilen $f(X) = t$ şeklindeki integre hız eşitlikleri göz önüne alınarak, t ye karşı $f(X)$ grafikleri çizilmiş ve elde edilen doğruların korelasyon katsayıları ile heterojen reaksiyonların hızlarını etkileyen parametrelerle birlikte kinetik değerdendirme yapılmıştır.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

4.1.Kolemanitin Sodyumbisülfat Çözeltilerinde Çözünme Kinetiğinin Araştırılması

Kolemanit mineralinin sodyumbisülfat çözeltisindeki çözünme hızı üzerine, tane boyutu, katı/sıvı oranı, karıştırma hızı, bisülfat konsantrasyonu ve reaksiyon sıcaklığının etkisi incelenmiştir.

4.1.1. Kolemanitin Çözünme Hızı Üzerine Tane Boyutunun Etkisi

Tane boyutunun etkisini incelemek için, kolemanitin -12+14, -18+20, -30+35, -45+50, -70+80 mesh'lik fraksiyonları kullanılmıştır. Deneyler; reaksiyon sıcaklığı (75°C), katı-sıvı oranı (0,02g.mL⁻¹), karıştırma hızı (500 devir.dakika.⁻¹) ve bisülfat konsantrasyonu (1,5 M) alınıp sabit tutularak yapılmıştır. Deneylerde kullanılan tane boyutları Çizelge 4.1'de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Deneylerde Kullanılan Tane Boyutları

Tane Boyutu (mesh)	Tane Boyutu (µm)	Ortalama Tane Boyutu (µm)
-12+14	-1700+1400	1543
-18+20	-1000+850	922
-30+35	-600+500	548
-45+50	-355+300	326
-70+80	-212+180	195

Deneylerde elde edilen sonuçlar, Çizelge 4.2'de verilmiş ve sonuçlar Şekil 4.1.a ve 4.1.b'de grafik edilmiştir. Şekillerden görüldüğü gibi, tane boyutu küçüldükçe çözünme hızı artmaktadır.

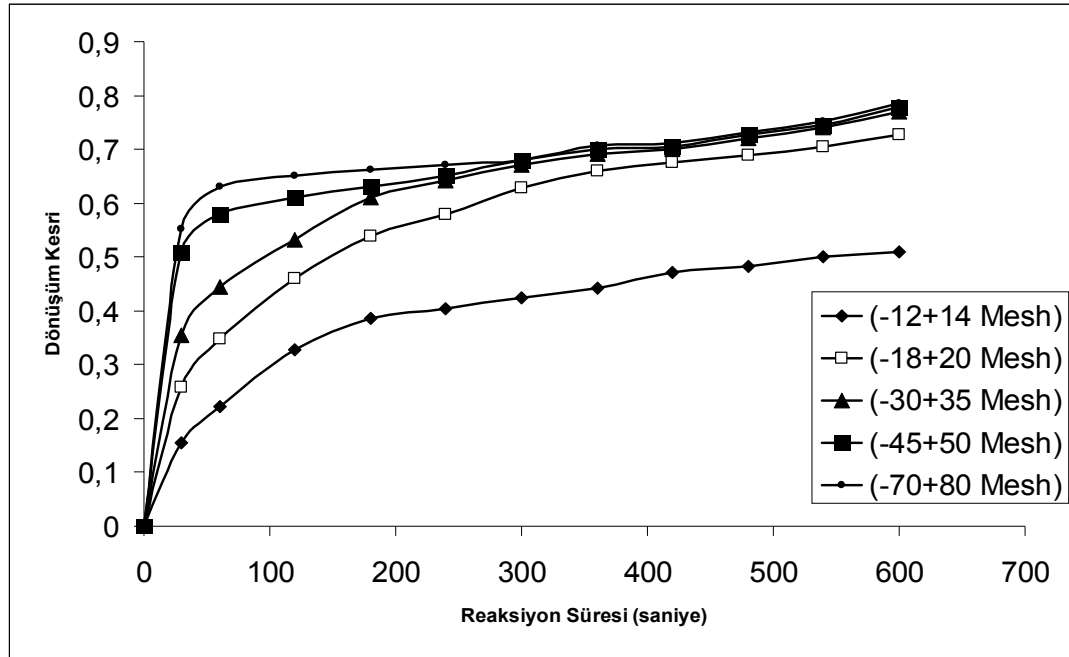
Çizelge 4.2. Kolemanitin çözünme hızı üzerine tane boyutunun etkisi

Reaksiyon sıcaklığı : 75°C
 Katı-sıvı oranı : 0,02g.mL⁻¹
 Karıştırma hızı : 500 devir .dakika⁻¹
 Konsantrasyon : 1.5M

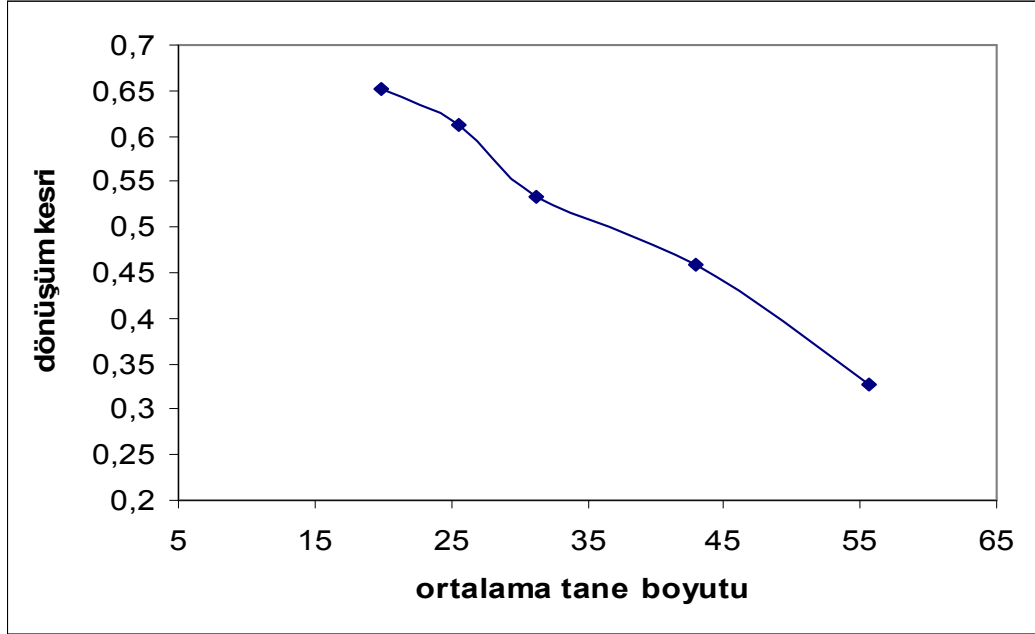
Tane Boyutu (mesh)	Zaman (saniye)	Dönüşüm kesri (X _{B2O3})	Kül filmi [1-3(1-X) ^{2/3} +2(1-X)]	Akışkan Filmi x	Kimyasal 1-(1-X) ^{1/3}	r kül	r akışkan	r kim.
-12+14	30	0,1541	0,0085	0,1541	0,0543	0,9527	0,8464	0,8809
	60	0,2216	0,0182	0,2216	0,0801			
	120	0,3275	0,0422	0,3275	0,1239			
	180	0,3853	0,0605	0,3853	0,1497			
	240	0,4046	0,0676	0,4046	0,1587			
	300	0,4239	0,0751	0,4239	0,1679			
	360	0,4431	0,0831	0,4431	0,1773			
	420	0,4720	0,0962	0,4720	0,1918			
	480	0,4817	0,1009	0,4817	0,1967			
	540	0,5009	0,1106	0,5009	0,2068			
	600	0,5105	0,1157	0,5105	0,2119			
-18+20	30	0,2575	0,0251	0,2575	0,0945	0,9626	0,8629	0,9159
	60	0,3486	0,0485	0,3486	0,1331			
	120	0,4590	0,0902	0,4590	0,1852			
	180	0,5382	0,1312	0,5382	0,2271			
	240	0,5795	0,1572	0,5795	0,2508			
	300	0,6284	0,1926	0,6284	0,2811			
	360	0,6590	0,2177	0,6590	0,3014			
	420	0,6765	0,2333	0,6765	0,3135			
	480	0,6900	0,2459	0,6900	0,3232			
	540	0,7055	0,2611	0,7055	0,3347			
	600	0,7280	0,2846	0,7280	0,3521			
-30+35	30	0,3550	0,0504	0,3550	0,1360	0,9521	0,8556	0,9124
	60	0,4437	0,0834	0,4437	0,1776			
	120	0,5325	0,1279	0,5325	0,2239			
	180	0,6113	0,1796	0,6113	0,2702			
	240	0,6412	0,2028	0,6412	0,2894			
	300	0,6705	0,2278	0,6705	0,3093			
	360	0,6902	0,2461	0,6902	0,3234			
	420	0,7005	0,2561	0,7005	0,3309			
	480	0,7199	0,2759	0,7199	0,3457			
	540	0,7397	0,2976	0,7397	0,3615			
	600	0,7691	0,3327	0,7691	0,3865			
-45+50	30	0,5090	0,1149	0,5090	0,2111	0,9734	0,9386	0,9630
	60	0,5782	0,1563	0,5782	0,2500			
	120	0,6115	0,1797	0,6115	0,2703			
	180	0,6300	0,1938	0,6300	0,2821			

Çizelge 4.2 (devamı)

