ÇANKIRI KARATEKİN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DOKTORA TEZİ

KÜKÜRTDİOKSİT GAZI KULLANILARAK KOLEMANİTTEN BORİK ASİT ÜRETİMİNİN OPTİMİZASYONU VE KİNETİĞİ

MUSTAFA DAĞ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ÇANKIRI
2019

Her hakkı saklıdır

ÖZET

Doktora Tezi

KÜKÜRTDİOKSİT GAZI KULLANILARAK KOLEMANİTTEN BORİK ASİT ÜRETİMİNİN OPTİMİZASYONU VE KİNETİĞİ

Mustafa DAĞ

Çankırı Karatekin Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof.Dr. M.Muhtar KOCAKERİM
Dr. Öğr. Üyesi M. Bora AKIN (Eş Danışman)

Bu çalışmada kolemanit cevherinden SO_2 gazı geçirilmesiyle sulu ortamda borik asit üretiminin optimizasyonu ve kinetiği incelenmiştir. Optimizasyon çalışmalarında amaç; günümüz teknolojisine kıyasla daha az enerji ve maliyet ile daha saf borik asidin en uygun üretim koşullarının optimizasyonudur. Ayrıca kolemanit cevherinden borik asidin çözünme ve meydana gelen reaksiyonların kinetik modeli çıkarılarak bu sistemin hangi modele uygun olduğu ortaya konmuştur.

Optimizasyon çalışmalarında süre, reaksiyon sıcaklığı ve pH parametre olarak alınmıştır. Her bir parametre için üç seviye uygulanmıştır. Optimizasyon çalışmaları sonucunda parametrelerden pH'nın en etkili parametre olduğu, reaksiyon sıcaklığı ile sürenin ise pek etkili olmadığı görülmüştür. Döngü denemeleri uygulandıktan sonra elde edilen veriler ışığında pH'nın 4, reaksiyon sıcaklığının 70°C ve sürenin 60 dk seçildiği şartlarda en iyi çözünmenin meydana geldiği tespit edilmiştir. Bu şartlar altında yaklaşık olarak %99 seviyesinde bir çözünme olsa da elde edilen borik asidin safsızlıklar içerdiği gözlemlenmiştir. Bu safsızlıkları giderme amacıyla sürenin arttırılmasıyla birlikte borik asidin yıkama işlemine tabi tutulması ve katalizör kullanımı gerektiği görülmüştür. Yıkama işlemi uygulanması, katalizör kullanımı ve sürenin 120 dk'ya çıkarılması sonucunda elde edilen borik asitte Fe^{3+}, SO_4^{2-}, Ca^{2+} ve Mg^{2+} safsızlıklarının piyasada satılmakta olan borik asit değerlerine kıyasla daha düşük düzeyde olduğu tespit edilmiştir.

Kinetik çalışmalarda katı-sıvı oranı, tanecik boyutu, reaksiyon sıcaklığı ve karıştırma hızı parametre olarak seçilmiştir. Kinetik model türetilmesinde veri olarak çözeltiye geçen B_2O_3 miktarından hesaplanan dönüşüm oranları kullanılmıştır. Elde edilen dönüşüm oranlarından yararlanılarak çizilen dönüşüm-zaman grafikleri yardımıyla heterojen reaksiyon modellerine göre bir kinetik model türetilmiştir. Karıştırma hızı etkili olmadığından model türetilmesinde kullanılmamıştır. Modelin hesaplamalarını gerçekleştirmek için Statistica programının 10.0 sürümü kullanılmıştır. Bu veriler kullanılarak bilgisayar programı yardımıyla yapılan hesaplamalar sonucunda non-linear tahmin modellerinden quasi ve Newton modellerinin kullanılmasıyla aşağıda verilen eşitlik elde edilmiştir:

$$1-3(1-X)^{2/3}+2(1-X) = 2.10^{-8}.(K/S)^{-0,7}.(TB)^{-2,2}.e^{(18183,4/RT)}.t$$

Bu eşitliğe göre, sistemin kül veya ürün filmi difüzyon modeline uygun olduğu anlaşılmaktadır. Bu eşitlikte K/S: katı-sıvı oranı (g cevher/mL su), TB: tanecik boyutu(mm), T: reaksiyon sıcaklığı(K), t: süre(dk) dır. Elde edilen eşitlikte aktivasyon enerjisinin 18183,4 Joule/mol.K ve tane boyutu üssünün 2,2 ($\approx$ 2) olması kül veya ürün filmi difüzyon modeli düşüncesini doğrulamaktadır. Ayrıca karıştırma hızının B_2O_3 dönüşümü üzerinde etkili olmaması da bu görüşü desteklemektedir.

2019, 109 sayfa
Anahtar Kelimeler: Espey Kolemanit, borik asit üretimi, optimizasyon, kinetik

ABSTRACT

PhD.Thesis

OPTIMIZATION AND KINETIC OF BORIC ACID FROM COLEMANITE USING SULPHUR DIOXIDE GAS

Mustafa DAĞ

Cankırı Karatekin University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Chemical Engineering Departmant

Supervisors: Prof.Dr. M. Muhtar KOCAKERİM
Assist. Prof.Dr. M. Bora AKIN

In this study, optimization and kinetics of boric acid production in aqueous medium were investigated by using SO_2 gas from colemanite ore. The aim of optimization studies is to optimize the optimum production conditions of pure boric acid with less energy and cost compared to today's technology. In addition, the kinetic model of boric acid dissolution and reactions from the collemanit ore was obtained and it was determined which model is suitable for this system.

In optimization studies, time, reaction temperature and pH were taken as parameters. Three levels have been applied for each parameter. As a result of optimization studies, it was observed that PH was the most effective parameter of parameters and reaction temperature and duration were not very effective. After the application of the cycle trials, it is determined that the best dissolution occurs in the conditions where the pH is 4, the reaction temperature is 70 ° C and the duration is 60 min. It has been observed that boric acid, although it is dissolved at approximately 99% level under these conditions, contains impurities. It has been observed that boric acid should be treated with washing and catalyst should be used with increasing time to eliminate these impurities. As a result of the application of washing process, the use of catalysts and the increase of time to 120 min, it was determined that Fe^{3+}, SO_4^{2-}, Ca^{2+} and Mg^{2+} impurities in boric acid were lower than the commercially available boric acid values.

In kinetic studies, solid-liquid ratio, particle size, reaction temperature and mixing speed were chosen as parameters. In the kinetic model derivation, the conversion rates calculated from the amount of B_2O_3 passed to the solution were used. A kinetic model was derived based on heterogeneous reaction models with the help of transformation-time graphs drawn using the resulting conversion ratios. Since the mixing speed is not effective, it is not used in model derivation. The 10.0 version of the Statistica program was used to perform the calculations of the model. Using these data, the results of the calculations made with the help of the computer program yielded the following equation with the use of quasi and Newton models from non-linear prediction models.:

$$1-3(1-X)^{2/3}+2(1-X) = 2.10^{-8}.(K/S)^{-0,7}.(TB)^{-2,2}.e^{(18183,4/RT)}.t$$

According to this equation, it is understood that the system is suitable for the ash or product film diffusion model. In this equation, S/L: solid to liquid ratio (g ore/mL water), P.S: particle size (mm), T: reaction temperature (K), t: reaction time (min). In the obtained equation, the activation energy of 18183,4 Joule/mol.K and the particle size of the base is 2.2 (≈ 2) confirms the idea of ash or product film diffusion model. It also supports this view that the mixing speed does not affect the B_2O_3 conversion.

2019, 109 pages
Key Words: Espey colemanite, boric acid production, optimization, kinetic

ÖNSÖZ

“Kükürtdioksit Gazı Kullanılarak Kolemanitten Borik Asit Üretiminin Optimizasyonu ve Kinetiği” adlı bu çalışma 2015-2019 yılları arasında hazırlanarak Çankırı Karatekin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsüne “Doktora Tezi” olarak sunulmuştur.

Bu araştırmanın amacı, kolemanit cevherinden borik asidin çözünme mekanizmasının ne olduğunun ve bu sistemin hangi kinetik modele uyduğunun belirlenmesidir. Ayrıca, günümüz teknolojisine kıyasla daha az enerji ve daha az maliyet ile daha saf borik asidin en uygun üretim koşullarının belirlenmesine çalışılmıştır.

Danışman hocam Sayın Prof. Dr. M. Muhtar KOCAKERİM’e Doktora tezi olarak sunduğum bu çalışmada büyük ilgi ve desteğini gösterdiği, çalışmam boyunca karşılaştığım her problemin çözümünde bilgi birikimi ve tecrübesiyle beni yönlendirdiği, göstermiş olduğu yakınlıkla destek olduğu için teşekkürlerimi sunarım.

Eş danışman hocam Dr. Öğretim Üyesi M. Bora AKIN’a da doktora çalışmalarım esnasında göstermiş olduğu yardım ve desteklerinden dolayı teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca sunduğum çalışmamın önemli kısımlarında, bana destek olan ve her türlü imkânı sağlayan Eti Maden İşletmeleri çalışanlarına teşekkürlerimi sunarım. Yine göstermiş oldukları anlayış, destek ve özveriden dolayı çok değerli mesai arkadaşlarıma teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

ÖZET ..... **i**
ABSTRACT ..... **ii**
ÖNSÖZ ..... **iii**
SİMGELER DİZİNİ ..... **vii**
ŞEKİLLER DİZİNİ ..... **viii**
ÇİZELGELER DİZİNİ ..... **x**
1. GİRİŞ **1**
1.1 Tarihçe **3**
1.2 Bor **4**
1.2.1 Borun kimyasal özellikleri **4**
1.2.2 Borun doğadaki dağılımı **4**
1.2.3 Bor mineralleri **5**
1.2.4 Bor bileşikleri **6**
1.2.5 Bor kullanım alanları **6**
1.2.6 Dünyada ve Türkiye'deki bor rezervleri **6**
1.2.7 Bor üretiminden kaynaklanan çevre sorunları **7**
1.2.8 Bor atıklarının değerlendirilmesi ve çevreye etkileri **8**
1.3 Borik Asidin Özellikleri **9**
1.2.3 Borik asit üretim yöntemleri **11**
1.2.3.1 Tinkalden borik asit üretimi **11**
1.2.3.2 Üleksitten borik asit üretimi **11**
1.2.3.3 Kolemanitten borik asit üretimi **12**
1.4 Kalsiyum Sülfit **12**
1.5 Kalsiyum Sülfat **12**
1.6 Magnezyum Sülfit **13**
1.7 Magnezyum Sülfat **13**
1.8 Kalsiyum Propiyonat **13**
1.9 Kükürt Dioksidin Özellikleri **14**
1.10 Heterojen Reaksiyonların Kinetiği **15**
1.10.1 İlerleyen dönüşüm modeli **16**

1.10.2 Sabit Boyutlu taneciklerde reaksiyon vermemiş nüve modeli 16
1.10.2.1 Akışkan filminden difüzyon kontrollü sistemler 19
1.10.2.2 Üründen difüzyon kontrollü sistemler 19
1.10.2.3 Kimyasal reaksiyon kontrollü sistemler 19
1.11 Taguchi Metodu 20
1.11.1 Tarihçe 20
1.11.2 Taguchi'nin kalite kontrol sistemi 21
1.11.3 Taguchi'nin varyans hesabı 23
1.11.4 Taguchi'nin deneysel tasarım prosedürleri 25
2. KAYNAK ÖZETLERİ 26
2.1 Kinetik 26
2.2 Optimizasyon 29
3. MATERYAL VE YÖNTEM 35
3.1 Materyallerin Temini ve Hazırlanması 35
3.2 Yöntem 37
3.2.1 Kinetik çalışmalar için deneysel metot 37
3.2.2 Optimizasyon çalışmalar için deneysel metot 38
3.2.2.1 Analizler 40
4. BULGULAR 43
4.1 Espey Kolemanitiyle Kinetik Çalışmalar 43
4.2 Optimizasyon çalışmaları için ön denemeler 46
4.3 Optimizasyon Parametreleri ve Deney Planı 47
4.4 Konsantre Espey Örnekleriyle Yapılan Çalışmalar 48
4.4.1 Optimizasyon denemeleri 48
4.4.1.1 Birinci döngü denemeleri 50
4.4.1.2 İkinci döngü denemeleri 52
4.4.1.3 Üçüncü döngü denemeleri 55
4.4.1.4 Dördüncü döngü denemeleri 57
4.4.1.5 Beşinci döngü denemeleri 60
4.4.2 Safsızlıklar için optimizasyon sonuçları 62
4.4.3 Katalizör Etkisi 66
5. TARTIŞMA VE SONUÇ 69

5.1 Optimizasyon ve Kinetik Çalışmalarında Gerçekleşen Reaksiyonlar 69
5.2 Kinetik Çalışmalar 71
5.3 Optimizasyon Çalışmaları 73
5.3.1 Optimizasyonda elde edilen çözeltiler 81
5.3.2 Katı atık 85
5.3.3 Borik asit 88
5.3.4 Optimum şartlar 90
5.4 Sonuç 91
5.4.1 Kinetik çalışması sonuçları 91
5.4.2 Optimizasyon çalışması sonuçları 92
KAYNAKLAR 93
EK 1 Kinetik Çalışmalarında Kullanılan Modeller ve Formülleri 97
ÖZGEÇMİŞ 98

SİMGELER DİZİNİ

°C	Celcius
J	Joule
L	Litre
mL	Mililitre
g	Gram
kg	Kilogram
mol	Mol
ppm	Milyonda bir kısım
ppb	Milyarda bir kısım
rpm	Devir/dakika
°	Derece
dk	Dakika
M	Molar
XRD	X-ışını difraksiyon
ANOVA	Varyans analizi
%	Yüzde
W	Karıştırma hızı (rpm)
C	Konsantrasyon (g/mL)
K/S	Katı/sıvı oranı
D	Ortalama tanecik boyutu (m)
x	Çarpım işareti
X	Dönüşüm
log	Logaritma
Σ	Toplam
e	Exponansiyel
SEM	Taramalı elektron mikroskop
AAS	Atomik absorpsiyon spektroskopisi
K	Kelvin