	240	0,6510	0,2109	0,6510	0,2959			
	300	0,6799	0,2364	0,6799	0,3159			
	360	0,7000	0,2556	0,7000	0,3306			
	420	0,7052	0,2608	0,7052	0,3345			
	480	0,7265	0,2830	0,7265	0,3509			
	540	0,7441	0,3026	0,7441	0,3651			
	600	0,7781	0,3442	0,7781	0,3946			
-70+80	30	0,5527	0,1400	0,5527	0,2352	0,9315	0,9028	0,9239
	60	0,6317	0,1952	0,6317	0,2832			
	120	0,6515	0,2113	0,6515	0,2963			
	180	0,6613	0,2197	0,6613	0,3029			
	240	0,6712	0,2285	0,6712	0,3098			
	300	0,6811	0,2375	0,6811	0,3168			
	360	0,7065	0,2621	0,7065	0,3354			
	420	0,7108	0,2664	0,7108	0,3387			
	480	0,7307	0,2875	0,7307	0,3542			
	540	0,7512	0,3109	0,7512	0,3710			
	600	0,7854	0,3539	0,7854	0,4013			



Şekil 4.1.a Kolemanitin çözünme hızı üzerine tane boyutunun etkisi



Şekil 4.1.b Kolumanitin çözünme hızı üzerine tane boyutunun etkisi

4.1.2. Kolumanitin Çözünme Hızı Üzerine Katı-Sıvı Oranının Etkisi

Kolumanitin çözünme hızı üzerine katı-sıvı oranının etkisi; 1/3, 1/6, 1/9, 1/12, 1/24, 1/50 ve 1/100 g.mL⁻¹ lik değerler kullanılarak incelenmiştir. Deneylerde reaksiyon sıcaklığı (75°C), tane boyutu (-30+35 mesh), karıştırma hızı (500 devir.dakika⁻¹) ve bisulfate konsantrasyonu (1,5 M) olarak sabit tutulmuştur. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.3’de verilmiş ve Şekil 4.2.a ve 4.2.b’de grafik edilmiştir. Çizelge 4.3 ve Şekil 4.2.a ve 4.2.b’den görülebileceği gibi, katı-sıvı oranının arttırılması çözünme hızını azaltmaktadır.

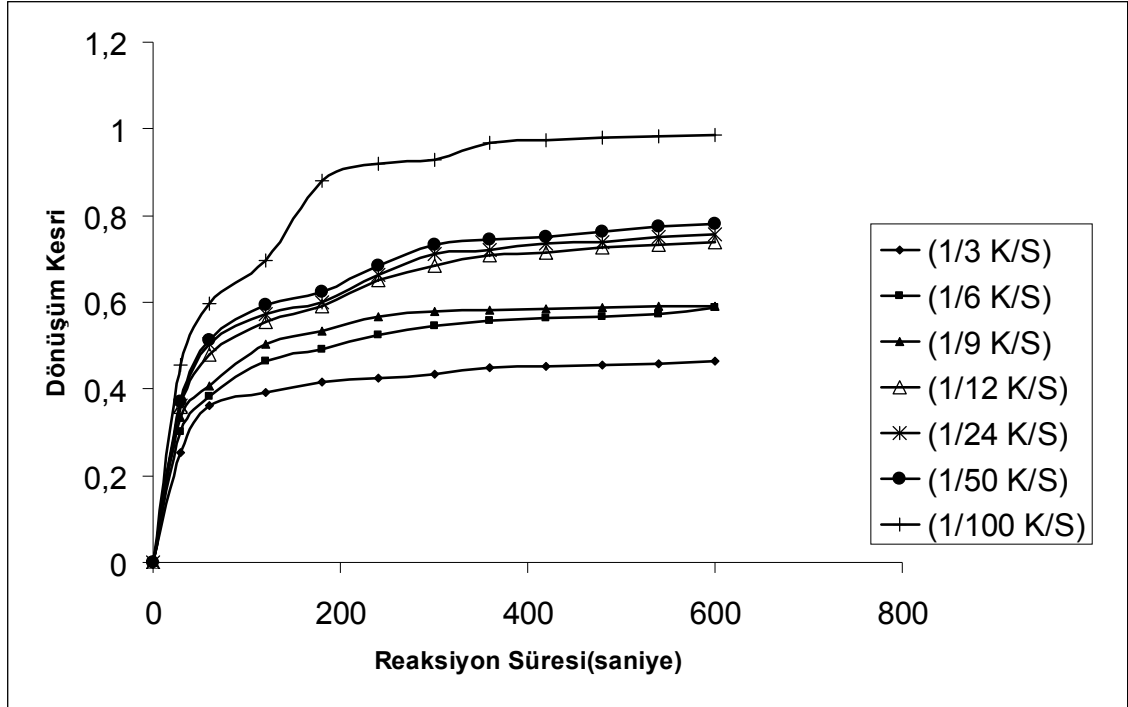
Çizelge 4.3. Kolemanitin çözünme hızı üzerine katı-sıvı oranının etkisi

Reaksiyon sıcaklığı : 75°C
Tane boyutu : -30+35 mesh
Karıştırma hızı : 500 devir . dakika⁻¹
Konsantrasyon : 1.5M

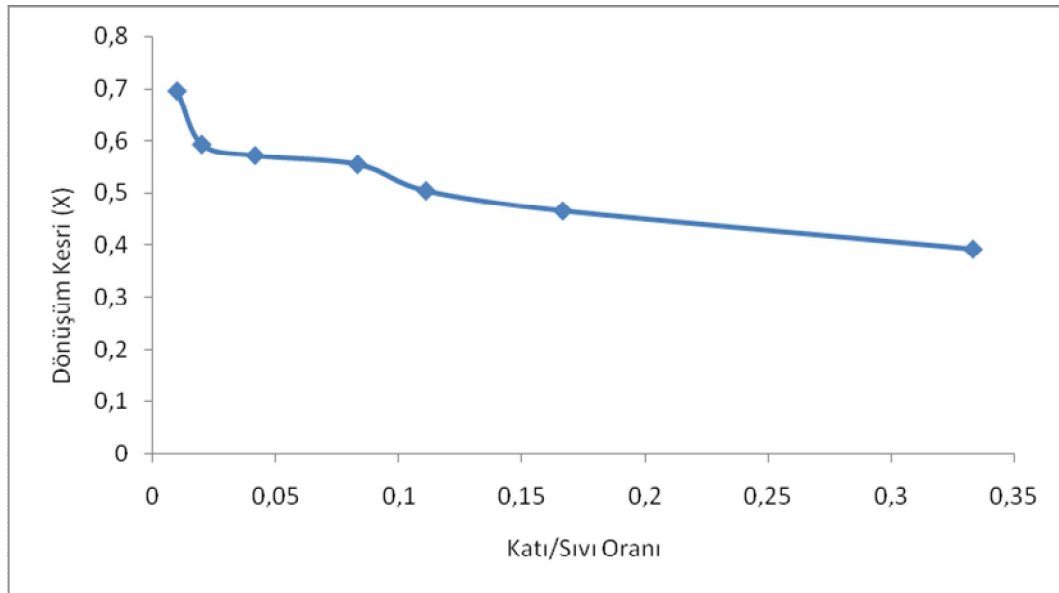
Katı/sıvı	Zaman (saniye)	Dönüşüm kesri (X _{B2O3})	Kül filmi [1-3(1-X) ^{2/3} +2(1-X)]	Akışkan Filmi x	Kimyasal 1-(1-X) ^{1/3}	r kül	r akışkan	r Kim.
1/3	30	0,2545	0,0245	0,2545	0,0933	0,7758	0,6778	0,7072
	60	0,3609	0,0523	0,3609	0,1386			
	120	0,3921	0,0630	0,3921	0,1529			
	180	0,4159	0,0719	0,4159	0,1641			
	240	0,4263	0,0761	0,4263	0,1691			
	300	0,4348	0,0796	0,4348	0,1732			
	360	0,4478	0,0852	0,4478	0,1796			
	420	0,4514	0,0868	0,4514	0,1814			
	480	0,4561	0,0889	0,4561	0,1837			
	540	0,4595	0,0904	0,4595	0,1854			
	600	0,4656	0,0932	0,4656	0,1885			
1/6	30	0,3012	0,0352	0,3012	0,1126	0,8583	0,7706	0,8059
	60	0,3825	0,0596	0,3825	0,1484			
	120	0,4653	0,0931	0,4653	0,1883			
	180	0,4920	0,1060	0,4920	0,2021			
	240	0,5245	0,1234	0,5245	0,2195			
	300	0,5467	0,1363	0,5467	0,2318			
	360	0,5570	0,1426	0,5570	0,2377			
	420	0,5625	0,1461	0,5625	0,2409			
	480	0,5677	0,1494	0,5677	0,2439			
	540	0,5740	0,1535	0,5740	0,2476			
	600	0,5880	0,1629	0,5880	0,2559			
1/9	30	0,3354	0,0445	0,3354	0,1273	0,7379	0,6715	0,6992
	60	0,4082	0,0690	0,4082	0,1604			
	120	0,5041	0,1123	0,5041	0,2085			
	180	0,5325	0,1279	0,5325	0,2239			
	240	0,5680	0,1496	0,5680	0,2440			
	300	0,5786	0,1566	0,5786	0,2503			
	360	0,5807	0,1580	0,5807	0,2515			
	420	0,5857	0,1614	0,5857	0,2545			
	480	0,5890	0,1636	0,5890	0,2565			
	540	0,5899	0,1642	0,5899	0,2570			
	600	0,5910	0,1650	0,5910	0,2577			
1/12	30	0,3586	0,0516	0,3586	0,1376	0,9032	0,8087	0,8623
	60	0,4795	0,0998	0,4795	0,1956			
	120	0,5545	0,1411	0,5545	0,2363			
	180	0,5908	0,1649	0,5908	0,2576			
	240	0,6515	0,2113	0,6515	0,2963			
	300	0,6841	0,2403	0,6841	0,3189			
	360	0,7100	0,2656	0,7100	0,3381			
	420	0,7160	0,2718	0,7160	0,3427			
	480	0,7255	0,2819	0,7255	0,3501			
	540	0,7329	0,2900	0,7329	0,3560			

Çizelge 4.3. (devam)

Katı/sıvı	Zaman (saniye)	Dönüşüm kesri (X_{B2O3})	Kül filmi [$1-3(1-X)^{2/3}+2(1-X)$]	Akışkan Filmi x	Kimyasal $1-(1-X)^{1/3}$	r kül	r akışkan	r Kim.
	600	0,7380	0,2962	0,7380	0,3605			
1/24	30	0,3615	0,0525	0,3615	0,1389	0,9007	0,7991	0,8587
	60	0,5041	0,1123	0,5041	0,2085			
	120	0,5716	0,1519	0,5716	0,2462			
	180	0,6012	0,1722	0,6012	0,2639			
	240	0,6625	0,2208	0,6625	0,3038			
	300	0,7118	0,2675	0,7118	0,3395			
	360	0,7214	0,2775	0,7214	0,3469			
	420	0,7365	0,2940	0,7365	0,3589			
	480	0,7400	0,2979	0,7400	0,3617			
	540	0,7521	0,3119	0,7521	0,3718			
	600	0,7573	0,3181	0,7573	0,3762			
1/50	30	0,3711	0,0557	0,3711	0,1432	0,9036	0,7940	0,8611
	60	0,5124	0,1167	0,5124	0,2129			
	120	0,5932	0,1665	0,5932	0,2590			
	180	0,6252	0,1901	0,6252	0,2790			
	240	0,6841	0,2403	0,6841	0,3189			
	300	0,7325	0,2895	0,7325	0,3557			
	360	0,7445	0,3031	0,7445	0,3655			
	420	0,7500	0,3094	0,7500	0,3700			
	480	0,7621	0,3240	0,7621	0,3804			
	540	0,7745	0,3396	0,7745	0,3913			
	600	0,7813	0,3484	0,7813	0,3975			
1/100	30	0,4552	0,0885	0,4552	0,1833	0,8854	0,7260	0,8040
	60	0,5974	0,1695	0,5974	0,2616			
	120	0,6956	0,2513	0,6956	0,3273			
	180	0,8800	0,5101	0,8800	0,5068			
	240	0,9200	0,6030	0,9200	0,5691			
	300	0,9300	0,6305	0,9300	0,5879			
	360	0,9688	0,7651	0,9688	0,6852			
	420	0,9745	0,7911	0,9745	0,7057			
	480	0,9811	0,8249	0,9811	0,7336			
	540	0,9823	0,8316	0,9823	0,7394			
	600	0,9845	0,8445	0,9845	0,7507			



Şekil 4.2.a Kolemanitin çözünme hızı üzerine katı/sıvı oranının etkisi



Şekil 4.2.b Kolemanitin çözünme hızı üzerine katı/sıvı oranının etkisi

4.1.3. Kolemanitin Çözünme Hızı Üzerine Karıştırma Hızının Etkisi

Kolemanitin çözünme hızı üzerine karıştırma hızının etkisi 0, 50, 100, 200, 300, 350, 400, 500, 700 ve 900 devir.dakika⁻¹ değerler kullanılarak incelenmiştir. Deneyler tane boyutu (-30+35 mesh), katı-sıvı oranı (0.02 g.mL⁻¹), bisülfat konsantrasyonu (1,5M) ve reaksiyon sıcaklığı (75°C) seçilerek yapılmıştır. Deney sonuçları, Çizelge 4.4’de verilmiş ve Şekil 4.3-a ve 4.3-b’de grafik edilmiştir. Çizelge ve şekiller incelendiği zaman, Şekil 4.3-a ve 4.3-b’de 300 devir.dakika⁻¹ ya kadar çözünme hızının arttığı ve yaklaşık 350devir.dakika⁻¹ dan sonra ise, azaldığı gözlemlenmiştir.

Çizelge 4.4. Kolemanitin çözünme hızı üzerine karıştırma hızının etkisi

Reaksiyon sıcaklığı : 75°C

Tane boyutu : -30+35 mesh

Katı-sıvı oranı : 0,02g.mL⁻¹

Konsantrasyon : 1.5M

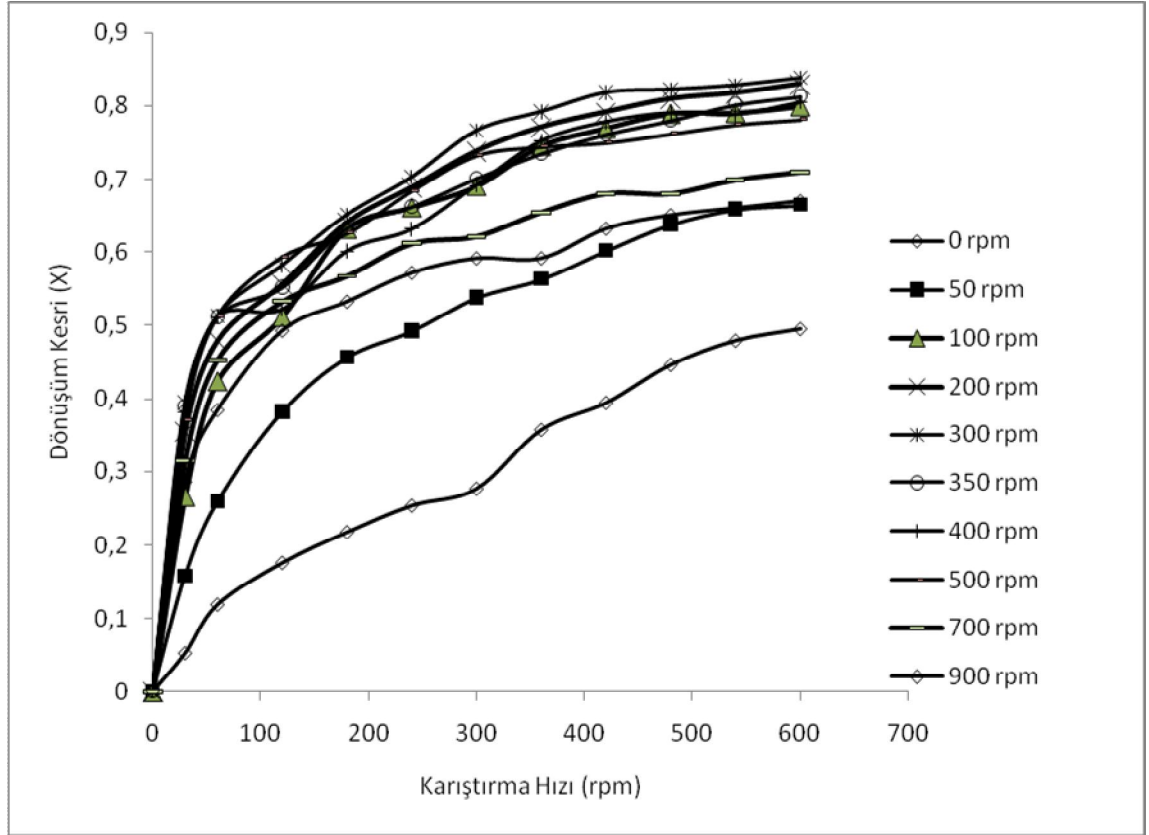
Karıştırma Hızı (rpm)	Zaman (saniye)	Dönüşüm kesri (X _{B2O3})	Kül filmi [1-3(1-X) ^{2/3} +2(1-X)]	Akışkan Filmi x	Kimyasal 1-(1-X) ^{1/3}	r kül	r akışkan	r Kim.
0	30	0,0520	0,0009	0,0520	0,0176	0,9838	0,9532	0,9894
	60	0,1183	0,0049	0,1183	0,0411			
	120	0,1752	0,0111	0,1752	0,0622			
	180	0,2169	0,0174	0,2169	0,0783			
	240	0,2530	0,0242	0,2530	0,0927			
	300	0,2761	0,0291	0,2761	0,1021			
	360	0,3570	0,0511	0,3570	0,1369			
	420	0,3944	0,0638	0,3944	0,1540			
	480	0,4462	0,0845	0,4462	0,1788			
	540	0,4791	0,0996	0,4791	0,1954			
	600	0,4950	0,1075	0,4950	0,2037			
50	30	0,1572	0,0089	0,1572	0,0554	0,9869	0,9010	0,9370
	60	0,2585	0,0253	0,2585	0,0949			
	120	0,3820	0,0594	0,3820	0,1482			
	180	0,4563	0,0889	0,4563	0,1838			
	240	0,4921	0,1061	0,4921	0,2021			
	300	0,5375	0,1308	0,5375	0,2267			
	360	0,5627	0,1462	0,5627	0,2410			
	420	0,6015	0,1724	0,6015	0,2641			
	480	0,6372	0,1996	0,6372	0,2868			
	540	0,6581	0,2169	0,6581	0,3007			
	600	0,6640	0,2221	0,6640	0,3048			

Çizelge 4.4. (devam)