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1 Borik asidin mannit ile kompleks oluşturması 10
Şekil 1.2 Kükürt dioksit gazının suda çözünürlüğü 14
Şekil 1.3 Reaksiyona giren katı taneciklerin davranışı 15
Şekil 1.4 İlerleyen dönüşüm modeline göre, reaksiyonun katı tanecikte ilerlemesi (Levenspiel 1999) 16
Şekil 1.5 Sabit boyutlu taneciklerde reaksiyon vermemiş nüve modeline göre, reaksiyonun katı tanecikte ilerlemesi (Levenspiel 1999) 17
Şekil 1.6 Reaksiyona girmemiş nüve modelinde konsantrasyon profili (Levenspiel 1999) 18
Şekil 1.7 Heterojen reaksiyondan etkilenen partikülde direnç bölgeleri 18
Şekil 3.1 Kolemanit cevherinin XRD analizi 36
Şekil 3.2 Kolemanit cevherinin tane boyutu dağılım grafiği 36
Şekil 3.3 Kolemanit cevherinin SEM görüntüsü 36
Şekil 3.4 Deneylerin gerçekleştirildiği sistem 39
Şekil 4.1 Reaksiyon sıcaklığına bağlı olarak dönüşüm zaman grafiği 45
Şekil 4.2 Tanecik boyutuna bağlı olarak dönüşüm zaman grafiği 45
Şekil 4.3 Katı/Sıvı oranına bağlı olarak dönüşüm zaman grafiği 46
Şekil 4.4 Espey konsantre kolemanitiyle yapılan çalışmalarda çözünen kolemanit için daha büyük daha iyi performans kriteri üzerine parametrelerin etkinliği 49
Şekil 4.5 Espey konsantre kolemanitiyle yapılan çalışmalarda Ca^{2+} safsızlığı için daha küçük daha iyi performans kriteri üzerine parametrelerin etkinliği 63
Şekil 4.6 Espey konsantre kolemanitiyle yapılan çalışmalarda SO_4^{2-} safsızlığı için daha küçük daha iyi performans kriteri üzerine parametrelerin etkinliği 64
Şekil 4.7 Espey konsantre kolemanitiyle yapılan çalışmalarda SO_3^{2-} safsızlığı için daha küçük daha iyi performans kriteri üzerine parametrelerin etkinliği 65
Şekil 4.8 Espey konsantre kolemanitiyle yapılan çalışmalarda Mg^{2+} safsızlığı için daha küçük daha iyi performans kriteri üzerine parametrelerin etkinliği 66
Şekil 5.1 Kolemanit için farklı sıcaklıklarda zamana karşı $1-3(1-X)^{2/3}+2(1-X)$ grafiği 71
Şekil 5.2 Kolemanit için farklı katı/sıvı oranlarında zamana karşı $1-3(1-X)^{2/3}+2(1-X)$ grafiği 72
Şekil 5.3 Kolemanit için farklı tane boyutlarında zamana karşı $1-3(1-X)^{2/3}+2(1-X)$ grafiği 72
Şekil 5.4 Arrhenius eğrisi 73
Şekil 5.5 Dönüşüm oranının teorik ve deneysel olarak karşılaştırılması 73
Şekil 5.6 Dördüncü döngüde elde edilen yıkanmamış ve yıkanmış borik asit örneklerinde MgO seviyeleri 75
Şekil 5.7 Dördüncü döngüde elde edilen yıkanmamış ve yıkanmış borik asit örneklerinde CaO seviyeleri 75

Şekil 5.8 Dördüncü döngüde elde edilen yıkanmamış ve yıkanmış borik asit örneklerinde As_2O_3 seviyeleri 76
Şekil 5.9 Dördüncü döngüde elde edilen yıkanmamış ve yıkanmış borik asit örneklerinde SO_3^{2-} seviyeleri 76
Şekil 5.10 Dördüncü döngüde elde edilen yıkanmamış ve yıkanmış borik asit örneklerinde SO_4^{2-} seviyeleri 77
Şekil 5.11 Beşinci döngüde elde edilen yıkanmamış ve yıkanmış borik asit örneklerinde MgO seviyeleri 77
Şekil 5.12 Beşinci döngüde elde edilen yıkanmamış ve yıkanmış borik asit örneklerinde CaO seviyeleri 78
Şekil 5.13 Beşinci döngüde elde edilen yıkanmamış ve yıkanmış borik asit örneklerinde As_2O_3 seviyeleri 78
Şekil 5.14 Beşinci döngüde elde edilen yıkanmamış ve yıkanmış borik asit örneklerinde SO_3^{2-} seviyeleri 79
Şekil 5.15 Beşinci döngüde elde edilen yıkanmamış ve yıkanmış borik asit örneklerinde SO_4^{2-} seviyeleri 79
Şekil 5.16 Katalizör kullanılan denemelerde elde edilen yıkanmamış ve yıkanmış borik asit örneklerinde MgO seviyeleri 80
Şekil 5.17 Katalizör kullanılan denemelerde elde edilen yıkanmamış ve yıkanmış borik asit örneklerinde CaO seviyeleri 80
Şekil 5.18 Katalizör kullanılan denemelerde elde edilen yıkanmamış ve yıkanmış borik asit örneklerinde SO_3^{2-} seviyeleri 81
Şekil 5.19 Espey konsantre kolemanitiyle yapılan dördüncü döngü denemelerinde ana çözeltideki bileşenler 82
Şekil 5.20 Espey konsantre kolemanitiyle yapılan beşinci döngü denemelerinde ana çözeltideki bileşenler 83
Şekil 5.21 Espey konsantre kolemanitiyle katalizör kullanılarak yapılan döngü denemelerinde ana çözeltideki bileşenler 83
Şekil 5.22 Espey konsantre kolemaniti ile yapılan dördüncü döngü denemelerde elde edilen zayıf çözeltilerin bileşimi 84
Şekil 5.23 Espey konsantre kolemaniti ile katalizör kullanılarak yapılan döngü denemelerde elde edilen zayıf çözeltilerin bileşimi 85
Şekil 5.24 Espey konsantre kolemanitiyle yapılan dördüncü döngü denemelerinde katı atıkta sülfat ve sülfitin durumu 86
Şekil 5.25 Kalsine kolemanitle yapılan ikinci döngü denemelerinde katı atıkta sülfat ve sülfitin durumu 87
Şekil 5.26 Çalışmalarda elde edilen bir katı atık örneğinin XRD grafiği 87
Şekil 5.27 Çalışmalarda elde edilen bir katı atık örneğinin SEM görüntüsü 88
Şekil 5.28 Denemelerde elde edilen bir borik asit örneğinin XRD grafiği 89
Şekil 5.29 Denemelerde elde edilen bir borik asit örneğinin SEM görüntüsü 90

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1 Dünya bor rezervleri (Bor Sektörü Raporu 2017). 7
Çizelge 1.2 Türkiye'de bor mineralleri rezervleri (Bor Sektörü Raporu 2017). 7
Çizelge 1.3 Borik asidin sudaki çözünürlüğü 10
Çizelge 1.4 Kalsiyum sülfatın sudaki çözünürlüğü 12
Çizelge 1.5 Magnezyum sülfitin suda çözünürlüğü 13
Çizelge 1.6 Magnezyum sülfatın sudaki çözünürlüğü 13
Çizelge 3.1 Çalışmalarda kullanılan cevherler ve kimyasal analizleri 35
Çizelge 3.2 Çalışmalarda kullanılan cevherlerin mineral bileşimleri 35
Çizelge 3.3 Kinetik çalışmalarda kullanılan parametreler ve değerleri 38
Çizelge 3.4 Kinetik çalışmalarda kullanılan kolemanit cevherinin tane boyutuna göre B_2O_3 yüzdesi 38
Çizelge 4.1 Kinetik çalışmalarında kullanılan parametreler ve dönüşüm oranları 43
Çizelge 4.2 Kinetik çalışmalarında kullanılan parametreler ve dönüşüm oranları 44
Çizelge 4.3 Ön denemeler ve sonuçları 47
Çizelge 4.4 Çalışmalarda kullanılan parametreler ve değerleri 47
Çizelge 4.5 $L_9(3^4)$ deneysel plan 47
Çizelge 4.6 Espey konsantre kolemanitiyle yapılan optimizasyon sonuçları 49
Çizelge 4.7 Espey konsantre kolemaniti için varyans analizi 49
Çizelge 4.8 Espey konsantre kolemanitinin çözünmesi üzerinde sürenin etkisi 50
Çizelge 4.9 Espey konsantre kolemanitiyle yapılan birinci döngü denemeleri 50
Çizelge 4.10 Espey konsantre kolemanitiyle yapılan birinci döngü denemeleri elde edilen katı atık, borik asit ve çözeltilerin analizi 52
Çizelge 4.11 Espey konsantre kolemanitiyle yapılan birinci döngü denemelerinde B_2O_3 balansı 52
Çizelge 4.12 Espey konsantre kolemanitiyle yapılan ikinci döngü denemeleri 53
Çizelge 4.13 İkinci döngü denemelerinde elde edilen borik asitlerin safsızlık seviyeleri 53
Çizelge 4.14 Espey konsantre kolemanitiyle yapılan ikinci döngü denemelerinde elde edilen katı atık ve çözeltilerin analizi 54
Çizelge 4.15 İkinci döngü denemelerinde B_2O_3 balansı 54
Çizelge 4.16 Espey konsantre kolemanitiyle yapılan üçüncü döngü denemeleri 55
Çizelge 4.17 Üçüncü döngü denemelerinde elde edilen yıkanmış ve yıkanmamış borik asitlerin analizi 56
Çizelge 4.18 Espey konsantre kolemanitiyle yapılan üçüncü döngü denemeleri elde edilen katı atık ve çözeltilerin analizi 56
Çizelge 4.19 Üçüncü döngü denemelerinde B_2O_3 balansı 57
Çizelge 4.20 pH 4,0 ve pH 3,0'te elde edilen yıkanmış ve yıkanmamış borik asitlerin analizleri 57

Çizelge 4.21 Espey konsantre kolemanitiyle yapılan dördüncü döngü denemesi sonuçları 58
Çizelge 4.22 Espey konsantre kolemanitiyle yapılan dördüncü döngü denemeleri elde edilen katı atık ve çözeltilerin analizi..... 59
Çizelge 4.23 Dördüncü döngü denemelerinde elde edilen yıkanmış ve yıkanmamış borik asitlerin analizleri..... 59
Çizelge 4.24 Dördüncü döngü denemelerinde B_2O_3 balansı..... 59
Çizelge 4.25 Espey konsantre kolemanitiyle yapılan beşinci döngü denemeleri 60
Çizelge 4.26 Espey konsantre kolemanitiyle yapılan beşinci döngü denemeleri elde edilen katı atık ve çözeltilerin analizi..... 61
Çizelge 4.27 Espey konsantre kolemanitiyle yapılan beşinci döngü denemeleri elde edilen borik asitlerin içerikleri 61
Çizelge 4.28 5. Döngü denemelerinde B_2O_3 balansı..... 62
Çizelge 4.29 Safsızlıkların Taguchi yöntemiyle optimizasyonu ve kirlilik değerleri 62
Çizelge 4.30 Espey konsantre kolemanitinde Ca^{2+} safsızlığı için varyans analizi..... 63
Çizelge 4.31 Espey konsantre kolemanitinde SO_4^{2-} safsızlığı için varyans analizi..... 64
Çizelge 4.32 Espey konsantre kolemanitinde SO_3^{2-} safsızlığı için varyans analizi..... 65
Çizelge 4.33 Espey konsantre kolemanitinde Mg^{2+} safsızlığı için varyans analizi 66
Çizelge 4.34 Katalizör olarak kalsiyum propiyonat kullanılan döngü sonuçları..... 67
Çizelge 4.35 Katalizör olarak kalsiyum propiyonat kullanılan döngü sonuçları..... 67
Çizelge 4.36 Katalizör olarak kalsiyum propiyonat kullanılan döngü denemelerinde borik asit safsızlık seviyeleri..... 68
Çizelge 4.37 Katalizör olarak kalsiyum propiyonat kullanılan döngü denemelerinde B_2O_3 balansı 68
Çizelge 5.1 Optimum şartlarda yapılan çözündürme işlemlerinde elde edilen borik asit miktarları, çözünme ve verim oranları 91
Çizelge 5.2 Optimum şartlarda elde edilen borik asitlerin mevcut üretimde elde edilen borik asit safsızlıkları ile karşılaştırılması..... 91

1. GİRİŞ

Bor, sanayi açısından önemli bir elementtir ve ülkemiz milyonlarca tonluk kapasitesi ile dünyada en büyük bor rezervine sahiptir. Ekonomik olarak değerli bir element olan bor ülkemizde mineraller halinde bulunur. Bu minerallere örnek olarak kalsiyum, sodyum ve magnezyum elementlerinin boratları verilebilir (Çelikoyan 2008). Türkiye'de diğer ülkelere kıyasla daha fazla oranda üleksit, kolemanit ve tinkal cevherleri bulunmaktadır. Bu cevherlerden üretilen bor bileşenleri çeşitli sanayi kollarında hammadde ihtiyacını gidermektedir (Korucu 2010).

Bir bor bileşiği olan borik asit ülkemizde kolemanitin sülfürik asit ile reaksiyonu yöntemiyle üretilmektedir. Bu yöntemde kolemanitin sıcak sülfürik asit çözeltileriyle reaksiyona girmesi sonucu borik asit meydana gelir. Ancak bu yöntemde çeşitli safsızlıklar meydana gelmektedir. Üründe bulunan safsızlıkların kaynağı; cevherin içerdiği çözünebilen sülfatlar ve diğer mineraller ile reaksiyon çözeltisinin çeşitli aşamalarda (kristalizasyon, reaktör v.b) suyun buharlaşması sonucu çöken ve ürün içinde kalan jips gibi suda çözünmeyen sülfatlar olduğu söylenebilir. Suda çözünen sülfat kirliliği yıkama işlemiyle azaltılarak ürünün saflığı arttırılabilir (Kalafatoğlu vd. 2000).

Proseste kullanılan sülfürik asit hem kolemanit hem de kolemanitteki kil mineralleriyle reaksiyona girerek çöktürülmesi mümkün olmayan $MgSO_4$, Na_2SO_4 ve K_2SO_4 gibi bileşenler oluşturmaktadır (Karakaş, 2012). Bu bileşenlerden kaynaklanan kirlilikler ürün kalitesini bozarken ürünün ticari prestijine zarar vermektedir. Ayrıca reaksiyon ortamında oluşan silis jeli düşük çözünürlüğünden dolayı filtrasyon hızını azaltıp çözelti kayıplarına neden olmaktadır (Çelikoyan 2008). Bu durumlar göz önüne alındığında gelecekteki teknolojinin bu olumsuzluklara çözüm arayacak şekilde geliştirilmesininin zorunlu olduğunu söyleyebiliriz.