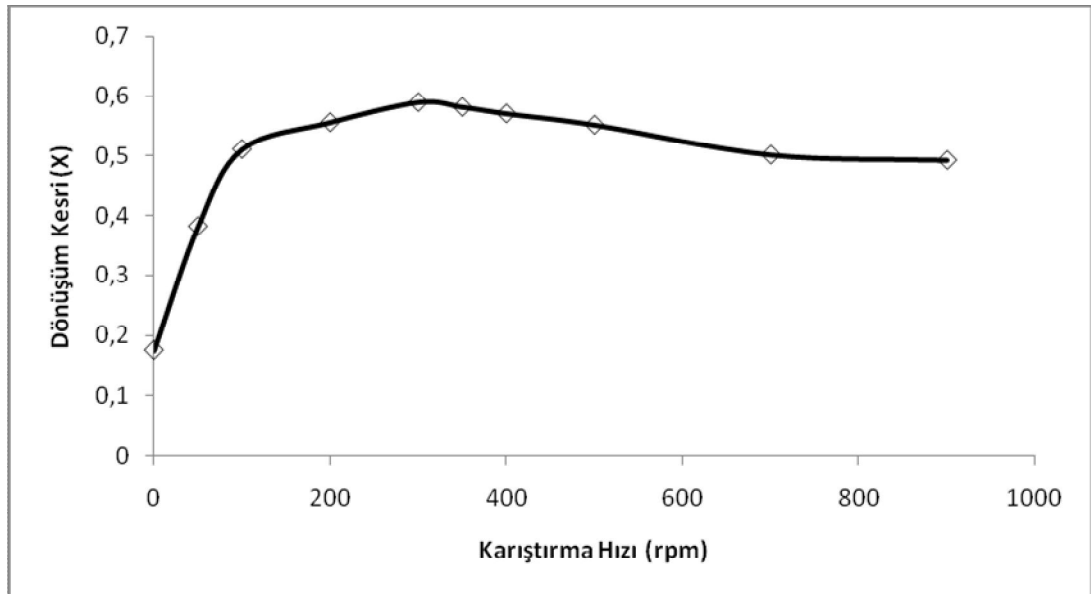
Karıştırma Hızı (rpm)	Zaman (saniye)	Dönüşüm kesri (X_{B2O3})	Kül filmi $[1-3(1-X)^{2/3}+2(1-X)]$	Akışkan Filmi x	Kimyasal $1-(1-X)^{1/3}$	r kül	r akışkan	r Kim.
100	30	0,2660	0,0269	0,2660	0,0979	0,9453	0,8245	0,8990
	60	0,4240	0,0752	0,4240	0,1680			
	120	0,5114	0,1162	0,5114	0,2124			
	180	0,6311	0,1947	0,6311	0,2828			
	240	0,6606	0,2191	0,6606	0,3025			
	300	0,6902	0,2461	0,6902	0,3234			
	360	0,7450	0,3036	0,7450	0,3659			
	420	0,7691	0,3327	0,7691	0,3865			
	480	0,7888	0,3585	0,7888	0,4045			
	540	0,7900	0,3601	0,7900	0,4056			
	600	0,7987	0,3722	0,7987	0,4139			
200	30	0,3552	0,0505	0,3552	0,1361	0,9594	0,8597	0,9273
	60	0,4795	0,0998	0,4795	0,1956			
	120	0,5563	0,1422	0,5563	0,2373			
	180	0,6400	0,2018	0,6400	0,2886			
	240	0,6891	0,2450	0,6891	0,3226			
	300	0,7385	0,2962	0,7385	0,3605			
	360	0,7710	0,3351	0,7710	0,3882			
	420	0,7915	0,3621	0,7915	0,4070			
	480	0,8096	0,3879	0,8096	0,4247			
	540	0,8175	0,3998	0,8175	0,4328			
	600	0,8297	0,4189	0,8297	0,4457			
300	30	0,3944	0,0638	0,3944	0,1540	0,9411	0,8554	0,9161
	60	0,5127	0,1169	0,5127	0,2131			
	120	0,5818	0,1587	0,5818	0,2522			
	180	0,6510	0,2109	0,6510	0,2959			
	240	0,7032	0,2588	0,7032	0,3330			
	300	0,7665	0,3294	0,7665	0,3842			
	360	0,7923	0,3632	0,7923	0,4078			
	420	0,8184	0,4011	0,8184	0,4337			
	480	0,8226	0,4076	0,8226	0,4381			
	540	0,8283	0,4166	0,8283	0,4442			
	600	0,8381	0,4326	0,8381	0,4550			
350	30	0,3900	0,0622	0,3900	0,1519	0,9810	0,8988	0,9548
	60	0,5110	0,1159	0,5110	0,2122			
	120	0,5514	0,1392	0,5514	0,2345			
	180	0,6323	0,1956	0,6323	0,2836			
	240	0,6618	0,2201	0,6618	0,3033			
	300	0,7012	0,2568	0,7012	0,3315			
	360	0,7351	0,2924	0,7351	0,3578			
	420	0,7612	0,3229	0,7612	0,3796			
	480	0,7800	0,3467	0,7800	0,3963			
	540	0,8015	0,3762	0,8015	0,4167			
	600	0,8126	0,3924	0,8126	0,4277			
400	30	0,3810	0,0590	0,3810	0,1478	0,9578	0,9011	0,9412
	60	0,5113	0,1161	0,5113	0,2123			
	120	0,5221	0,1220	0,5221	0,2182			
	180	0,6014	0,1724	0,6014	0,2641			

Çizelge 4.4. (devam)

Karıştırma Hızı (rpm)	Zaman (saniye)	Dönüşüm kesri (X_{B2O3})	Kül filmi $[1-3(1-X)^{2/3}+2(1-X)]$	Akışkan Filmi x	Kimyasal $1-(1-X)^{1/3}$	r kül	r akışkan	r Kim.
	240	0,6315	0,1950	0,6315	0,2831			
	300	0,6927	0,2485	0,6927	0,3252			
	360	0,7530	0,3130	0,7530	0,3726			
	420	0,7789	0,3453	0,7789	0,3953			
	480	0,7911	0,3616	0,7911	0,4066			
	540	0,7890	0,3587	0,7890	0,4047			
	600	0,8054	0,3818	0,8054	0,4205			
500	30	0,3711	0,0557	0,3711	0,1432	0,9036	0,7948	0,8611
	60	0,5124	0,1167	0,5124	0,2129			
	120	0,5932	0,1665	0,5932	0,2590			
	180	0,6252	0,1901	0,6252	0,2790			
	240	0,6841	0,2403	0,6841	0,3189			
	300	0,7325	0,2895	0,7325	0,3557			
	360	0,7445	0,3031	0,7445	0,3655			
	420	0,7500	0,3094	0,7500	0,3700			
	480	0,7621	0,3240	0,7621	0,3804			
	540	0,7745	0,3396	0,7745	0,3913			
	600	0,7813	0,3484	0,7813	0,3975			
700	30	0,3155	0,0389	0,3155	0,1187	0,9280	0,8112	0,8719
	60	0,4536	0,0877	0,4536	0,1825			
	120	0,5325	0,1279	0,5325	0,2239			
	180	0,5674	0,1492	0,5674	0,2437			
	240	0,6113	0,1796	0,6113	0,2702			
	300	0,6212	0,1870	0,6212	0,2764			
	360	0,6543	0,2137	0,6543	0,2982			
	420	0,6804	0,2368	0,6804	0,3163			
	480	0,6804	0,2368	0,6804	0,3163			
	540	0,6994	0,2550	0,6994	0,3301			
	600	0,7099	0,2655	0,7099	0,3380			
900	30	0,2859	0,0314	0,2859	0,1062	0,9320	0,8246	0,8759
	60	0,3846	0,0603	0,3846	0,1494			
	120	0,4930	0,1065	0,4930	0,2026			
	180	0,5326	0,1280	0,5326	0,2239			
	240	0,5719	0,1521	0,5719	0,2463			
	300	0,5916	0,1654	0,5916	0,2581			
	360	0,5916	0,1654	0,5916	0,2581			
	420	0,6321	0,1955	0,6321	0,2835			
	480	0,6508	0,2107	0,6508	0,2958			
	540	0,6606	0,2191	0,6606	0,3025			
	600	0,6705	0,2278	0,6705	0,3093			



Şekil 4.3.a Kolemanitin çözünme hızı üzerine karıştırma hızının etkisi



Şekil 4.3.b Kolemanitin çözünme hızı üzerine karıştırma hızının etkisi.

4.1.4. Kolemanitin Çözünme Hızı Üzerine Reaksiyon Sıcaklığının Etkisi

Kolemanitin çözünme hızı üzerine reaksiyon sıcaklığının etkisi; 65, 70, 75 ve 85°C reaksiyon sıcaklıkları kullanılarak incelenmiştir. Deneylerde tane boyutu (-30+35 mesh) katı-sıvı oranı (0.02g.mL⁻¹), bisülfat konsantrasyonu (1.5M) ve karıştırma hızı (500 devir.dakika⁻¹) olarak sabit tutulmuştur. Deney sonuçları Çizelge 4.5’de verilmiştir. Bu çizelgedeki değerler için çizilen grafikler ise, Şekil 4.4.a ve 4.4.b’de görülmektedir. Çizelge 4.5 ve Şekil 4.4.a ve 4.4.b’den görülebileceği gibi, reaksiyon sıcaklığı arttıkça çözünme hızı artmaktadır.

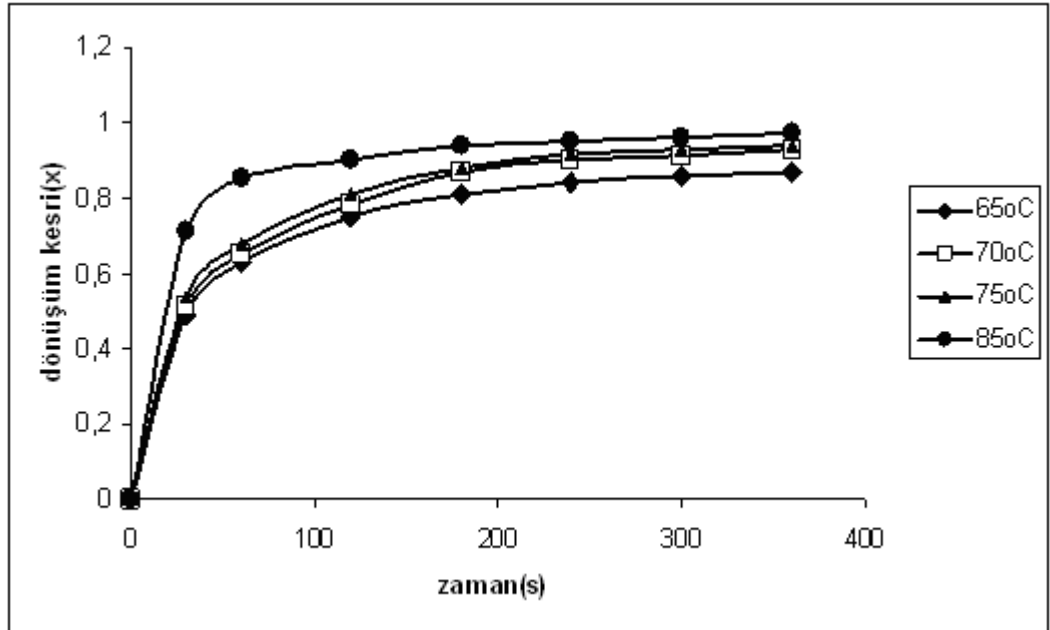
Çizelge 4.5. Kolemanitin çözünme hızı üzerine reaksiyon sıcaklığının etkisi

Karıştırma hızı : 500 devir.dakika⁻¹
Tane boyutu : -30+35 mesh
Katı-sıvı oranı : 0,02g.mL⁻¹
Konsantrasyon : 1.5M

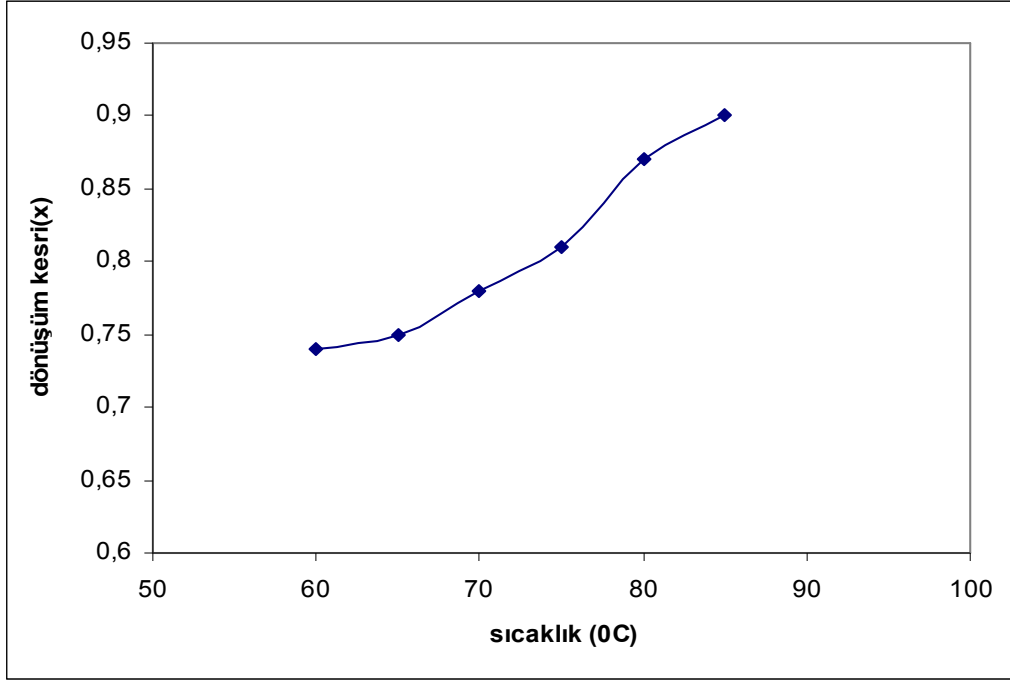
Reaksiyon Sıcaklığı (°C)	Zaman (saniye)	Dönüşüm kesri (X _{B2O3})	Kül filmi $[1-3(1-X)^{2/3} + 2(1-X)]$	Akışkan Filmi x	Kimyasal $1-(1-X)^{1/3}$	r kül	r akışkan	r kim.
65	30	0,49	0,1050	0,49	0,1757	0,899	0,6238	0,7828
	60	0,63	0,1938	0,63	0,2511			
	120	0,75	0,3094	0,75	0,3617			
	180	0,81	0,3885	0,81	0,3963			
	240	0,84	0,4358	0,84	0,4354			
	300	0,86	0,4711	0,86	0,4571			
	360	0,87	0,4901	0,87	0,4934			
70	30	0,51	0,1154	0,51	0,2116	0,9241	0,6451	0,8354
	60	0,65	0,2101	0,65	0,2953			
	120	0,78	0,3467	0,78	0,3963			
	180	0,87	0,4901	0,87	0,4934			
	240	0,90	0,5537	0,90	0,5358			
	300	0,91	0,5775	0,91	0,5519			
	360	0,93	0,6305	0,93	0,5879			

Çizelge 4.5. (devam)

75	30	0,54	0,1323	0,54	0,2281	0,9154	0,6203	0,8267
	60	0,68	0,2365	0,68	0,3160			
	120	0,81	0,3885	0,81	0,4251			
	180	0,88	0,5101	0,88	0,5068			
	240	0,92	0,6030	0,92	0,5691			
	300	0,93	0,6305	0,93	0,5879			
	360	0,94	0,6602	0,94	0,6085			
85	30	0,71	0,2656	0,71	0,3381	0,8918	0,4485	0,6952
	60	0,85	0,4531	0,85	0,4687			
	120	0,90	0,5537	0,90	0,5358			
	180	0,94	0,6602	0,94	0,6085			
	240	0,95	0,6928	0,95	0,6316			
	300	0,96	0,7291	0,96	0,6580			
	360	0,97	0,7704	0,97	0,6893			



Şekil 4.4.a. Kolemanitin çözünme hızı üzerine reaksiyon sıcaklığının etkisi



Şekil 4.4.b. Kolemanitin çözünme hızı üzerine reaksiyon sıcaklığının etkisi

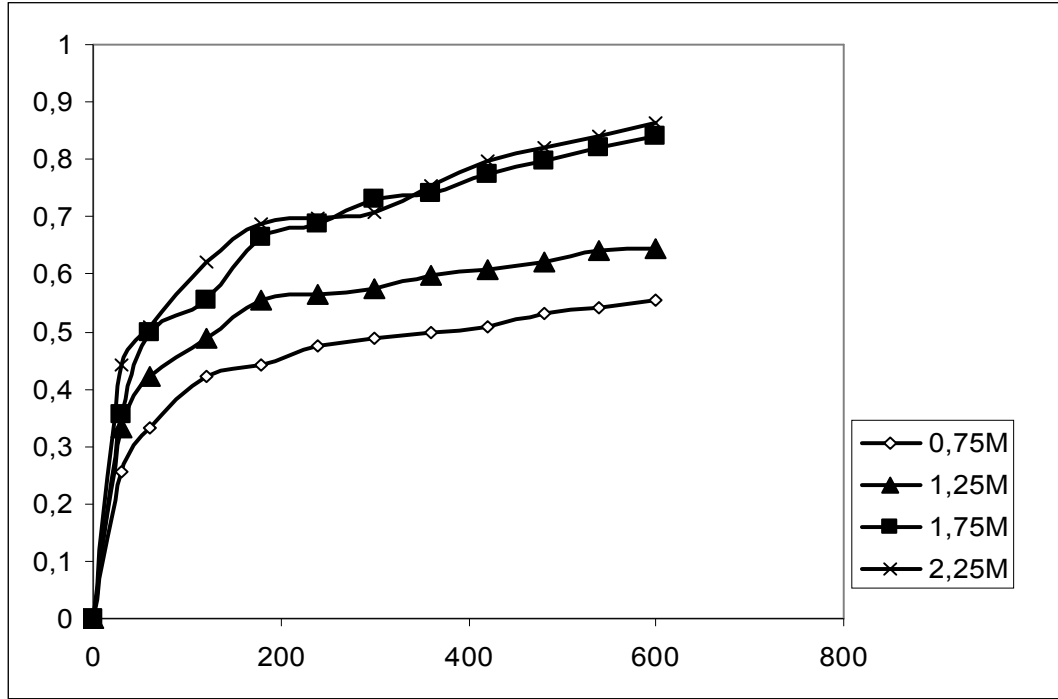
4.1.5. Kolemanitin Çözünme Hızı Üzerine Bisülfat Konsantrasyonunun Etkisi

Kolemanitin çözünme hızı üzerine bisülfat konsantrasyonunun etkisi; 0.75, - 1.25 - 1.75 ve 2,5M konsantrasyonları kullanılarak incelenmiştir. Deneylerde tane boyutu (-30+35 mesh), katı-sıvı oranı ($1/50 \text{ g.mL}^{-1}$), sıcaklık (75°C) ve karıştırma hızı ($500 \text{ devir.dakika}^{-1}$) sabit tutulmuştur. Deneme sonuçları Çizelge 4.6’de verilmiştir. Bu çizelgedeki değerler için çizilen grafikler ise; Şekil 4.5.a ve 4.5.b’de görülmektedir. Çizelge 4.6 ve Şekil 4.5.a ve 4.5.b’den görülebileceği çalışılan aralıkta, bisülfat konsantrasyonu arttıkça çözünme hızı artmaktadır.