Sanayide borik asit ürünlerinde yaklaşık olarak 150 ppm'in altında sülfat içeriği istenmektedir. Sülfat kirliliğinin proseste bulunan yüksek çözünürlüklü sülfat

tuzlarından kaynaklandığı ve iyileştirilemeyen proses üretim koşullarının da bu kirliliği arttırdığı bilinmektedir. Bu kirliliğin azaltılması için ya cevherden gelen killer ve reaksiyon sonrasında oluşan çökeltilerden meydana gelen katı fazla birlikte safsızlıkların azaltılması ya da reaksiyonun cevherdeki yan minerallere etki etmeyecek şekilde zayıf ancak borik asitten daha kuvvetli asitle reaksiyona sokulması gerekmektedir. Bu bağlamda asetik asit ya da propiyonik asit gibi asitler kullanılabilir (Çelikoyan 2008).

Bu çalışmada önce sulu ortamda kolemanitin kükürt dioksit ile çözündürülmesinin optimum şartları belirlenmiştir. Daha sonra da elde edilen borik asitteki safsızlıkların en aza indirilebileceği şartlar belirlenmeye çalışılmıştır. Burada meydana gelen toplam reaksiyon şu şekilde ifade edilebilir:

$$2CaO.3B_2O_3.5H_2O_{(k)} + 2SO_{2(g)} + 5H_2O_{(s)} \rightarrow 2CaSO_3.0.5H_2O_{(k)} + 6H_3BO_{3(suda)} \qquad (1.1)$$

Suda çözünürlüğü düşük olan $CaSO_3.0.5H_2O$ yan ürün olarak oluşan bir bileşiktir. Benzer şekilde, hava oksijeninin çözeltiye absorpsiyonu nedeniyle bir miktar da çözünürlüğü düşük olan jips ($CaSO_4.2H_2O$) oluşmaktadır. Ancak gerek kalsiyum sülfitin ve gerekse jipsin borik asit ana ürününü kirletmemesi için reaksiyon ortamında tam olarak çöktürülmesi diğer bir deyişle, kristal büyümesini sağlayan bir ortam ve sürenin sağlanması gerekmektedir.

Bu reaksiyonlarda ana ürün borik asit yanında yan ürün olarak kalsiyum sülfit oluşmaktadır. Bunun yanında çözeltiye geçen magnezyum iyonları nedeniyle magnezyum sülfat ve sülfit oluşmaktadır. Katı atıkta ve ana çözeltide muhtemelen az miktarda jips de olabilir. Bu safsızlıkların giderilmesinde uygun koşullar belirlenmesine ilaveten bu koşullarda safsızlıkların minimuma düşmeleri için kalsiyum propiyonat katalizör olarak kullanılmıştır. Propiyonik asidin tercih edilmesinin nedenleri, bu asidin asetik asit gibi bir zayıf asit olması ve kaynama noktasının asetik aside göre oldukça yüksek olmasıdır. Zayıf asit olması kil minerallerinin daha az bozunmasına, yüksek kaynama noktalı olması da buharlaşma kayıplarının düşük olmasına neden olmaktadır.

1.1 Tarihçe

Bor bileşikleri binlerce yıldır bilinmesine rağmen elementer bor XVIII. yüzyılda Sir Humphry ve Gay Lussac tarafından keşfedilmiştir. Tarihte 4000 yıl önce Babiller uzak doğu ülkelerinden boraks ithal ederek altın işletmeciliğinde kullanmışlardır. Mısırlıların bor bileşiklerini mumyalama, tıp ve metalürjide kullandıkları da bilinmektedir. İlk boraks kaynağının Tibet göllerinde olduğu bilinmektedir. Eski Yunanlılar ve Romalılar boratları temizlikte kullanmışlardır. Arap doktorlar VIII. yüzyılda ilaç olarak bor bileşiklerini kullanmışlardır. Modern boraks endüstrisi ise XIII. yüzyılda boraksın Tibet'ten Avrupa'ya getirilmesi ile başlar (Çalık 2002).

Franceska Lardoret tarafından Tuscany (İtalya) yakınlarındaki sıcak kaynak suları içinde borik asit varlığının saptanması 1828'de olmuştur. Daha sonra 1852'de endüstriyel anlamda ilk boraks madenciliği Şili'de başlar ve hemen hemen tüm dünya tüketimi bu kaynaktan karşılanır. 1864'de Kaliforniya'daki tuzlu göllerde borun varlığı saptanır ve aralıklı üretime geçilir. Her ne kadar Türkiye'deki, özellikle Susurluk (Balıkesir) civarındaki, bor yataklarının ilkel olarak işletildiğini kanıtlayan veriler varsa da ilk madenciliğin 1865'de bir Fransız kuruluşunun Osmanlı Devleti'nden "imtiyaz" almasıyla başladığı görülür. 1927 yılına kadar dünyanın çeşitli ülkelerinde dağınık ve küçük işletmeler şeklinde sürdürülen boraks madenciliği, Kaliforniya'daki boraks ve kernit yataklarının bulunmasıyla birden değişmiş ve dünya tüketiminin büyük bir kısmı bu yataklardan karşılanarak üretim denetimi ABD'nin eline geçmiştir (Çalık 2002).

Bugün bor ürünleri birçok endüstri dalının ana ham maddesidir. Kullanım alanlarında tüketimin hızla artışına ilaveten, yeni kullanım alanlarının günden güne artışı ve borun yakın gelecekte enerji üretim kaynağı olarak kullanılabilme olasılığı bu hammaddeye alternatifleri arasında bir ayrıcalık kazandırmaktadır. Bilinen dünya bor rezervlerinin %73,4'ünün Türkiye'de bulunuyor olması, bu hammaddenin önemini daha da arttırmaktadır (Çalık 2002).

1.2 Bor

Bor, doğada element olarak iki ayrı kararlı izotop halinde bulunmaktadır. Bunlar B^{10} ve B^{11} olarak adlandırılmıştır. Bu izotopların tabiatta bulunma oranları sırasıyla %19,1-20,3 ve %79,7-80,9'dir. B^{10} izotopu, çok yüksek termal nötron tutma özelliği gösterir. Böylelikle nükleer malzemeler ve nükleer enerji santrallerinde kullanılabilmektedir. Bor, element olarak çok çeşitli bileşik yapma kapasitesine sahip olup bu nedenle sanayinin vazgeçilmez hammaddelerinden biridir. Metalle ametal arası yarı iletken özelliğe sahip bir elementtir.

Bor mineralleri, yapılarında farklı oranlarda bor oksit (B_2O_3) içeren doğal bileşiklerdir. Doğada 230'dan fazla bor minerali mevcut olup bunların ticari öneme sahip olan başlıcaları; tinkal, kolemanit, kernit, üleksit'tir. Türkiye'de yaygın olarak bulunan bor mineralleri ise; sodyum bazlı tinkal, kalsiyum bazlı kolemanit ve sodyum+kalsiyum bazlı üleksit'dir. Bu mineraller, öncelikle fiziksel işleme tabi tutularak zenginleştirilir (konsantre bor) daha sonra rafine edilerek çeşitli bor kimyasallarına dönüştürülür (Bor Sektörü Raporu 2017).

1.2.1 Borun kimyasal özellikleri

Element bor doğada serbest olarak bulunmaz. Yapay bor ise amorf ve kristal yapısında olmak üzere iki şekilde elde edilebilir. Amorf bor, siyah veya kahverengi toz şeklinde, kristal bor ise siyah, sert ve kırılgandır. Volkanik gazlar içinde ve sıcak kaynak sularında bor miktarının yüksek olduğu bilinmektedir. Örneğin, Türkiye ve ABD'deki bor yataklarının bulunduğu bölgelerdeki sıcak kaynak sularında bor miktarı 100 ppm'in üzerindedir (Kılıç 2005).

1.2.2 Borun doğadaki dağılımı

Yeryüzünün yaygın elementlerinden olan bor, toprakta, kayalarda ve suda yaygın olarak bulunur. Toprağın bor içeriği ortalama olarak 10-20 ppm, deniz sularının 0,5-9,6 ppm,

tatlı suların ise 0,001-1,5 ppm aralığındadır. Yüksek konsantrasyonda ve ekonomik boyutlardaki bor yatakları bor cevherleri olarak Türkiye ve Amerika'nın kurak volkanik ve hidrotermal aktivitesinin daha yüksek olduğu bölgelerde bulunmaktadır (Çalık 2002).

1.2.3 Bor mineralleri

Tuzlu su göllerinden ve volkan gazlarından elde edilenler dışında, bor ürünleri genellikle boratlardan kazanılır. Türkiye'deki borat yataklarının en belirgin özelliği, söz konusu yatakların oluşum koşullarının, tipik karasal evaporit yatakların gelişmesine yol açan etmenlerden farklı olduğunu göstermektedir. Çok yaygın bir kalsiyum borat olan kolemanit, Kırka dışındaki tüm borat bölgelerinde egemen mineraldir. Buna karşın Türkiye borat yataklarının ayrıntılı mineralojisi önemli derecede farklılıklar gösterir. Türkiye'deki yataklarda gözlenen borat mineralleri, başlıca, Ca; Ca–Na; Na ve Mg boratlardır. Kırka yöresinde nadir olarak Sr–borat bulunmaktadır. Bunun yanı sıra Emet yöresinde Ca–As ve Sr boratların varlığı bilinmektedir. Türkiye'deki yataklarda bulunan başlıca ekonomik olan bor mineralleri kolemanit, üleksit ve borakstır.

Genel olarak, borat mineralleri kalsit, dolomit, jips, sölestin, realgar, orpiment ve kükürt ile bulunmaktadır. Emet borat yataklarının mineralojisi, Ca–As ve Sr boratları seyrek olarak bulunması yanı sıra kükürt, realgar, orpiment ve sölestinin yüksek oluşu nedeniyle, diğer borat yatakları arasında ayrı bir yeri vardır.

Türkiye'deki yataklarda boraks mineralleri: kalsiyum boratlar, sodyum–kalsiyum boratlar, sodyum boratlar, magnezyum–kalsiyum boratlar, magnezyum boratlar, stronsiyum boratlar, silisyum–kalsiyum boratlar şeklinde gruplandırılabilirler (Kılıç 2005).

1.2.4 Bor bileşikleri

Bor elementi kendine özgü özelliklerinden dolayı çok sayıda bileşik veya alaşım oluşturabilmektedir. Cevher zenginleştirme yöntemi kullanılarak ham borun fiziksel ve kimyasal işlemlerden geçirilmesi ile rafine bor ürünleri elde edilebilmektedir (Kılıç 2005).

1.2.5 Bor kullanım alanları

Çok geniş ve yaygın bir kullanım alanına sahip bor bileşiklerinin kullanım alanları giderek artma eğilimi göstermektedir. Gübre, ilaç, temizlik, nükleer gibi birçok alanda kullanılan borun tüketimi şu şekilde gruplandırılabilir:

- Cam sanayii
- Seramik sanayii
- Temizleme ve beyazlatma
- Yanmayı geciktirici maddeler
- Tarım
- Metalürji
- Nükleer uygulamalar
- Diğer kullanım alanları

Kullanım alanları bölgelere göre önemli değişimler göstermektedir. Örneğin ABD'de kullanım izolasyon fiberleri üzerine yoğunlaşırken, Avrupa'da deterjan sanayinde, Japonya'da ise tekstil fiberlerinde yoğunlaşmaktadır (Porslu ve Arslan 1995).

1.2.6 Dünyada ve Türkiye'deki bor rezervleri

Yayınlanmış bor rezervleri ile ilgili veriler arasında bazı farklılıklar vardır. Amerikan Madencilik Bürosu ve Etibank'ın yayınlamış olduğu değerler Çizelge 1.1'de yer almaktadır (Porslu ve Arslan 1995).

Çizelge 1.1 Dünya bor rezervleri (Bor Sektörü Raporu 2017).

ÜLKELER	Toplam Rezerv	Dağılım (%)
Türkiye	948712	73,4
Rusya	100000	7,7
ABD	80000	6,2
Peru	22000	1,7
Arjantin	9000	0,7
Çin	36000	2,8
Bolivya	19000	1,5
Şili	41000	3,2
Kazakistan	15000	1,2
Sırbistan	21000	1,6
TOPLAM	1291712	100

Türkiye'de bulunan bor yatakları özellikle Kırka/Eskişehir, Bigadiç/Balıkesir, Kestelek/Bursa ve Emet/Kütahya'da yer almaktadır. Türkiye'de rezerv yönünden en çok bulunan bor mineralleri tinkal ve kolemanit'tir. Türkiye'de önemli tinkal yatakları Kırka'da, kolemanit yatakları ise Emet ve Bigadiç civarında bulunmaktadır. Bunlardan başka, Bigadiç'te az miktarda üleksit rezervi mevcut olup Kestelek'te kolemanit ile beraber üleksit'te yan ürün olarak elde edilmektedir (Bor Sektörü Raporu 2017). Ülkemizdeki bor rezerv miktarı Çizelge 1.2'te verilmiştir (Bor Sektörü Raporu 2017).

Çizelge 1.2 Türkiye'de bor mineralleri rezervleri (Bor Sektörü Raporu 2017).

Havza Adı	Cevher	Rezerv (Ton)
Kırka	Tinkal	824720950
Bigadiç	Üleksit-kolemanit	628350480
Emet	Kolemanit-üleksit-probertit	1811072520
Kestelek	Kolemanit	5254920
TOPLAM		3269398870

1.2.7 Bor üretiminden kaynaklanan çevre sorunları

Bor ürünlerinin çevreye olumsuz etkileri diğer sanayi sektörlerine oranla çok daha düşük düzeydedir. Birçok ülkede mineral takviyesi amacıyla insanlar için bor tabletleri üretilmeye başlanmıştır. Tarımda kullanımı da aynı şekilde gelişime açık görülmektedir. Bor, insan metabolizmasındaki birçok işlevinden dolayı günlük olarak alınması gereken elementlerden birisidir. İnsanlar günlük bor ihtiyacını sulardan ve yiyeceklerden karşılamaktadır. Borların canlılara etkisi konusundaki araştırmalar yetersiz olmakla

birlikte, birçok canlının boru tolere edebilme kapasitesinin yüksek olduğu görülmektedir.

Bor'un çevreye olumsuz etkisini azaltmak için cevher zenginleştirme ve rafinasyon işlemleri esnasında oluşan bor içeren sıvı atıkların sızdırmaz gölet veya barajlarda depolanması, katı atıkların ise yine çevreyi kirletmeyecek şekilde muhafaza edilmesi gerekmektedir. Eti Maden İşletmelerinin borun gerek insan sağlığı gerek bitki üzerindeki etkilerini incelemek üzere bilimsel kuruluşlar ve üniversitelerle iş birliğinin sürdürülmesine önem verilmelidir ve bu konuda araştırma projelerinin desteklenmesine devam edilmelidir. Atık barajlarında toplanan bor atıklarının sanayide geri dönüşümü sağlanmalı ve ilgili endüstri kolları ile ortak projeler geliştirilmelidir (Kılıç 2005).