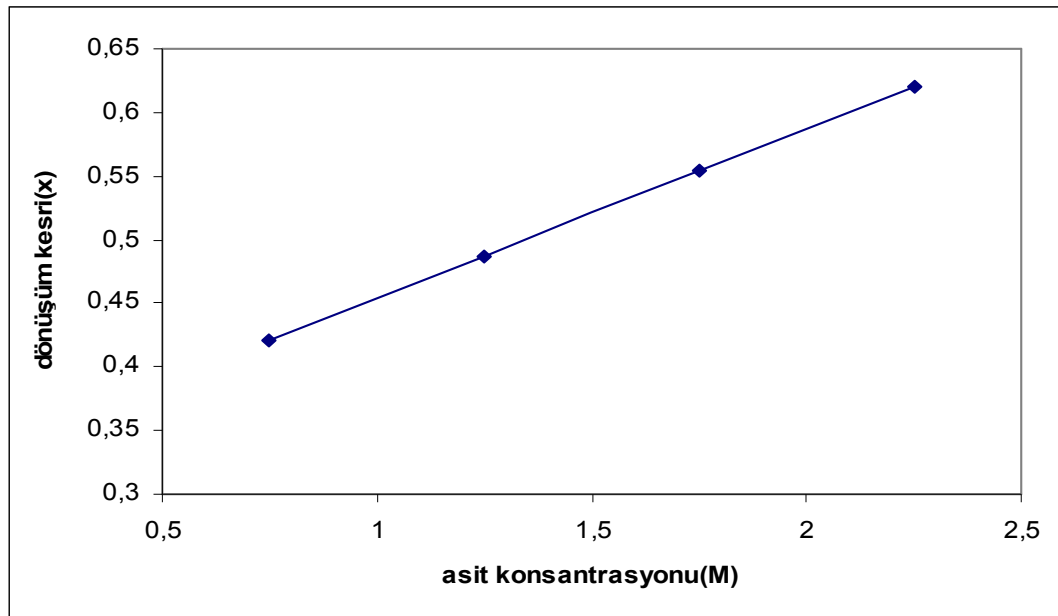
Çizelge 4.6. Kolemanitin çözünme hızı üzerine asit konsantrasyonunun etkisi

Karıştırma hızı : 500 devir.dakika⁻¹
Tane boyutu : -30+35 mesh
Kati-sıvı oranı : 0,02g.mL⁻¹
Reaksiyon sıcaklığı : 75°C

Asit Kons. (M)	Zaman (saniye)	Dönüşüm kesri (X _{B2O3})	Kül filmi [1-3(1-X) ^{2/3} +2(1-X)]	Akışkan Filmi x	Kimyasal 1-(1-X) ^{1/3}	r kül	r akışkan	r kim.
0,75	30	0,2548	0,0245	0,2548	0,0934	0,9157	0,8192	0,8550
	60	0,3324	0,0436	0,3324	0,1260			
	120	0,4210	0,0740	0,4210	0,1665			
	180	0,4432	0,0832	0,4432	0,1773			
	240	0,4764	0,0983	0,4764	0,1940			
	300	0,4875	0,1038	0,4875	0,1997			
	360	0,4986	0,1094	0,4986	0,2056			
	420	0,5096	0,1152	0,5096	0,2114			
	480	0,5318	0,1275	0,5318	0,2235			
	540	0,5429	0,1340	0,5429	0,2297			
	600	0,5540	0,1408	0,5540	0,2360			
1,25	30	0,3324	0,0436	0,3324	0,1260	0,9043	0,8125	0,8551
	60	0,4210	0,0740	0,4210	0,1665			
	120	0,4875	0,1038	0,4875	0,1997			
	180	0,5540	0,1408	0,5540	0,2360			
	240	0,5650	0,1477	0,5650	0,2423			
	300	0,5761	0,1549	0,5761	0,2488			
	360	0,5983	0,1701	0,5983	0,2622			
	420	0,6094	0,1782	0,6094	0,2690			
	480	0,6204	0,1864	0,6204	0,2759			
	540	0,6426	0,2039	0,6426	0,2903			
	600	0,6450	0,2059	0,6450	0,2919			
1,75	30	0,3545	0,0503	0,3545	0,1358	0,9718	0,8613	0,937
	60	0,4986	0,1094	0,4986	0,2056			
	120	0,5540	0,1408	0,5540	0,2360			
	180	0,6648	0,2228	0,6648	0,3053			
	240	0,6869	0,2429	0,6869	0,3210			
	300	0,7312	0,2881	0,7312	0,3546			
	360	0,7423	0,3005	0,7423	0,3636			
	420	0,7756	0,3410	0,7756	0,3923			
	480	0,7977	0,3708	0,7977	0,4130			
	540	0,8199	0,4035	0,8199	0,4353			
	600	0,8420	0,4392	0,8420	0,4594			



Şekil 4.5.a. Kolemanitin çözünme hızı üzerine asit konsantrasyonunun etkisi

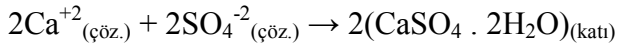
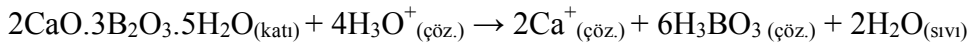
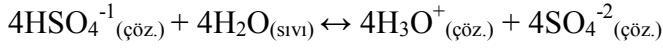
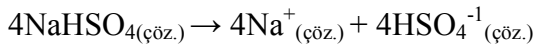


Şekil 4.5.b. Kolemanitin çözünme hızı üzerine asit konsantrasyonunun etkisi

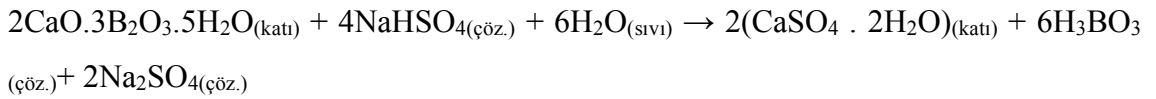
5 .TARTIŞMA ve SONUÇ

5.1. Çözünme Reaksiyonları

Kolemanit ile sodyum bisülfat arasındaki reaksiyonlar aşağıda verilmiştir:



Yukarıdaki reaksiyonlara denk toplam reaksiyon,

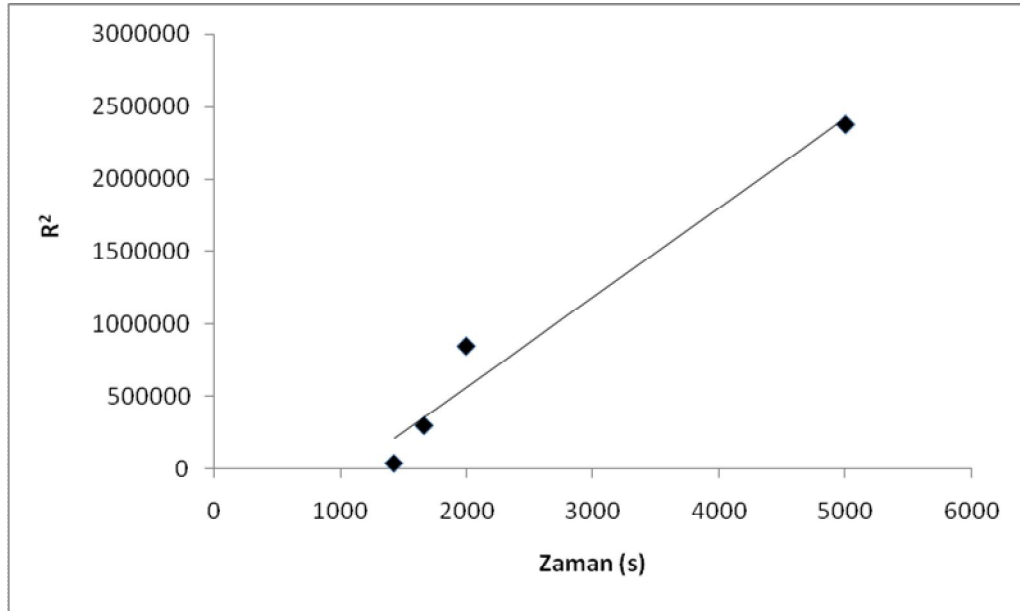


5.2. İncelenen Parametrelerin Değerlendirilmesi

Kolemanitin çözünme hızı üzerine bisülfat konsantrasyonu, tane boyutu, sıcaklık, karıştırma hızı ve katı/sıvı oranı etkileri aşağıda tartışılmıştır.

Kolemanit mineralinin sodyum bisülfat çözeltilerinde çözünme hızı üzerine tane boyutunun etkisi; -12+14, -18+20, -30+35, -45+50 ve -70+80 mesh tane boyutları kullanılarak incelenmiştir. Tane boyutunun azalması ile çözünme hızı 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 beklenen bir sonuçtur. Tüm fraksiyonlarla yapılan deneylerden elde edilen sonuçlar için, akışkan-katı denkleminde elde edilen değerler ile t arasında yapılan regresyon değerlendirmelerinde, Çizelge 4.2’de görüleceği gibi, en yüksek r^2 değerlerinin, çözünmenin kül filminden difüzyonla kontrol edildiği denklemlerden elde edilmiştir. Ayrıca, Şekil 5.1’den görüleceği üzere, tam dönüşüm için gerekli olan süre taneciğin karesi ile doğru orantılı olması çözünmenin kül filminden difüzyonla kontrollü olduğunu göstermektedir (Levenspiel 1999).