1.2.8 Bor atıklarının değerlendirilmesi ve çevreye etkileri

Cevher zenginleştirme tesislerinden çıkan atıklar genellikle ince boyutlu katı ve püre halindedir. Önceleri bu atıklar maden alanlarının yakınındaki sahalara, atık barajlarına, denizlere, gölere ve nehirlere boşalmaktaydı. Günümüzde ise zenginleştirme tesis atıklarından yararlanma veya eğer bu mümkün değilse uygun biçimde bertaraf etme yoluna gidilmektedir. Gelişmiş ülkeler başta olmak üzere, Dünyanın birçok ülkesinde araştırmacılar ve işletmeler bu konuda yoğun çaba harcamaktadır. Yapılan araştırmalar daha çok yapı malzemeleri üretimine, cam ve seramik endüstrilerine ham madde hazırlamaya yöneliktir.

Teknolojik gelişmelere bağlı olarak yeni yöntem ve ekipmanların geliştirilmesi ile cevherlerin ekonomik tenörleri aşağılara çekilmekte, artık konumundaki birçok depolanmış yığın da bu sayede değerlendirilmektedir. Atıkların uygun bir şekilde değerlendirilmesiyle elde edilecek avantajları aşağıdaki gibi sıralamak mümkündür.

- Atıkların stoklanmasından doğan sorunlar ve stoklama maliyeti azalacaktır.
- Çevre kirliliği en az seviyeye inecektir.
- Üretilen yeni ürünle ek bir kazanç elde edilecektir.

• Atıkların yer altı ve yer üstü sularını kirletmesi önlenecektir.

Ülkemizde her yıl bor mineralleri üretiminden kaynaklanan yüzbinlerce ton atık ortaya çıkmaktadır. Bu atıkların düzenli bir şekilde depolanması ile ileride kullanılabilme imkânı vardır. Bor atıklarının değerlendirilmesi ile aşağıdaki avantajlar sağlanmış olacaktır:

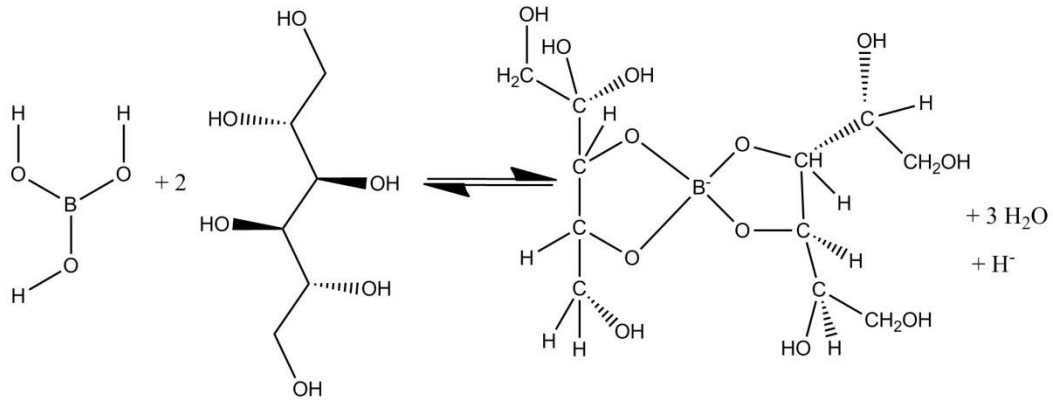
• Hali hazırda büyük bir potansiyel olan stoklar ülke ekonomisine kazandırılacaktır.
• Çevre kirliliği önlenmiş olacaktır.
• Yüksek maliyetli atık göletlerine gerek kalmayacaktır (Kılıç 2005).

1.3 Borik Asidin Özellikleri

Kimyasal formülü H_3BO_3 olan borik asit bir zayıf asittir. Aşağıdaki reaksiyona göre suda iyonlaşır:

$$H_3BO_{3(k)} + H_2O_{(s)} \rightleftharpoons H_2BO_3^-{}_{(suda)} + H_3O^+{}_{(suda)} \quad (1.2)$$

Birinci asit sabiti 10^{-12} mertebesindedir. Borik asit bu durumda sulu çözeltide bazlarla titre edilemez. Titre edebilmek için çözeltiye bir polisakkarit veya gliserin ilavesi gereklidir. Genellikle bu amaçla bir polisakkarit olan mannit ilave edilir. Bu durumda Şekil 1.1'de verilen reaksiyona göre borik asit iki mol mannit ile kompleks meydana getirir:



Şekil 1.1 Borik asidin mannit ile kompleks oluşturması

Bu kompleks suda yukarıdaki şekile göre verilen kompleks reaksiyonuna göre asit sabiti 10^{-5} mertebesinde olan bir zayıf asit reaksiyonu verir. Bu özellikten yararlanılarak sulu çözeltide bor tayini kolaylıkla yapılır. Borik asidin sudaki çözünürlüğü sıcaklık arttıkça artar. Çözünürlük değerleri Çizelge 1.3'te verilmektedir.

Çizelge 1.3 Borik asidin sudaki çözünürlüğü

Sıcaklık (^{o}C)	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
Çözünürlük (g/100g çözelti)	2,70	3,52	4,65	6,34	8,17	10,23	12,97	15,75	19,06	23,27	27,53
Çözünürlük (g/L su)	27,7	36,5	48,7	67,4	88,3	112,6	146,5	182,8	228,8	292,8	364,1

Borik asit 170 ^{o}C'de erir. Açık ortamlarda 100 ^{o}C'nin üzerinde ısıtıldığında suyunu kaybetmeğe başlar. Önce metaborik asit (HBO_2) ve tetraborik asit ($H_2B_4O_7$) ve en son da B_2O_3 olur.

1.2.3 Borik asit üretim yöntemleri

1.2.3.1 Tinkalden borik asit üretimi

Sanayide tinkalden borik asit üretim prosesinde tinkal cevheri sülfürik asitle reaksiyona sokulur. Reaksiyon sonucu oluşan borik asit çözeltiden kristallendirilerek elde edilir (Karakaş 2012).

ABD'de "Borax Consolidated Ltd." tarafından alınan patentlerde Na_2SO_4'ın önce sıcakta ayrılması ve H_3BO_3 'in daha sonra yapılan soğutma ile üretimi öngörülmüştür. Bu yönteme göre, tinkal reaktörde su ile karıştırılarak 55 °C sıcaklığa kadar ısıtılmaktadır. Çözünmeyen safsızlıklar reaktörden uzaklaştırılmaktadır. Çözelti filtrasyon sonrası H_2SO_4 ile asitlendirilir ve 100 °C sıcaklığa kadar ısıtılır. Isıtma süresince çöken Na_2SO_4 santrifüjlenir, yıkanır ve kurutulur. Santrifüjden alınan sıcak çözelti 40 °C'a soğutulur. Soğutulan çözeltiden elde edilen borik asit santrifüjlenerek yıkanır ve kurutulur. Borik asidi kristallendirilmiş atık çözelti tekrar tinkal çözme reaktörüne gönderilir. Bu yöntemin sülfat çöktürme işleminde zorluğa neden olduğu ve bunun ana çözeltiden ve tinkal çözme prosesinden gelen Fe^{3+} iyonlarının etkisi sonucu olduğu belirtilmektedir. Fe^{3+} iyonlarının etkisini önlemek için reaktöre bir miktar SO_2 veya Na_2SO_3 verilmesi yararlı olmaktadır. Ayrıca ana çözeltinin sodyum sülfat ile doymuş olması tinkal'in çözünmesini azaltacaktır (Kılıç 2005).

1.2.3.2 Üleksitten borik asit üretimi

Üleksitten borik asit üretim prosesinde üleksit cevheri hidroklorik asitle reaksiyona sokulur. Reaksiyon sonucu oluşan borik asit çözeltiden kristallendirilerek elde edilir. Burada cevher beş katı kadar su ile karıştırılıp süzme işlemi gerçekleştirilir. Bu durumda kil filtrede, borik asit sıcak suda çözünmüş olarak kalır. Borik asit çözeltisinin soğutulması ile borik asit kristallenir ve süzme işlemi ile sudan ayrılır. Bu proseste cevher çözme işleminde çözeltide bulunan safsızlıklar sönmüş kireç ilavesi ile azaltılmaktadır (Kılıç 2005).

1.2.3.3 Kolemanitten borik asit üretimi

Kolemanitten borik asit üretimi prosesinde kolemanit cevheri sülfürik asit ile reaksiyona sokulur. Bu reaksiyon sonucu oluşan borik asit kristallendirilerek süzme işlemi ile elde edilir. Bu proseste yan ürün olarak kalsiyum sülfat meydana gelmektedir. Kalsiyum sülfat uzaklaştırılarak borik asit saflaştırılır. Bu yöntemde kristalizason öncesinde bir iyon değiştirici kullanılarak çözeltideki safsızlıklar giderilir. İyon değiştiriciden geçirilen ana çözelti daha sonrasında kristalizasyona gönderilerek borik asit kristallendirilir. Elde edilen borik asit kristalleri kurutucuda kurutma işleminden sonra paketleme yapılarak satışa hazır hale getirilir (Kılıç 2005).

1.4 Kalsiyum Sülfit

Kalsiyum sülfit ($CaSO_3$) suda az çözünen bir kalsiyum tuzudur. 0,5 mol sulu ve 2 mol sulu iki hidrat formu vardır ($CaSO_3.0{,}5H_2O$ ve $CaSO_3.2H_2O$). 18 °C de 100 g suda 0,0043 g çözünür. $CaSO_3.0{,}5H_2O$ beyaz toz halinde olup 100 °C de suyunu kaybeder. Toksikliği düşük bir madde olup tekstilde, şeker endüstrisinde ve kâğıt endüstrisinde çeşitli amaçlarda kullanılır (Hawley1976). Uygun oksitleyici ortamda aşağıdaki reaksiyona göre jipse dönüşür:

$$CaSO_3.0{,}5H_2O_{(k)} + 1/2O_{2(g)} + 1{,}5H_2O_{(s)} \rightarrow CaSO_4.2H_2O_{(k)} \qquad (1.5)$$

1.5 Kalsiyum Sülfat

Tabiatta jips ($CaSO_4.2H_2O$) ve anhidrit ($CaSO_4$) olarak bulunur. Jips alçı taşı olarak da bilinir. 0,5 mol su kaybetmiş hali alçı olarak isimlendirilir ($CaSO_4.1{,}5H_2O$). Sudaki çözünürlüğünün sıcaklıkla değişimi Çizelge 1.4'te verilmektedir. Kalsiyum sülfatın çözünürlüğü 40 °C ye kadar sıcaklıkla artmakta, daha sonra ise azalmaktadır.

Çizelge 1.4 Kalsiyum sülfatın sudaki çözünürlüğü

Sıcaklık(°C)	0	10	20	25	30	40	50	60	70	80	90	100
Çözünürlük (g/100g H_2O)	0.174	0.191	0.202	0.205	0.208	0.21	0.207	0.201	0.193	0.184	0.173	0.163

1.6 Magnezyum Sülfit

Magnezyum sülfitin iki kristal şekli vardır ($MgSO_3.3H_2O$ ve $MgSO_3.6H_2O$). Suda çözünürlükleri Çizelge 1.5'te verilmektedir. Trihidrat'ın 40 °C'nin altındaki ve hekzahidratın 40 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda kararlı olduğu belirtilmektedir (Nyvlt 1994).

Çizelge 1.5 Magnezyum sülfitin suda çözünürlüğü

$MgSO_3$ formu	**Sıcaklık (°C)**				
	40	50	60	70	80
$MgSO_3.3H_2O$(g/100 g çözeltide)	15,36	14,84	14,64	15,16	15,8
$MgSO_3.6H_2O$(g/100gçözeltide)	17	24	33,2	51	76,96

1.7 Magnezyum Sülfat

Magnezyum sülfat suda çok çözünen bir magnezyum bileşiğidir ve tabiatta bir sulu ($MgSO_4.H_2O$) olarak bulunur. Çözeltiden kristallendirildiğinde 7 mol sulu olarak $MgSO_4.7H_2O$ şeklinde elde edilir. Sudaki çözünürlüğünün sıcaklıkla değişimi Çizelge 1.6'da verilmektedir.

Çizelge 1.6 Magnezyum sülfatın sudaki çözünürlüğü

Sıcaklık (°C)	0	10	20	30	40	60	80	90	100
Çözünürlük (g/100 g su)	22	28,2	33,7	38,9	44,5	54,6	55,8	52,9	50,4

1.8 Kalsiyum Propiyonat

Kalsiyum propiyonat kalsiyum hidroksitin propiyonik asit ile reaksiyonundan meydana gelir. Organik bir tuzdur. Kalsiyum propiyonat beyaz kristal toz görünümündedir. Molekül ağırlığı 186,22 g/mol'dür. Kalsiyum propiyonatın sudaki çözünürlüğü oldukça yüksektir (Akıncıoğlu 2015).

1.9 Kükürt Dioksidin Özellikleri

Çalışmalarda kullanılan kükürt dioksit (SO_2) gazı asit karakterde bir gazdır. Kükürt dioksitin sudaki çözünürlüğü sıcaklık ile ters orantılıdır. Şekil 1.2'de 1 atm'de kükürt dioksit gazının suda çözünmesinin sıcaklıkla değişimi görülmektedir. SO_2'nin sudaki çözeltisi asit özelliği gösterir. Kükürt dioksitin su ile verdiği reaksiyonlar şu şekildedir:

$$SO_{2(g)} \rightleftharpoons SO_{2(suda)} \quad (1.6)$$

$$SO_{2(suda)} + H_2O \rightleftharpoons H_2SO_{3(suda)} \quad (1.7)$$

$$H_2SO_{3(suda)} + H_2O \rightleftharpoons HSO_{3(suda)}^{-} + H_3O^{+}_{(suda)} \quad (1.8)$$

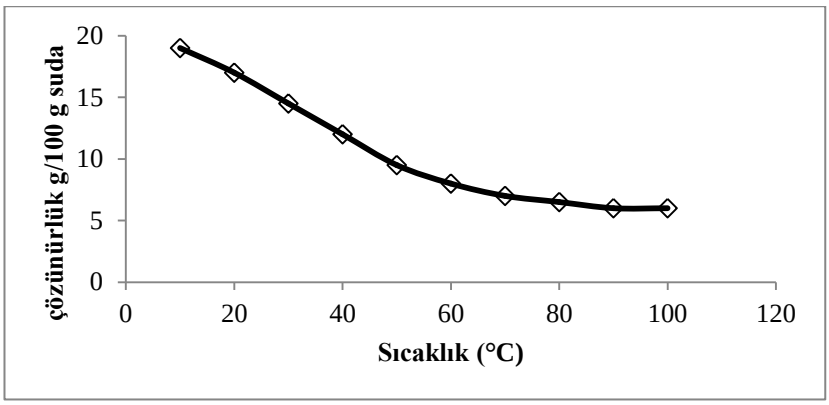
$$HSO_{3(suda)}^{-} + H_2O \rightleftharpoons SO_{3(suda)}^{2-} + H_3O^{+}_{(suda)} \quad (1.9)$$

Burada oluşan asit (H_2SO_3) sülfüroz asit olarak bilinir. Bu iki değerlikli asidin asit sabitleri (1.8) reaksiyonu için $1{,}23 \times 10^{-2}$ (K_{a1}) ve (1.9) reaksiyonu için $6{,}6 \times 10^{-8}$ (K_{a2}) dir. Buna göre sülfüroz asidin birinci protonu oldukça kuvvetli asit etkisine sahiptir.