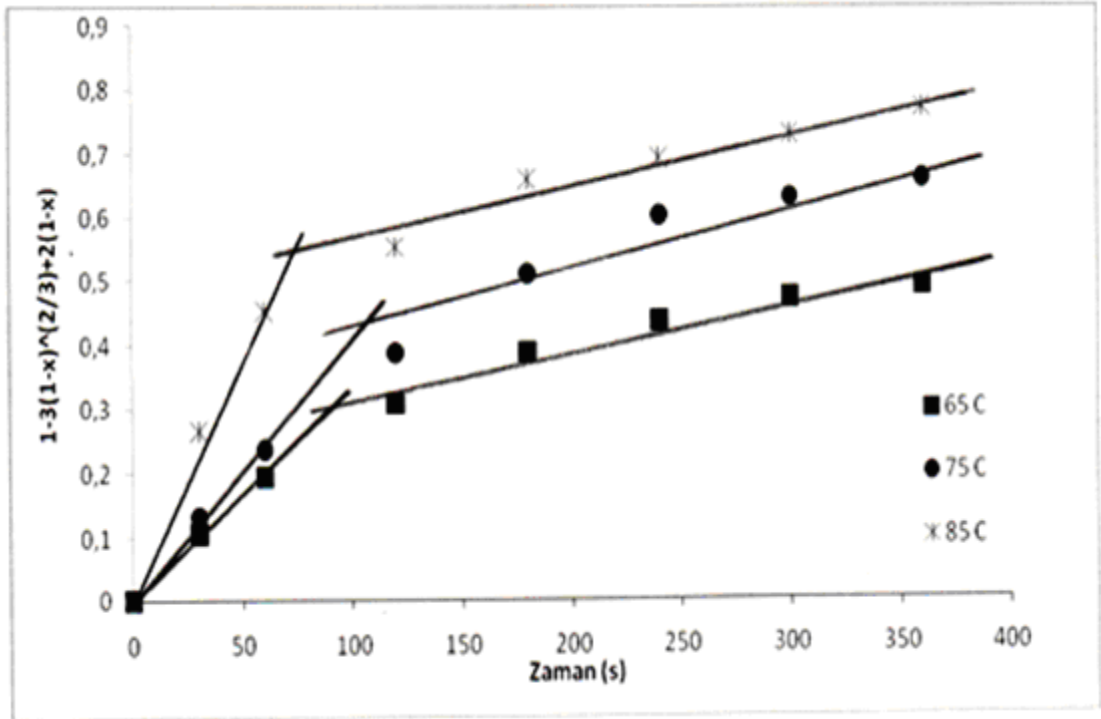
Şekil 5.1. Tanecik çapının karesi'nin tam dönüşüm için gerekli olan süre ile değişimi

Kolemanit mineralinin sodyum bisülfat çözeltilerinde çözünme hızı üzerine katı/sıvı oranının etkisi deney sisteminde 1/3, 1/6, 1/9, 1/12, 1/24, 1/50 ve 1/100'lük oranlarda incelenmiştir. Grafik 4.2'den görüleceği üzere katı/sıvı oranının artması ile çözünme hızı azalmaktadır. Bu durum, birim asit miktarı başına reaktan miktarının artmasıyla açıklanabilir. Çünkü aynı asit konsantrasyonunda, daha düşük miktarlardaki reaktantın çözünmesinin daha hızlı gerçekleşmesi beklenen bir sonuçtur. Farklı katı/sıvı oranı kullanılarak yapılan deneylerde elde edilen sonuçlar için, $[1-3(1-X)^{2/3}+2(1-X)]$

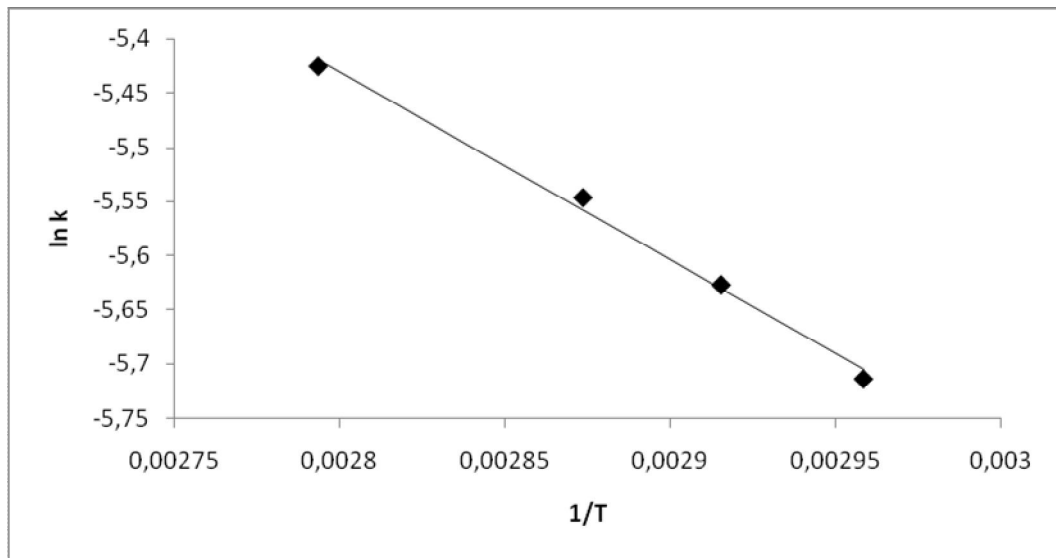
denkleminin değerleri ile t arasında çizilen grafikten elde edilen r^2 değerleri izelge 4.3'de görüldüğü gibi, kl filminden difüzyon kontrollü modelinde yüksek çıkmıştır. Bu değerlerin yüksek çıkması reaksiyonun kl filminden difüzyonla kontrollü olduğunu göstermektedir.

Kolemanit mineralinin sodyum bisülfat zeltelerinde çözünme hızı üzerine karıştırma hızının etkisi 0, 50, 100, 200, 300, 350, 400, 500, 700 ve 900 rpm değerlerinde incelenmiştir. şekil 4.3.a ve şekil 4.3.b'den görüleceği gibi karıştırma hızının belli bir değere kadar artması sonucu dönüşüm değeri artmıştır. Ancak, belirli bir değerden sonra dönüşüm değerinde azalmalar tespit edilmiştir. Bu durum vorteks oluşumuyla açıklanabilir. Çünkü belirli bir hızdan sonra meydana gelen vorteks oluşumu hacim daralmasına neden olacağından ve vorteksle beraber taneciklerin akışkanla beraber hareketlerinden dolayı çözünme hızında düşmenin olduğu düşünülmektedir.

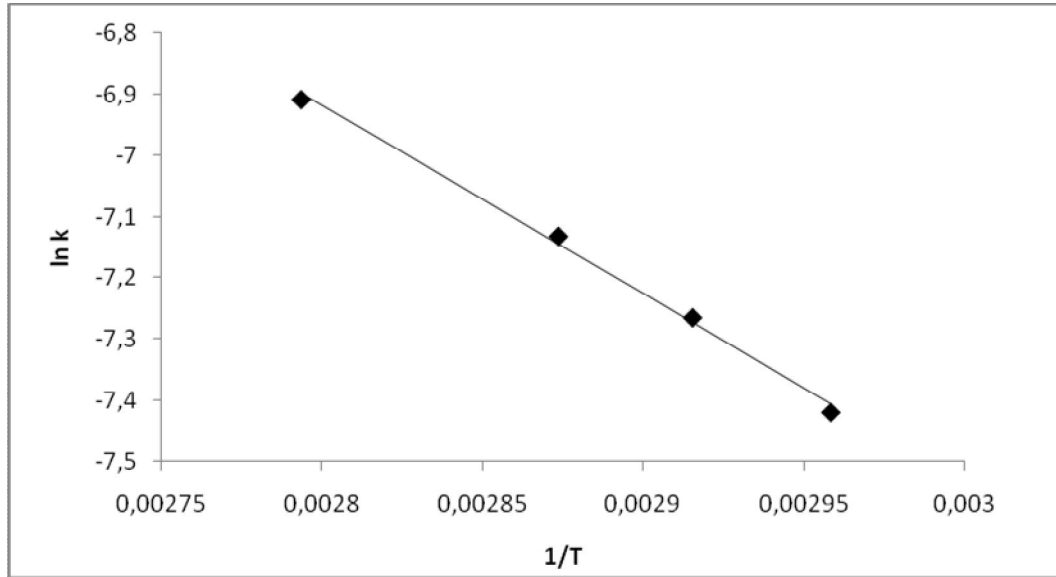
Kolemanit mineralinin sodyum bisülfat zeltelerinde çözünme hızı üzerine reaksiyon sıcaklığının etkisi; 65, 70, 75, 85°C sıcaklıkları kullanılarak incelenmiştir. şekil 4.5.a ve 4.5.b'den görüleceği gibi sıcaklığın artması ile moleküllerin kinetik enerjileri artmış ve birim zaman içerisindeki çarpışma sayıları artmıştır ve sonuçta reaksiyon hızı artmıştır. Deneylerden elde edilen sonuçlar, katalitik olmayan katı-akışkan reaksiyon sistemleri için türetilmiş denklemlere uygulanmıştır. $[1-3(1-X)^{2/3}+2(1-X)]$ ile t arasında grafik çizilmiş (şekil 5.2) ve sonuçların kl filminden difüzyonla kontrol edilen reaksiyonlara ait olan denkleme uyduğu tesbit edilmiştir. Ancak, şekil 5.2'den görüleceği üzere eğimlerin belirli bir zamandan sonra değişmesi, reaksiyonun bir zaman sonra aktivasyon enerjisinin değiştiğinin göstergesidir. 1.Bölge için yapılan hesaplamada aktivasyon enerjisinin 3,4 kkalori, 2. Bölge için ise 6,1 kkalori olduğu bulunmuştur. Bu beklenen bir sonuçtur. Çünkü belirli bir zamandan sonra gerek asit konsantrasyonunun düşmesi ve gerekse kl filminin kalınlaşmasından dolayı, çözünmenin aktivasyon enerjisi yükselmiştir. Ayrıca reaksiyonun kl filminden difüzyonla kontrollü olduğu durumlar için regrasyon katsayısının yüksek çıkması da (izelge 4.5) reaksiyonun kl filminden difüzyonla kontrollü olduğunun bir delilidir.