Endüstride kükürt dioksit piritin kavrulması veya elementel kükürdün yakılması ile aşağıdaki reaksiyonlara göre elde edilir:

$$4FeS_{2(k)} + 11O_{2(g)} \rightarrow 2Fe_2O_{3(k)} + 8SO_{2(g)} \quad (1.10)$$

$$S_{8(k)} + 8O_{2(g)} \rightarrow 8SO_{2(g)} \quad (1.11)$$



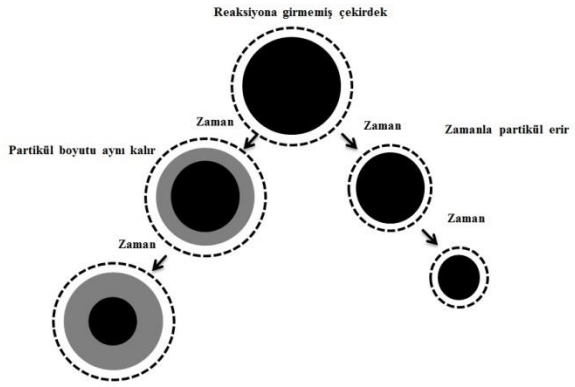
Şekil 1.2 Kükürt dioksit gazının suda çözünürlüğü

1.10 Heterojen Reaksiyonların Kinetiği

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

$$A(\text{akışkan}) + bB(\text{katı}) \rightarrow C(\text{akışkan}) + D(\text{katı}) \qquad (1.12)$$

Reaksiyon esnasında kabuk teşkil etmeyen bir kül olarak kalan safsızlıklar büyük miktarlarda olduğu veya reaksiyonlarla katı bir ürün oluştuğu zaman katı tanecikler boyutça değişmeden kalırlar. Eğer ürünler kabuk oluşturmaz ise taneciğin boyutu gittikçe küçülecektir (Şekil 1.3) (Levenspiel 1999).



Şekil 1.3 Reaksiyona giren katı taneciklerin davranışı

Akışkan-tanecik reaksiyonlarının hızlarının incelenmesinde homojen reaksiyonların incelenmesinde göz önüne alınan faktörlere ilaveten fazlar arasındaki kütle transferinin ve bu fazların temas şekillerinin de göz önüne alınması gerekir.

Reaksiyonların hız ifadelerini türetmek için biri ilerleyen dönüşüm modeli, diğeri ise reaksiyon vermemiş nüve modeli olmak üzere iki modelden birinin seçilmesi gerekir. İlerleyen dönüşüm modelinde reaksiyon veren akışkanın katı taneciğe girdiği ve taneciğin her tarafında reaksiyon verdiği kabul edilir. Bu reaksiyon, tanecik içerisinde farklı noktalarda, muhtemelen farklı hızlarda meydana gelir ve reaksiyon devam ettiği

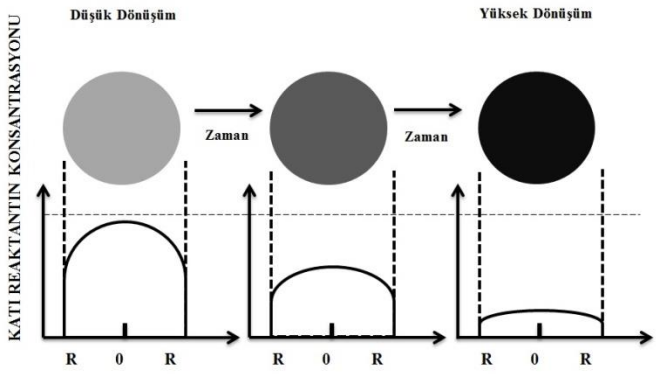
sürece daima taneciğin merkezi istikametinde henüz reaksiyona girmemiş bir nüve vardır (Levenspiel 1999).

1.10.1 İlerleyen dönüşüm modeli

Katı reaktanın gözenekli olduğu ve akışkanın taneciğin içine kolayca nüfuz edebildiği hallerde akışkan ile katı arasındaki reaksiyonun homojen bir ortamda meydana geldiği ve homojen reaksiyon hızının sistemi kontrol ettiği düşünülebilir (Şekil 1.4). Böyle reaksiyonların hızı homojen reaksiyonlar için kullanılan hız denklemleri ile ifade edilebilir. Örneğin, birinci ve ikinci derece homojen reaksiyon modelleri için eşitlikler aşağıdaki gibi verilebilir:

$-\ln(1-X) = kt$ (Birinci derece reaksiyon hız eşitliği) (1.13)

$-\frac{X}{1-X} = kt$ (İkinci derece reaksiyon hız eşitliği) (1.14)



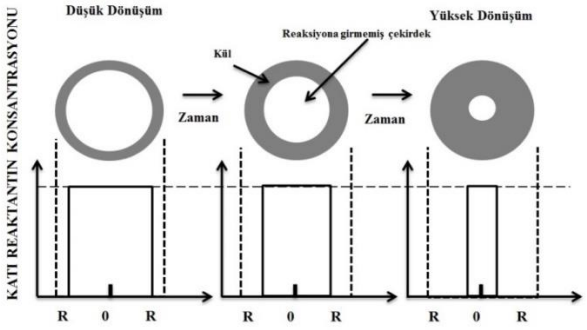
Şekil 1.4 İlerleyen dönüşüm modeline göre, reaksiyonun katı tanecikte ilerlemesi (Levenspiel 1999)

1.10.2 Sabit Boyutlu taneciklerde reaksiyon vermemiş nüve modeli

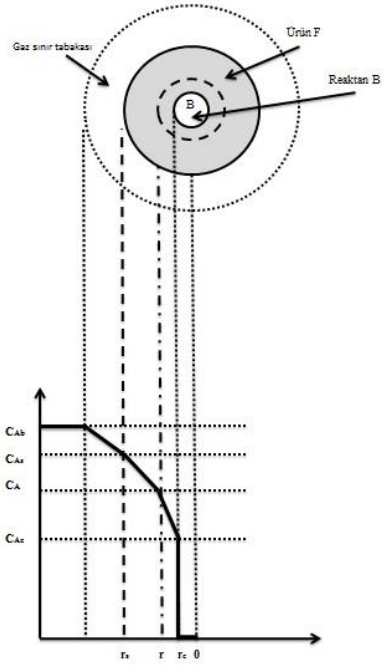
Bu modelde ise reaksiyon başlayınca, reaksiyon ürünü bir katı meydana gelir ve zaman ilerledikçe bu katı kalınlığı artar. Ama reaksiyon devam ettiği müddetçe bir nüve mevcuttur (Şekil 1.5). Reaksiyona girmemiş nüve modelinde konsantrasyonun gaz profilinden çekirdek merkezine kadar değişimi söz konusudur (Şekil 1.6). Kısmen

reaksiyona girmiş olan katı taneciklerin ara kesitini incelerken reaksiyona girmemiş katı maddenin bir kül veya ürün tabakası ile çevrildiği görülür. Boyutu değişmeyen küresel tanecikler için reaksiyona girmemiş nüve modelinde akışkan ile katı arasındaki reaksiyonda beş direnç söz konusudur.

- Akışkanın akışkan kütlesinden kül filmi yüzeyine gelinceye kadar bir akışkan filmi direnci,
- Akışkanın kül filminden reaksiyon yüzeyine geçerken bir kül (ürün) filmi direnci,
- Reaksiyon yüzeyinde katı ile reaksiyon direnci
- Reaksiyon yüzeyinde meydana gelen gaz veya sıvı ürünler kül filminden akışkan filmine geçerken bir kül filmi direnci
- Reaksiyon ürünü akışkan filminden akışkanın ana kütlesine geçerken bir akışkan filmi direnci.

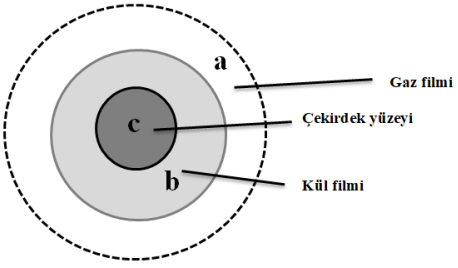


Şekil 1.5 Sabit boyutlu taneciklerde reaksiyon vermemiş nüve modeline göre, reaksiyonun katı tanecikte ilerlemesi (Levenspiel 1999)



Şekil 1.6 Reaksiyona girmemiş nüve modelinde konsantrasyon profili (Levenspiel 1999)

İncelenen sistemde bu kademelerin hepsi her zaman bulunmaz. Bu kademelerin her biri reaksiyonun hızı üzerinde bir direnç etkisi gösterir ve bu dirençler sistemden sisteme büyüklükçe fark ederler. Böyle sistemlerde en yüksek direnci gösteren kademe, hızı kontrol eden kademe olur. Şekil 1.7'de görüldüğü gibi küresel taneciklerde a bölgesinde direnç meydana geliyorsa akışkan filminden difüzyon, b bölgesinde direnç meydana geliyorsa ürün veya kül filminden difüzyon ve c bölgesinde direnç meydana geliyorsa kimyasal reaksiyon ile kontrol edilen sistemler olarak tanımlanmaktadır (Levenspiel 1999).



Şekil 1.7 Heterojen reaksiyondan etkilenen partikülde direnç bölgeleri

1.10.2.1 Akışkan filminden difüzyon kontrollü sistemler

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 nüve ile kül ara yüzeyinde gerçekleşir ve sistem akışkan filminden akışkan reaktanın difüzyonu ile kontrol edilir. Reaksiyon hızının yüksek olması dolayısıyla reaksiyon yüzeyinde akışkan reaktanın tükendiği kabul edilir. Bu sistem için integre hız eşitliği şu şekilde ifade edilir:

$$X_B = \frac{3bk_g M_B (C_A)_b}{\rho_B r_s} t \qquad (1.15)$$

Burada, b Eşitlik 1.15'teki stokiometrik katsayı, k_g, kütle transfer katsayısı, M_B, B katı reaktanının mol ağırlığı, $(C_A)_b$ akışkan kütlesinde A akışkan reaktanının konsantrasyonu, ρ_B, B katı reaktanın molar yoğunluğu, r_s, reaksiyona girmemiş nüvenin yarıçapı, t zaman ve X_B B katı reaktanının dönüşüm kesridir (Levenspiel 1999).

1.10.2.2 Üründen difüzyon kontrollü sistemler

Ara yüzeyde hızlı bir kimyasal reaksiyon ve düşük D_e halinde ürün tabakasından difüzyon, hızı kontrol edebilir. Bu durumda integre hız eşitliği şu şekilde ifade edilir:

$$1 - 3(1 - X_B)^{\frac{2}{3}} + 2(1 - X_B) = \frac{6bD_e M_B (C_A)_b}{\rho_B r_s^2} t \qquad (1.16)$$

Burada, b Eşitlik 1.16'daki stokiometrik katsayı D_e, difüzyon katsayısı, M_B, B katı reaktanının mol ağırlığı, $(C_A)_b$ akışkan kütlesinde A akışkan reaktanının konsantrasyonu, ρ_B, B katı reaktanın molar yoğunluğu, r_s, reaksiyona girmemiş nüvenin yarıçapı, t zaman ve X_B B katı reaktanının dönüşüm kesridir (Levenspiel 1999).

1.10.2.3 Kimyasal reaksiyon kontrollü sistemler

Reaksiyonun ilerlemesi kül veya ürün tabakasının mevcudiyetinden etkilenmiyorsa reaksiyona giren madde miktarı reaksiyona girmemiş nüve yüzeyi ile orantılı olacaktır.

Böyle durumda r_c deki reaksiyon basamağı hızı kontrol edecektir. Bu durumda hız eşitliği şu şekilde ifade edilir:

$$1-(1-X_B)^{\frac{1}{3}}=\frac{bkM_B(C_A)_b}{\rho_B r_s}t \qquad (1.17)$$

Burada, b Eşitlik 1.17'deki stokiometrik katsayı, k, yüzey reaksiyon hız sabiti, M_B, B katı reaktanının mol ağırlığı, $(C_A)_b$ akışkan kütlesinde A akışkan reaktanının konsantrasyonu, ρ_B, B katı reaktanın molar yoğunluğu, r_s, reaksiyona girmemiş nüvenin yarıçapı, t zaman ve X_B B katı reaktanının dönüşüm kesridir (Levenspiel 1999).

1.11 Taguchi Metodu

Klasik istatistiksel tasarımda kontrol edilemeyen faktörler deneylerde incelenmediği için deneyler üzerinde bazı sınırlamalar getirmektedir. Taguchi yaklaşımında deneysel malzemedeki heterojenliğin etkisini ortadan kaldırmak için rastgeleleştirme kullanılmaktadır. Böyle bir hareket tarzı ile kontrol edilemeyen faktörlerdeki beklenmeyen değişkenlerin (reaksiyon sıcaklığı, nem, basınç, vb.) olumsuz etkileri azaltılabilir. Klasik deney tasarım yöntemlerinin eleştirilen diğer bir yönü de istatistiksel kurallara son derece bağlı olmasıdır. Ek olarak faktörlerin toplanabilirliğinin bozulmasından dolayı deneylerde çok sayıda bileşik etkinin incelenmesi ve böylece performans değerinin elde edilmesi için laboratuvar ortamında elde edilen sonuçlar, gerçek üretim şartlarında elde edilemeyebilir (Çelik 1996).

1.11.1 Tarihçe

Taguchi metodunun temeli olan deney tasarımı İngiliz istatistikçi Sir R. Fisher tarafından 1920'li yıllarda geliştirilmiştir. Fisher ayrıca "varyans analizi" (ANOVA) yöntemini de geliştirmiş ve bu yöntem kısa sürede Amerika'da yoğun olarak uygulanmıştır. İkinci dünya savaşının sonlarında Japonya Amerika'da kullanılan telefon sisteminin benzerini üretmek amacıyla bir proje başlattı. Bu projenin tahmini bitiş süresi 20 yıl olarak öngörülüyordu. Genichi Taguchi proje süresini azaltmak amacıyla

metotların standardize edilmesini ve faktöriyel kullanılmasını teklif etmiştir. Bu önerinin uygulanması sonucu proje 4 yılda tamamlanmış ve Taguchi bu şekilde ünlenmiştir.

Taguchi'nin tasarım görüşü için şunlar söylenebilir:
- Rekabetin olduğu toplumlarda kalite sürekli geliştirilmeli ve maliyet azaltılmalıdır.
- Kalite geliştirme için ürünün hedef değerlerinden sapmalarının sürekli olarak azaltılması gerekir.
- Üründeki performans sapması, tüketicideki kaybın karesi ile orantılıdır.
- Ürünün son durumdaki kalite ve maliyeti tasarım mühendisliği ve üretim prosesi tarafından belirlenir.
- Ürün performansındaki sapmaların azaltılması için ürün üzerinde etkili olan parametrelerin lineer olmayan etkileri kontrol altına alınmalıdır.
- Ürünlere ait performans sapmalarını azaltmak için istatistiksel olarak tasarlanmış deneyler kullanılmalıdır (Kayı 2006).

1.11.2 Taguchi'nin kalite kontrol sistemi

Taguchi, kaliteyi sağlamak için yapılan faaliyetleri iki bölüme ayırmaktadır.
1. Off-Line Kalite Kontrol: Ürün tasarımı ve proses tasarımını içerir. Aynı zamanda ürün ve üretim proseslerinin geliştirilmesi için uygulanan kalite faaliyetlerini kapsar. Bu faaliyetler kısaca; ürünlerin ömrü, maliyetleri, kaliteleri geliştirilmesi için olan çalışmalar olarak söylenebilir.
2. On-Line Kalite Kontrol: Ürünün üretim süreci ve üretim sonrası kalite faaliyetlerini içerir. Muayenelerin periyodik olarak uygulanması örnek olarak verilebilir (Kayı 2006).
Deney tasarımı, Taguchi'nin kalite sisteminde, off-line kalite kontrol içinde yer almaktadır. Kalite sağlama aşaması olarak hem ürün tasarımı için hem de proses tasarımı için, üç kalite aşaması aşağıdaki şekilde tanımlanabilir (Kayı 2006).

- Sistem tasarımı,
- Parametre tasarımı
- Tolerans tasarımı

Taguchi'ye göre, kalite aşamaları sistem tasarımı, parametre tasarımı ve tolerans tasarımı olarak üç kısma ayrılır. Sistem tasarımı; pazarların tanımlanması ve buluşların değerlendirilmesini kapsarken, parametre tasarımı; deneysel tasarım kullanma ve maliyeti yükseltmeden kaliteyi arttırmayı içerir. Ayrıca tolerans tasarımı çıktı kalitesini etkileyen faktörü belirleme ve parametre tasarımı yetersiz ise tolerans tasarımının kullanılmasını kapsamaktadır (Kayı 2006). Yine Taguchi'ye göre Parametre tasarımında amaç, üründe ortaya çıkabilecek farklılığı (varyasyonu) asgariye indirerek, ürünün hem imalat hem maliyetini azaltmaktır (Şirvancı 1997).

Taguchi yönteminin diğer istatistik yöntemlerinden farkı; bir deneyi etkileyen parametreleri, kontrol edilebilen ve kontrol edilemeyen olmak üzere iki grupta incelemesi ve çok sayıda parametreyi ikiden fazla seviyede incelemeye imkân sağlamasıdır. Bir başka farkı da laboratuvar ortamında elde edilen sonuçların gerçek üretim ortamında da elde edilebilmesidir.

Taguchi metodunda deneylerin sonuçları aşağıdaki amaçlardan birini ya da daha fazlasını gerçekleştirmek için analiz edilir.

- Bir ürün veya bir proses için en iyi veya optimum şartları belirlemek,
- Her bir faktörün katkısını tahmin etmek,
- Optimum şartlar altında cevabı (response) tahmin etmek.

Optimum şartları belirlemek için her bir faktörün temel eğilimleri çalışılmalıdır. Çünkü temel eğilimler faktörlerin etkilerinin genel eğilimlerini göstermektedir. Karakteristik yani istenen sonucu yüksek değerin mi yoksa düşük değerin mi ortaya çıkarttığı bilindiğinde en iyi sonuçları üretmesi beklenen faktörlerin seviyeleri tahmin edilebilir. Varyans analizi (analysis of variance: ANOVA), her bir faktörün yüzde tesirini belirlemek için deney sonuçlarına çoğunlukla uygulanan yaygın bir istatistiksel işlemdir. Bir analiz için verilen ANOVA tablosu hangi faktörlerin kontrol edilmesi gerektiğinin belirlenmesine yardımcı olur.

1.11.3 Taguchi'nin varyans hesabı

Taguchi, tüm analizi gerçekleştirmek için iki farklı yol teklif etmiştir. Birincisi bir tek çalışmanın sonucunu veya tekrarlanan çalışmaların ortalamalarını ana etki ve yukarıda ifade edilen ANOVA analizleri ile değerlendiren standart yaklaşımdır. İkinci yaklaşım ise analizdeki aynı adımlar için S/N oranını kullanır (signal to noise ratio). S/N analizi, sonuçlardaki değişimlerden proses şartları için en sağlıklı grubu belirler.

Elde edilen herhangi bir ürünün kalitesi ölçümün niteliğine bakılmaksızın tek bir kriterle ya da birden çok kriterin bir kombinasyonuyla ölçülmektedir.
Yapılan ölçüm aşağıdaki üç karakteristiğin birine ait olacaktır:

- Daha yüksek daha iyi
- Daha küçük daha iyi
- Nominal daha iyi

Daha büyük daha iyi durumu için:

$$\frac{\mathrm{S}}{\mathrm{N}} = -10 \log\left(\frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}\frac{1}{y_i^2}\right) \tag{1.18}$$

Burada amacın sonucun maksimize edilmesi olduğu söylenebilir.

Daha küçük daha iyi durumu için:

$$\frac{\mathrm{S}}{\mathrm{N}} = -10 \log\left(\frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} y_i^2\right) \tag{1.19}$$

Burada amacın sonucun minimize edilmesi olduğu söylenebilir.

Nominal daha iyi için:

$$\frac{\mathrm{S}}{\mathrm{N}} = 10 \log\left(\frac{\bar{y}^2}{S^2}\right) \tag{1.20}$$

$$\bar{y} = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} y_i \tag{1.21}$$

$$\mathrm{S}^2 = \frac{1}{n-1}\sum_{i=1}^{n}(y_i - \bar{y})^2 \tag{1.22}$$

Burada y_i performans karakteristiğinin gözlem değeri, n bir denemedeki test sayısı, $\bar{y}$ gözlem değerlerinin ortalaması, S^2 gözlem değerlerinin varyansıdır. S/N oranı arttıkça hedef ürün varyansı azalır. Bu ifadeler optimizasyon kriteri olarak geliştirilmiştir (Küçük 2013).

Taguchi yönteminde deneysel maliyetleri makul seviyede tutabilmek amacıyla yüksek kesirli deney tasarım modelleri kullanıldığı için, tespit edilen optimum çalışma şartlarına karşılık gelen deney çalışma süresince yapılmamış olsa da optimum çalışma şartlarına karşılık gelen performans değeri tahmin edilebilir. Bu amaçla:

$$Y_i = \mu + X_i + e_i \tag{1.23}$$

ifadesinden yararlanılır. Deneysel sonuçlara bağlı olarak hesaplanan (1.23) eşitliği bir nokta tahmini olduğu için doğrulama deneyi sonuçlarının ne ölçüde anlamlı olduğunu belirlemek için tahmin hatasının güven limitleri oluşturulmalıdır. Tahmin hatası deneysel Xi ile tahmin edilen Yi arasındaki farktır.

Tahmin hatası için güven limiti aşağıdaki eşitlikle hesaplanır.

$$Se = 2\sqrt{\left[\frac{1}{n_0}\right]\sigma_e^2 + \left[\frac{1}{n_T}\right]\sigma_e^2} \tag{1.24}$$

$$\sigma_e^2 = \frac{\text{hatadan dolayı karelerin toplamı}}{\text{hatadan dolayı serbestlik derecesi}} \tag{1.25}$$

$$\frac{1}{n_T} = \frac{1}{n} + \left[\frac{1}{n_{Ai}} - \frac{1}{n}\right] + \left[\frac{1}{n_{Bi}} - \frac{1}{n}\right] + \left[\frac{1}{n_{Ci}} - \frac{1}{n}\right] \tag{1.26}$$

burada Se iki standart sapmalı güven limiti, n deney düzenindeki satır sayısı ve n_T doğrulama deneyi için tekrarlama sayısı n_{Ai}, n_{Bi}, n_{Ci}…A_i, B_i, C_i, seviyelerinin tekrarlama sayısıdır. Eğer tahmin hatası bu limitler dışında ise toplanabilir modelin yeterli olmama olasılığından şüphelenilmelidir. Aksi halde toplanabilir modelin uygun olduğu kabul edilebilir (Küçük 2013).

Tahmin değeri deneysel değere uyarsa iç etkileşmelerin muhtemelen önemli olmadığı ve toplanabilir modelin iyi bir yaklaşım olduğu anlaşılır. Denemelerin sırası deney tasarımı ortagonal düzendeki kolonlara parametreleri yerleştirerek elde edilir.

Deneylerin sırası başlangıçta göz önüne alınmamış olan ve sonuçları negatif olarak etkileyebilen noise kaynaklarından sakınmak için rastgele yapılmalıdır.
Deneysel sonuçlar yüzde konsantrasyon cinsinden elde edilmiş ise eşitlikleri kullanılmadan önce elde edilen değerlerin omega dönüşümü yapılır. Bu dönüşüm için:

$$\Omega(db) = -10 \log\left(\frac{p}{1-p}\right) \quad (1.27)$$

eşitliği kullanılır.

Deneysel maliyetleri minimum seviyede tutan Taguchi yönteminin klasik deney tasarım yöntemlerine göre avantajı, performans değerinin ortalamasını hedeflenen düzeye getirirken hedef civarındaki değişkenleri minimum yapması ve laboratuvar çalışmaları ile belirlenen optimum şartların gerçek üretim ortamında da kullanılabilmesidir (Küçük 2013).

1.11.4 Taguchi'nin deneysel tasarım prosedürleri

Taguchi metodu kullanılarak deney tasarımı yapıldığında bu yöntemin bazı prosedürlerine uymak gerekmektedir. Bunlar şu şekilde sıralanabilir:
- Problemi tanımlamak
- Gürültü oranını seçerek ölçüm sistemini belirlemek
- Deney parametrelerini ve seviyelerini belirlemek
- Parametreleri kontrol edilen ve edilemeyen şeklinde sınıflandırmak
- Parametreler arasındaki etkileşimi belirlemek
- Deney için uygun dizinin seçilmesi
- Tüm parametrelerin bu ortogonal diziye uyarlanması
- Performans için istatistiklerin belirlenmesi
- Deney tekrarlarının yapılması
- Varyans analizinin yapılması
- Etkin parametrelerin belirlenmesi
- Tercih edilen sonuç için en iyi parametre ve seviye kombinasyonlarının seçilmesi
- Gerçekleme deneyinin yapılarak deneyin bitirilmesi (Gökçe 2009)

2. KAYNAK ÖZETLERİ

2.1 Kinetik

Kuşlu ve Çavuş (2005) tarafından yapılan bir çalışmada mekanik çalkalama ve mikrodalga deney sistemleri ile kolemanitin sitrik asit çözeltilerinde çözünmesinin kinetik modeli araştırılmıştır. Ayrıca mikrodalga etkisinin aktivasyon enerjisini nasıl etkilediği incelenmiştir. Bu çalışmada parametreler; tanecik boyutu, asit konsantrasyonu, sıcaklık, karıştırma hızı ve katı/sıvı oranıdır. Çözünme; sıcaklık artışı ile artmış, tanecik boyutu ve katı/sıvı oranının artışı ile azalmıştır. Burada ayrıca yan ürün olarak reaksiyonla kalsiyum sitrat elde edilmiştir. Bu çalışmada çözünme, ürün tabakasında difüzyon ile kontrol edilmektedir. Aktivasyon enerjisi mekanik çalkalamada 28,65 kJ/mol ve mikrodalga ile çalışmada 21,08 kJ/mol olarak bulunmuştur.

Gür ve Alkan'ın (2008) "Perklorik asit çözeltilerinde kolemanitin liç kinetiği" çalışmasında tanecik boyutu, reaksiyon sıcaklığı, asit konsantrasyonu, katı/sıvı oranı ve karıştırma hızı parametre olarak kullanılmıştır. Bu çalışma sonucunda kolemanitin çözünme hızının; tanecik boyutu ve katı/sıvı oranı ile azaldığı, sıcaklık ve asit konsantrasyonu ile arttığı belirlenmiştir. Ayrıca çözünmenin karıştırma hızından etkilenmediği görülmüştür. Burada çözünme hızının kimyasal reaksiyonla kontrol edildiği ve aktivasyon enerjisinin 46,475 kJ/mol olduğu hesaplanmıştır.

Özmetin ve arkadaşları (2009) iyon değiştirici olarak Amberlite IR-120 reçinesini kullanarak kalsiyum safsızlığını içeren doymuş borik asit çözeltisinden kalsiyum giderme için kinetik model tasarlamışlardır. Bu çalışmada; anyonik reçinenin doymuş borik asit çözeltilerinden kalsiyum safsızlığını gidermede etkisi araştırılmıştır. Burada parametre olarak: pH, sıcaklık ve temas süresi, reçine-çözelti oranı seçilmiştir. Bu çalışmada optimum çalışma koşulları; pH 1,5, reçine-çözünme oranı 6,174 g/250 mL, sıcaklık 303 K, temas süresi 20 dk olarak bulunmuştur. Bu şartlarda maksimum

kalsiyum giderimi yaklaşık %99 olarak bulunmuştur. Kinetik verilerin ikinci derece yalancı homojen bir eşitliğe uyduğu bulunmuştur.