Şekil 5.2. Sıcaklık için t 'nin $[1-3(1-X)^{2/3}+2(1-X)]$ denklemi ile olan değişimi



Şekil 5.3.a 1. Bölge için $\ln k$ 'ya karşılık $1/T$ grafiği



Şekil 5.3.b 2. Bölge için $\ln k$ 'ya karşılık $1/T$ grafiği

Kolemanit mineralinin sodyum bisülfat çözeltilerinde çözünme hızı üzerine konsantrasyonun etkisi 0,75 - 1,25 - 1,75 - 2,25 M değerlerinde incelenmiştir. Şekil 4.5.a ve 4.5.b'den görüleceği gibi konsantrasyonun artması sonucu dönüşüm değeri artmıştır. Çünkü bisülfat konsantrasyonunun artması ile birim hacimdeki mevcut hidronyum iyonu artmış ve bu ise, reaksiyonun hızlanmasını sağlamıştır. Reaksiyonun kül filminden difüzyonla kontrollü modeline uyduğu durum Çizelge 4.6'da r^2 değerlerinin yüksek çıkmasıyla da desteklenmektedir.

KAYNAKLAR

- Abali, Y., Bayca, S.U., Güler, A.E., 2007. The dissolution kinetics of tincal in phosphoric acid solutions. *Ind. Journal of Chemical Reactor Engineering*. A 115.
- Akan, M., Doğan, M., 2004. Dissolution kinetic of colemanite in oxalic acid solutions. *Chemical Engineering and processing*. 43(7), 867-872.
- Alafara, A.B., Folahan, A.A., Ammanueala, E.T., and Bale, R.B., 2009. Dissolution kinetics and leaching of rutile ore in hydrochloric acid. *Journal of Mineral & Materials Characterization & Engineering*, 8(10), 787-801.
- Alkan, M., Kocakerim, M.M., Çolak, S., 1985. Dissolution kinetic of colemanite in water saturated by carbon-dioxide. *Journal of chemical technology and biotechnology chemical*, 35 A, 382-386.
- Alkan, M.E., 2007. Dissolution kinetics of colemanite in HClO_4 solutions. Yüksek Lisans Tezi. Yüzüncü Yıl Üniversitesi.
- Aluz, M., 2002. Solubility in the ammonium sulfate solution of mineral colemanite. İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Aslan, N.E., 2008. Investigation of solubility and dissolution kinetics of calcined colemanite in ammonium carbonate solutions. Yüksek Lisans Tezi. İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Ata, O.N., Çolak, S., Çopur, M., and Çelik, C., 2000. Determination of the conditions for boric acid extraction with carbon dioxide gas in aqueous media from colemanite containin arcenic. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 39, 488-493.
- Başaran, N.A., 2004. The investigation of leaching kinetics of colemanite in acidic medium. Yüksek Lisans Tezi. İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Bay, K., 2002. Boric acid production from colemanite ores by the use of weak acids. İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Bilal, C., 2003. The reaction kinetics of colemanite with sulfuric acid. İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Çalık, A., 2002. Türkiye'nin Bor Madenleri ve Özellikleri. S.D.Ü Teknik Eğitim Fakültesi, Makine Eğitim Bölümü, Mühendis ve Makine, 508.
- Çetin, E., Eroğlu, I., Ozkar, S., 2001. Kinetics of gypsum formation and growth during the dissolution of colemanite in sulfuric acid. *Journal of Crystal Growth*, 559-567.
- Ceyhan, I., Kocakerim, M.M., Saraç, H., Çolak, S., 1999. Dissolution kinetic of colemanite in chlorine saturated water. *Theoretical foundations of chemical engineering*, 33(3), 253-257.
- Çolak, S., Wragg, A.A., Davies, T.W. and Ekmekyapar, A., 1993. Effect of temperature and CO_2 partial pressure on the dissolution of colemanite CO_2 saturated water. The 13th Mining Congress of Turkey
- Çolak, S., Yeşilyurt, M., Çaplan, T., 2005. Determination of the optimum conditions for the dissolution of colemanite in H_3PO_4 solution. *Industrial Engineering Chemistry Research*, 44(10), 3761-3765.

- Davies, T.W., Çolak, S. And Hooper, R.M.,1991. Boric acid production by the calcination and leaching of powdered colemanite. Powder Technology, 65, 440-443.
- Gezci, S.,1985. Ferroelectric properties of emet colemanite. İstanbul teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Göncü, N., 1982. Dünyada ve Türkiye’de Metal ve Mineral Kaynaklarının Potansiyeli, Ticareti Beklenen Gelişmeleri (Bor Mineralleri). MTA Enst.Yayınları, 187 Ankara.
- Gülensoy, H. and kocakerim, M.M., 1978. Solubility of colemanite mineral in CO₂ containing water and geological formation of this mineral. Bulletin of the mineral Reserch and Expolaration Institue of Turkey, 90, 1-18.
- Gür, A., Alkan, M.E.,2008. Leaching kinetics of colemanite in perchloric acid solutions. Journal of Cmemical engineering of Japon, 41(5), 354-360.
- Gür, A., 2007. Dissolution mechanism of colemanite in sulphuric acid solutions. Korean J. Chem. Eng., 24(4), 588-591.
- Gür, A., 2008. A semiemprical kinetics model for dissolution of colemanite in ammonium chloride solutions. Rasayan journal of Chemistry, 1(1), 149-157.
- İnal, V., 2009. Dissolution kinetics of colemanite in nitric acid solutions. Yüksek Lisans Tezi. Yüzüncü Yıl Üniversitesi.
- Karagölge, Z., Alkan, M., 1994. Arsenikli kolemanitin flatasyonu. Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Kocakerim, M.M., Çolak S., Davies, T.W. and Alkan, M., 1993. Dissolution kinetics of ulexide in CO₂- saturated water. Canadian Metallurgical Quarterly, 32(4), 393-396.
- Kocakerim, M.M. ve Aklan, M., 1988. Dissolution kinetic of colemanite in SO₂ saturated water. Hydrometallurgy, 19, 215-22.
- Kocakerim, M.M., 2002. Türkiye’nin Geleceğinde Bor Cevherinin Önemi, Balıkesir Üniversitesi Bor Sempozyumu, Balıkesir.
- Kubılay, S., Yalçınkaya, Z., Alkan, S., 2008. Dissolution kinetic of thermally dehydrated colemanite in perchloric acid solutions. Chemical Engineering Research. 9A, 1011-1016.
- Küçük, Ö., Kocakerim, M.M., Yartaşı, A. and Copur, M., 2002. Dissolution of Kestekek’s colemanite containing clay minerals in water saturated with sulfurdioxide. Ind. Eng. Chem. Res., 41(12), 2853-2857.
- Kum, C., Aklan, M. and Kocakerim, M.M., 1994. Dissolution kinetics of calcined colemanite in Ammonium chloride solution. Hydrometallurgy, 36(2) 259-268.
- Kurtbaş, A., Kocakerim, M.M., 1994. Doymuş H₃BO₃ çözeltilerinde kolemanitin SO₂ ile çözündürülmesi. Yüksek Lisans Tezi.
- Levenspiel, O., Chemical Reaction Engineering, 2nd edition, John Wiley and Sons Newyork, NY, 1999, pp 566-586.
- Mergen, A., Demirhan, M.H., 2009. Dissolution kinetic of propertite in boric acid solutions. International Journal of mineral processing. 16-20.
- Okur, H., Taner, T., Özer, A.K., Bayramoğlu, M., 2002. Effect of ultrasound on the dissolution of colemanite in H₂SO₄. Hydrometallurgy 67, 79-86.

- Oruç,F., Sbah,E., Erkan, E.,2004.Türkiye’de Bor Atıklarını Sekteröl Bazda Değerlendirme Stratejileri,2.Uluslararası Bor Sempozyumu, Eskişehir.
- Özmetin, C., Kocakerim,M.M., Yapıcı, S., and Yartaşı, A., 1996. A semiempirical kinetic model for dissolution of colemanite in aqueous CH_3OOH solutions. *Ind.Eng.Chem.Res.*,35(7),2355-2359.
- Polat, M., 1987. Türkiye’de ve Dünya’da Bor ve Bor Teknolojisi Uygulamalarının Araştırılması,MTA Enst.Yayınları,542,Ankara.
- Sürücü,A., Alkan,M., 1995. K Colemanitin Amonyum sülfat çözeltisi ile çözünürleştirme kinetiği. Dumlupınar Üniversitesi.Yüksek Lisans Tezi.
- Temur, H., Yartaşı, A., Çopur, M., Kocakerim, M.M., 2000.The kinetics of dissolution of colemanite in H_3PO_4 solution .*Ind.End.Chem.Res.*,39,4114-4119.
- Tunç, M., Çelik, C, Çolak, S., 1999. Determination of optimum contitions for dissolution of ulexide in sulphuric acid solutions. *Transactions of the insttuon of mining and metallurgy section c-mineral processing and extractive metallurgy.* C48-C52.
- Tunç, M., Kocakerim,M.M., Küçük, Ö., Aluz,M., 2007.Dissolution of colemanite in $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ solutions.*Korean J.Chem.Eng.*,24(1),55-59.
- Yartaşı, A., Özmetin,C., Kockerim,M.M., and Demirhan,M.H., 1998. Kinetics and mechanism of leaching colemanite in boric acid solutions. *Chimica Acta Turcica* 26,7-13.
- Yeşilyurt, M., 2004.Flash calcsination and leaching of colemanite ore with some reactives in aqueous solutions.Doktora Tezi.Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Yeşilyurt, M., Ata, O.N., Çolak, S., 2004. A Semiempirical kinetic model for dissolution of sphalerite in hydrochloric asid solutions.*Inzynieria Chaemiczna i procesowa*,25(2), 363-374.
- Yeşilyurt, M.,2004. Determination of the optimum condition fort he boric acid extraction from colemanite ore in HNO_3 solutions. *Chemical Eng.and processing*,43(10),1189 -1194.