Kuşlu ve arkadaşları (2012) yaptıkları bir çalışmada kolemanitin potasyum hidrojen sülfat çözeltisinde çözünme kinetiğini inceleyerek mekanik bir çalkalama sisteminde borik asit üretimi için alternatif reaktan geliştirmeye çalışmışlardır. Bu çalışmada parametre olarak; reaksiyon sıcaklığı, potasyum hidrojen sülfat konsantrasyonu, karıştırma hızı, katı/sıvı oranı ve kolemanit tanecik boyutu alınmıştır. Bu çalışma sonucunda reaksiyon sıcaklığındaki artış ile katı/sıvı oranında azalmanın çözünme hızıyla orantılı olduğu gözlemlenmiştir. 500 devir/dk'ya kadar karıştırma hızının çözünmeyi hızlı oranda etkilediği, 500-700 devir/dk arasında ise çözünmeyi yavaş oranda etkilediği bulunmuştur. Proseste aktivasyon enerjisi 26,34 kJ/mol olarak ölçülmüştür. Sistemde çözünme hızının kül filmi difüzyon ile kontrol edildiği bulunmuştur.

Kuşlu ve arkadaşları (2012) yaptıkları bir diğer çalışmada kolemanitin çözünme verimi ve borik asit üretimi için alternatif bir reaktan olarak amonyum hidrojen sülfatı incelemişlerdir. Burada deneysel parametre olarak; reaksiyon sıcaklığı, amonyum hidrojen sülfat konsantrasyonu, karıştırma hızı, katı/sıvı oranı ve tanecik boyutu alınmıştır. Bu çalışmada reaksiyon sıcaklığının artışı ve katı/sıvı oranının düşüşü ile kolemanitin çözünme hızının arttığı görülmüştür. Bu çalışmada karıştırma hızının 100 ila 500 devir/dk arasında olduğu durumda çözünmenin yüksek oranda arttığı, 500 ila 700 devir/dk karıştırma değerlerinde ise düşük oranda çözünmenin arttığı tespit edilmiştir. Aktivasyon enerjisi 32,66 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Burada sistemin kül veya ürün tabakasından difüzyon ile kontrol edildiği bulunmuştur.

Bayca ve arkadaşlarının (2013) bir çalışmasında çözünme hızını etkileyen parametrelerin reaksiyon sıcaklığı ve süre olduğunu, buna karşılık asit konsantrasyonu ve karıştırma hızının çözünmeyi fazla etkilemediği ortaya konmuştur. Burada reaksiyon hızını kontrol eden modelin yalancı birinci derecede homojen reaksiyon olduğu bulunmuştur. Aktivasyon enerjisi 27,8 kJ/mol olarak elde edilmiştir.

Elçiçek ve arkadaşları (2014) yaptıkları bir çalışmada çok katmanlı yapay sinir ağları modeli kullanılarak kolemanitin karbondioksit gazıyla doyurulmuş suda çözünme hızını araştırmışlardır. Parametreler; sıcaklık, karıştırma hızı, katı/sıvı oranı, tanecik boyutu ve süre'dir. Deneysel veri kümesi, çok katmanlı algılayıcı ağlarını eğiterek çözünme kinetiğinin tahmin edilmesidir. "Yapay Sinir Ağı" ile geleneksek matematiksel modele kıyasla çok doğru tahminlerde bulunulmuştur. Bor minerallerinin tahmini için yapay sinir ağlarının geleneksel istatistiksel yöntemler yerine alternatif bir yaklaşım olabileceği kanısına ulaşmışlardır.

Kızılca ve Çopur'un (2015) bir çalışmasında kolemanit cevheri ve metanol arasındaki reaksiyonun kinetiği incelenmiştir. Çözünme hızı için; reaksiyon sıcaklığı, karıştırma hızı, katı/sıvı oranı, basınç ve tanecik büyüklüğü parametre olarak alınmıştır. Çözünme hızının, basınç ve sıcaklıkla orantılı, tanecik boyutu ve katı/sıvı oranı ile ters orantılı olduğu görülmüştür. Burada karıştırma hızının çözünmeye etkisi görülmemiştir. Kolemanitin çözünme kinetiği hem heterojen hem de homojen reaksiyon modelleri kullanılarak reaksiyon hızının ikinci derece yalancı-homojen reaksiyon modeline uyduğu tespit edilmiştir. Aktivasyon enerjisi 51.4 kJ/mol olarak bulunmuştur.

Karagöz ve Kuşlu (2017) potasyum dihidrojen fosfat çözeltisinde kolemanitin çözünme kinetiğini incelemişlerdir. Çalışmada seçilen parametreler; kolemanitin reaksiyon sıcaklığı, KH_2PO_4 konsantrasyonu, karıştırma hızı, katı-sıvı oranı ve tanecik büyüklüğü' dür. Araştırma sonucunda kolemanitin çözünme hızının sıcaklık ve çözücü konsantrasyonu ile orantılı, tanecik büyüklüğü ve katı-sıvı oranı ile ters orantılı olduğu bulunmuştur. Burada çözünme hızının kimyasal reaksiyon modeli ile kontrol edildiği belirlenmiştir. Aktivasyon enerji değeri 41,88 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

Kolemanitin HCl de çözünmesi hakkında Sis ve arkadaşları (2017) tarafından yapılan bir çalışmada uygun bir kinetik model elde edilmeye çalışılmış, bu amaçla tanecik büyüklüğü dağılım verileri kullanılmıştır. Kinetik modeller, ortamın Ca konsantrasyonundan hesaplanan fraksiyonel dönüşüm verilerine eklenmiştir. Tanecik boyutu dağılımı ölçülürken, reaksiyon ortamının elektriksel iletkenliği ve pH'ı

kaydedilmiştir. Heterojen ve yalancı-homojen modeller arasında Avrami modeli tanecik büyüklüğüne ve fraksiyonel dönüşüm verilerine uyan model olarak hesaplanmıştır.

Şimşek ve arkadaşları (2018) "Di-amonyum hidrojen fosfat çözeltilerinde borojipsin çözünme kinetikleri" başlıklı çalışmasında kesikli reaktörde borojipsin çözünmesini incelemişlerdir. Parametreler; reaksiyon sıcaklığı, di-amonyum hidrojen fosfat konsantrasyonu, karıştırma hızı ve katı/sıvı oranı'dır. Çözünme; sıcaklık ve di-amonyum hidrojen fosfat konsantrasyonu ile orantılı şekilde etkilenirken, katı-sıvı oranı ile ters orantılı etkilenmiştir. Çözünmenin, 600 devir/dk 'lık karıştırma hızına kadar arttığı ancak sonrasında azaldığı görülmüştür. Çözünme prosesinin birinci dereceden yalancı-homojen reaksiyon modeline uyduğu görülmüştür. Bu çalışmada aktivasyon enerjisi 42,103 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

2.2 Optimizasyon

Borik asit kolemanit, tinkal ve üleksit gibi bor cevherlerinin asitlerle reaksiyonuna dayanan proseslerle elde edilebilir. Bu konuda birçok çalışmalar bulunmaktadır. Çeşitli asit türleri bu amaçla kullanılmış ise de günümüzde sülfürik asit en çok kullanılan asittir. Ülkemizde de borik asit sülfürik asidin konsantre kolemanit ile reaksiyonu sonunda elde edilmektedir. Bu reaksiyon şu şekilde ifade edilebilir:

$$2CaO.3B_2O_3.5H_2O_{(k)} + 2H_2SO_{4(suda)} + 6H_2O_{(s)} \rightarrow 2CaSO_4.2H_2O_{(k)} + 6H_3BO_{3(k)} \quad (2.1)$$

Reaksiyon sonunda elde edilen karışım süzülerek borik asit içeren bir süzüntü elde edilmekte ve bu süzüntüden borik asit kristallendirilmektedir.
Kolemanit kalsine edildiği zaman kristal suyunu kaybeder ve $2CaO.3B_2O_3$ yapısına dönüşür. Kalsine kolemanit sülfürik asitle reaksiyona girdiğinde;

$$2CaO.3B_2O_{3(k)} + 2H_2SO_{4(suda)} + 11H_2O_{(s)} \rightarrow 2CaSO_4.2H_2O_{(k)} + 6H_3BO_{3(k)} \quad (2.2)$$

reaksiyonuna göre borik asit oluşturur.

Tinkalden veya borakstan sülfürik asit kullanılarak borik asit elde edilebilir. Bu konuda çeşitli prosesler önerilmiştir. Bu proseslerde borik asit oluşum reaksiyonları şu şekilde yazılabilir:

$$Na_2B_4O_7.10H_2O_{(k)} + H_2SO_{4(suda)} \rightarrow Na_2SO_{4(k)} + 4H_3BO_{3(k)} + 5H_2O_{(s)} \quad (2.3)$$

$$Na_2B_4O_7.10H_2O_{(k)} + H_2SO_{4(suda)} + 5H_2O_{(s)} \rightarrow Na_2SO_4.10H_2O_{(k)} + 4H_3BO_{3(k)} \quad (2.4)$$

Bu reaksiyonlardan birincisinde borik asit ve susuz sodyum sülfat, ikincisinde ise on sulu sodyum sülfat elde edilmektedir. Bazı çalışmalarda yüksek sıcaklıkta susuz sodyum sülfat kristallendirilerek reaksiyon ortamından birinci reaksiyona göre uzaklaştırılmakta ve daha sonra kalan borik asit kristallendirilmektedir. Bazı çalışmalarda ise düşük sıcaklıkta sodyum sülfat kristallendirilmekte (10-15 °C) ve bu takdirde ikinci reaksiyona göre $Na_2SO_4.10H_2O$ oluşmaktadır. Sodyum sülfatın bu şekilde kristallenmesi için ortama boraks, sodyum hidroksit, sodyum karbonat gibi bazik maddeler ilave edilerek ortamdaki borun çözünürlüğünün artırılması gerekmektedir.

Üleksitten sülfürik asit kullanılarak borik asit elde edilmesi bazı ülkelerde uygulanan bir yöntemdir. Buradaki reaksiyon şu şekilde ifade edilebilir:

$$Na_2O.2CaO.5B_2O_3.16H_2O_{(k)} + 3H_2SO_{4(suda)} + 10H_2O_{(s)} \rightarrow Na_2SO_4.10H_2O_{(k)} + 2CaSO_4.2H_2O_{(k)} + 10H_3BO_{3(suda)} \quad (2.5)$$

Bu durumda oluşan sodyum sülfatın, tinkal proseslerinde olduğu gibi çözeltiden ayrılması gerekir.

Bor cevherlerinden borik asit elde edilmesinde sülfürik asit yerine başka asit veya asidik gazlar da kullanılabilir. Bu konuda yapılan bazı çalışmaların özetleri aşağıda verilmektedir.

Zdanovskii ve Imamutdinova (1963) kolemanitin HCl çözeltilerindeki çözünme hızını incelemişlerdir. Bu çalışmada kolemanitin HCl çözeltilerinde çözündüğü zaman

kolemanit kristalleri üzerinde zor çözünen bir borik asit tabakası oluşturduğu ve bu tabakanın çözünme hızını yavaşlattığı gözlemlenmiştir. Çözünmenin difüzyon karakterli olduğunu belirlenmiştir. %5'lik HCl çözeltisinde çözünürlüğün maksimum olduğu ifade edilmiştir. Bu amaçla kullanılabilecek iki gaz CO_2 ve SO_2 dir. Karbon dioksit gazıyla bor cevherlerinin reaksiyonunda karışımın pH'sı 6,5'e kadar düşmektedir. Bu pH kolemaniti elverişli bir hızda çözmek için yetersiz kalır. Kükürt dioksit gazı ise bu amaç için daha avantajlıdır ve gerektiğinde karışımın pH'sını 1'e kadar düşürülebilir. Kolemanitin kükürt dioksitle çözünmesi ile borik asit elde edilmesi konusunda bazı patentler incelenmiştir. Bu patentlerden birinde kalsine kolemanitin 70 °C civarında SO_2 ile sulu ortamdaki reaksiyonunun iki yönlü olduğu ileri sürülmüş ve reaksiyon şu şekilde verilmiştir:

$$Ca_2B_6O_{11(k)} + 2SO_{2(g)} + 13\ H_2O_{(s)} \rightleftharpoons 2CaSO_3.2H_2O_{(k)} + 6H_3BO_{3(k)} \quad (2.6)$$

Bu sıcaklıkta borik asidin kalsiyum sülfitle reaksiyon vererek serbest kükürt dioksit oluşacağı öne sürülmüştür (Wisemann 1950). Burada çözeltiye az miktar CaO ilavesinin çözeltideki B_2O_3 çözünmesini artıracağını söyleyen araştırmacılar, çözeltideki CaO konsantrasyonunun kontrol edilemeyeceğini de söylemişlerdir. Bu kontrolü sağlamak için çözelti pH sının 4,5-5,5'ta tutulmasını önermişlerdir. Bu şekilde çözeltideki CaO konsantrasyonunun kontrol edilebileceği ve B_2O_3 konsantrasyonun da yüksek değerlere taşınabileceği ifade edilmiştir. Benzer şekilde, kükürt dioksitin serbest kalarak ortamdan uzaklaşmasını önlemek için çözeltiye HCl, HNO_3 veya asetik asit ya da bunların kalsiyum tuzlarının bir miktar eklenmesi önerilmiştir. HCl kullanılması halinde oluşacak reaksiyonlar şu şekilde verilmiştir:

$$2CaCl_{2(k)} + 6H_2O_{(s)} + 2SO_{2(g)} \rightleftharpoons 2CaSO_3.2H_2O_{(k)} + 4\ HCl_{(suda)} \quad (2.7)$$

$$Ca_2B_6O_{11(k)} + 7H_2O_{(s)} + 4HCl_{(suda)} \rightleftharpoons 2CaCl_{2(k)} + 6H_3BO_{3(k)} \quad (2.8)$$

Bu şekilde SO_2'nin daha iyi absorbe olacağı ifade edilmiştir.

Bir başka patentte (Asseo, 1965), borik asit sodyum, sülfit, bisülfit ve borat iyonlarını içeren bir çözeltinin kolemanitle sulu süspansiyonuna kükürt dioksit gönderilmesi ve süspansiyonun pHsı 6,0-9,5 arasında tutulması ile elde edilmiştir. Reaksiyon sonunda

süzme işlemi ile elde edilen süzüntünün pH'sı 5-6 arasında bir değere getirilmiş ve kristallenen borik asit ayrılmıştır. Kalan zayıf çözeltinin tekrar proseste kullanılabileceği ifade edilmiştir.

Kocakerim ve Alkan (1988) tarafından kükürt dioksitle doyurulmuş suda kolemanitin çözünürlüğü incelenmiştir. Çözünme hızının kimyasal reaksiyonla kontrol edildiği ve aktivasyon enerjisinin 53,97 kJ/mol olduğu belirlenmiştir.

Özmetin ve arkadaşları (1996) asetik asit çözeltisiyle kolemanitin çözündürülmesinin kinetiğini incelemişlerdir. Çözünme prosesi için aktivasyon enerjisini 51,49 kJ/mol olarak bulmuşlar ve çözünme prosesi için ampirik bir model önerisinde bulunmuşlardır.

Küçük ve arkadaşları (2002), kükürt dioksitle doyurulmuş sularda kil içeren Kestelek kolemanitinin çözünmesini incelediklerinde çözünme prosesinin aktivasyon enerjisinin 39,53 kJ/mol olduğu ve kimyasal reaksiyon kontrollü olduğunu belirlemişlerdir.

Girgin ve Ayabak (2004) kolemanit konsantresinden HC1-H_2O, HC1-C_2H_5OH-H_2O ve HC1-C_2H_5OH çözücülerini kullanarak borik asit üretimini araştırmışlardır. Bu çalışmada sıcaklık artışının tepkimeyi olumlu yönde etkilemesi ile su/alkol oranının da tepkime karakterini önemli ölçüde değiştirdiği gözlenmiştir. HC1-H_2O ortamında tepkime ürünü katı halde borik asit olarak gözlemlenmiştir. HC1-C_2H_5OH ortamında katı borik asit yanında çözeltiye geçen bor miktarında etil borata bağlı olarak önemli ölçüde artış gözlemlenmiştir. Ayrıca HC1-C_2H_5OH-H_2O çözücülerinde ortamdaki alkol miktarının artışına bağlı olarak çözeltiye geçen bor miktarı artmaktadır.

Yeşilyurt (2004) HNO_3 ile kolemanitten borik asit elde edilmesini araştırmış ve reaksiyonun şu şekilde gerçekleştiği ifade edilmiştir.

$$2CaO.3B_2O_3.5H_2O_{(s)} + 4HNO_{3(suda)} + 2H_2O \rightarrow 2Ca(NO_3)_{2(suda)} + 6H_3BO_{3(k)} \quad (2.9)$$

Sülfürik asitle borik asit eldesi Nitrik aside göre daha az maliyetlidir. Yan ürün olan kalsiyum nitrat azotlu gübrede kullanılmaktadır ve tahriş edici özelliğe sahiptir. Bu çalışmada optimum şartlarda kolemanitten borik asidin %99,66 verimle kazanıldığı ifade edilmiştir.

Alkan ve Doğan (2004) kolemanit ile oksalik asit arasındaki reaksiyonu incelemişlerdir. Artan sıcaklık ve azalan partikül boyutuyla çözünme hızının 0,25 molar asit konsantrasyonuna kadar arttığı, bu değerden daha yüksek konsantrasyonlarda azaldığı gözlemlenmiştir.

Abalı ve Arga (2006) ise kolemanitin asetik asitte çözünmesinin reaksiyonun optimizasyonunu incelemişler ve oluşan reaksiyonu şu şekilde vermişlerdir:

$$2CaO.3B_2O_3.5H_2O_{(k)} + 4CH_3COOH_{(s)} + 2H_2O(s) \rightarrow 2Ca^{2+}{}_{(suda)} + 4CH_3COO^-{}_{(suda)} + 6H_3BO_{3(k)} \quad (2.10)$$

Yapılan bu çalışmada maksimum çözünmenin şartları 80 °C sıcaklık, 1/100 katı/sıvı oranı, %17 asit konsantrasyonu olarak tespit edilmiştir.

Kurtbaş ve arkadaşları (2006), kükürt dioksitle doyurulmuş doymuş borik asit çözeltilerinde kolemanitin çözünme reaksiyonunu incelediklerinde; aktivasyon enerjisinin 50,15 kJ/mol olduğu ve çözünme kinetiğinin Avrami modeline uyduğu görülmüştür.

Ekinci ve arkadaşları (2007) da CO_2 veya SO_2 gazlarıyla doyurulmuş sulu ortamda kolemanit cevherinden borik asidin ekstraksiyonunu maksimum yapan şartları; reaksiyon sıcaklığı 41°C, katı /sıvı oranı 0,0685 g/mL, ortalama tane boyutu 0,283 mm, karıştırma hızını 266 devir/dk ve reaksiyon süresini 7 dk olarak tespit etmişlerdir.

Korucu (2010) SO_2 gazıyla doyurulmuş sularda kolemanitin çözünürlüğünün optimizasyonu çalışmasında Taguchi Metodu ile kolemanit cevherinin optimum çözünme şartları elde edilmiştir. Bu çalışmada karıştırma hızı 300 devir/dk, reaksiyon

sıcaklığı 50 C, tane boyutu -212+150 µm, katı/sıvı oranı 0,25 g/mL optimum şartları elde edilmiştir. Bu şartlarda çözeltiye geçen B_2O_3 %98,5 olarak elde edilmiştir.

Küçük (2013) bir çalışmasında kükürt dioksit ile doyurulmuş sularda flaş kalsine kolemanitin çözünürlüğünü incelemiş ve bu çalışmada çeşitli sıcaklarda kalsine edilmiş kolemanit cevherini SO_2 gazını kullanarak "Taguchi Metodu" kolemanitin çözünürlüğünün optimum şartlarını elde etmiştir. Buna göre optimum şartları flaş kalsinasyon sıcaklığı 500 °C, reaksiyon sıcaklığı 50 °C, tane boyutu -212+150 µm, katı/sıvı oranı 0,30 g/mL ve reaksiyon süresi 60 dk olarak elde etmiştir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1 Materyallerin Temini ve Hazırlanması

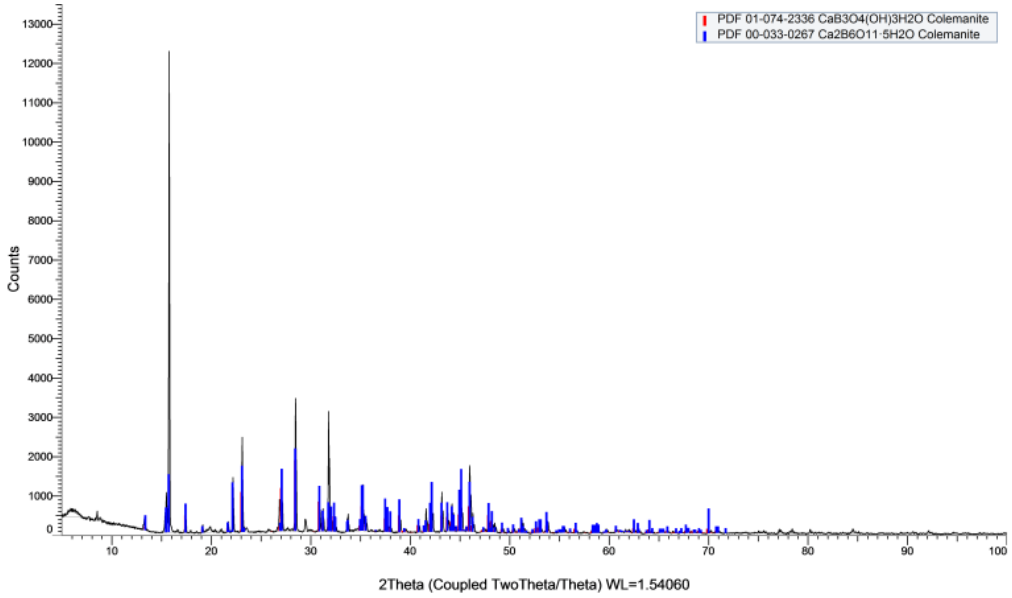
Bu çalışmada kullanılan kolemanit cevheri Emet bor yatakları Espey ocağından temin edilmiş olup -150µm tane büyüklüğündedir. Kolemanitin kimyasal yapısı $2CaO.3B_2O_3.5H_2O$ dur. Ayrıca kalsine kolemanitin kimyasal yapısının ise $2CaO.3B_2O_3$ şeklinde olduğu kabul edilmiştir. Bu örneklerin kimyasal analizleri Çizelge 3.1'de, kolemanit içerikleri Çizelge 3.2'de ve XRD analizi Şekil 3.1'de ve SEM görüntüsü Şekil 3.3'te verilmektedir. Ayrıca kullanılan kolemanit cevherinin tane boyut dağılımı Şekil 3.2'de verilmiştir. Tane boyutu analizinde 150µm tane boyutundan grafikte de görüldüğü gibi %2,4 kadar sapma görülmüştür. Çalışmalarda kullanılan tane boyutundan daha küçük boyutta çıkmasının nedeni kolemanit cevherinin kırılgan yapıya sahip olması ve analiz sırasında kırılmaların devam edilmesi söylenebilir.

Çizelge 3.1 Çalışmalarda kullanılan cevherler ve kimyasal analizleri

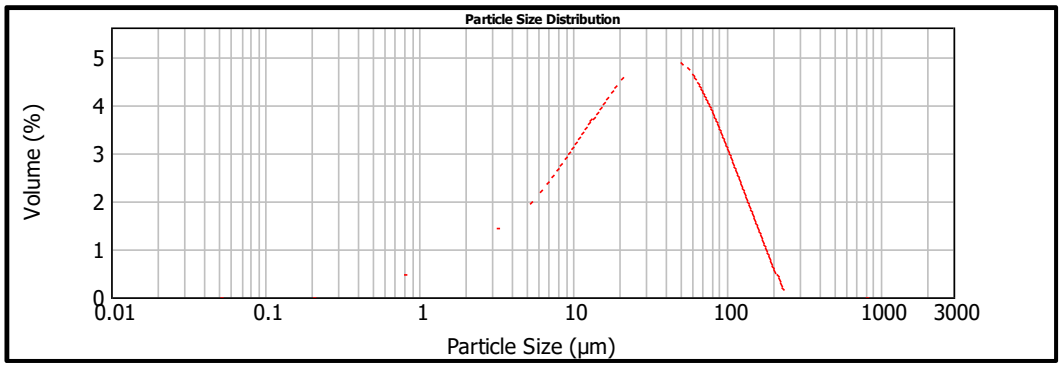
Örnek	B_2O_3 (%)	CaO (%)	H_2O (%)	MgO (%)	SiO_2 (%)	Al_2O_3 (%)	As_2O_3 (%)	Fe_2O_3 (%)	Nem (%)
Espey konsantre kolemanit	45,18	18,98	19,36	3,11	8,10	2,04	0,18	0,55	1,14
Kalsine kolemanit	58,29	24,30	-	3,98	10,36	2,61	0,20	0,70	0,43

Çizelge 3.2 Çalışmalarda kullanılan cevherlerin mineral bileşimleri

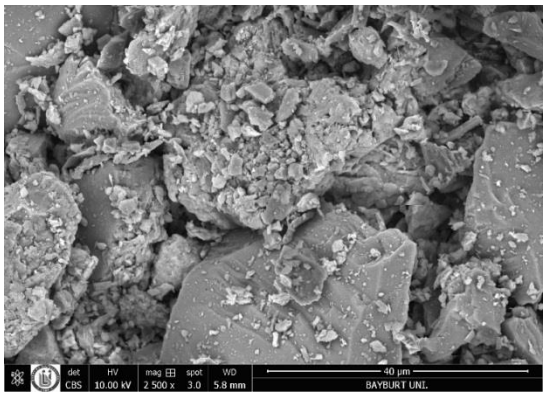
Cevher	**Bileşenler (%)**		
	Kolemanit	**Kalsine Kolemanit**	**Gang**
Espey konsantre kolemanit	88,64	-	11,36
Kalsine kolemanit ($2CaO.3B_2O_3$)	-	89,38	10,62



Şekil 3.1 Kolemanit cevherinin XRD analizi



Şekil 3.2 Kolemanit cevherinin tane boyutu dağılım grafiği



Şekil 3.3 Kolemanit cevherinin SEM görüntüsü

3.2 Yöntem

3.2.1 Kinetik çalışmalar için deneysel metot

Kinetik çalışmalarında Emet bor yatakları Espey ocağından temin edilen kolemanit cevheri kullanılmıştır. Kolemanit cevheri öğütülerek istenen tane boyutlarında fraksiyonlara ayrılmıştır. Kükürt dioksit gazı piyasadan temin edilmiştir. Bu çalışmada; reaksiyon sıcaklığı, tane boyutu, katı/sıvı oranı ve süre parametre olarak seçilmiştir. Sabit parametre olarak pH 3,5, karıştırma hızı 350 devir/dk, gaz debisi 250 mL/dk olarak alınmıştır. Literatürde karıştırma hızının etkili olmadığı görüldüğü için bu çalışmada parametre olarak kullanılmamış ve sabit tutulmuştur (Ekinci ve Arık 2007, Gür ve Alkan 2008, Bayca ve vd. 2013). Çalışmalarda ceketli cam bir reaktör kullanılmıştır. Reaktöre her bir denemede 500 mL su konulup üzerine belirlenen miktarda kolemanit cevheri ilave edilerek ve belirli bir karıştırma hızında karıştırılmıştır. Burada deney başlatıldıktan sonra SO_2 gazı geçirilerek belirlenen zamanlarda numuneler alınmış, çözeltiye geçen B_2O_3 miktarı analiz ile belirlenmiştir. Burada kinetik modellemeler heterojen reaksiyon modelleri dikkate alınarak yapılmıştır. Deneyde karışımı karıştırmak için takometreli mekanik karıştırıcı, reaksiyon sıcaklığını kontrol etmek için bir sabit sıcaklık sirkülatörü, deney boyunca çözeltinin pH'ını sürekli olarak izlemek için bir pH metre, reaksiyon kabına belirli bir debide SO_2 gazı verebilmek için bir elektronik flovmetre kullanılmıştır. Çalışmalarda kullanılan parametreler ve değerleri aşağıdaki Çizelge 3.3 verilmiştir. Ayrıca kinetik çalışmalarında kullanılacak olan kolemanit cevherinin tanecik boyutuna göre B_2O_3 yüzdesi Çizelge 3.4'te verilmiştir. Kinetik çalışmalarında her bir tane boyutu aralığının aritmetik ortalaması alınmıştır. Bu aritmetik ortalama ile kinetik model elde edilmiştir. Çalışmada tane boyutunun çözünürlüğüne etkisinin olmaması nedeniyle sabit parametre olarak seçilmiştir.

Çizelge 3.3 Kinetik çalışmalarda kullanılan parametreler ve değerleri

Parametreler	**Parametre değerleri**
Reaksiyon sıcaklığı, ^{o}C	40, 50 *, 60, 70
Süre, dk	5, 15, 30, 45, 60, 90
Tane boyutu, mm	(-0,177+0,149), (-0,25+0,177)*, (-0,35+0,25), (-0,59+0,35)
Katı/sıvı oranı, g/mL	(0,025), (0,05), (0,075)*, (0,1)

(* ile işaretli değerler diğer parametreler incelenirken sabit tutulmuştur.)

Çizelge 3.4 Kinetik çalışmalarda kullanılan kolemanit cevherinin tane boyutuna göre B_2O_3 yüzdesi

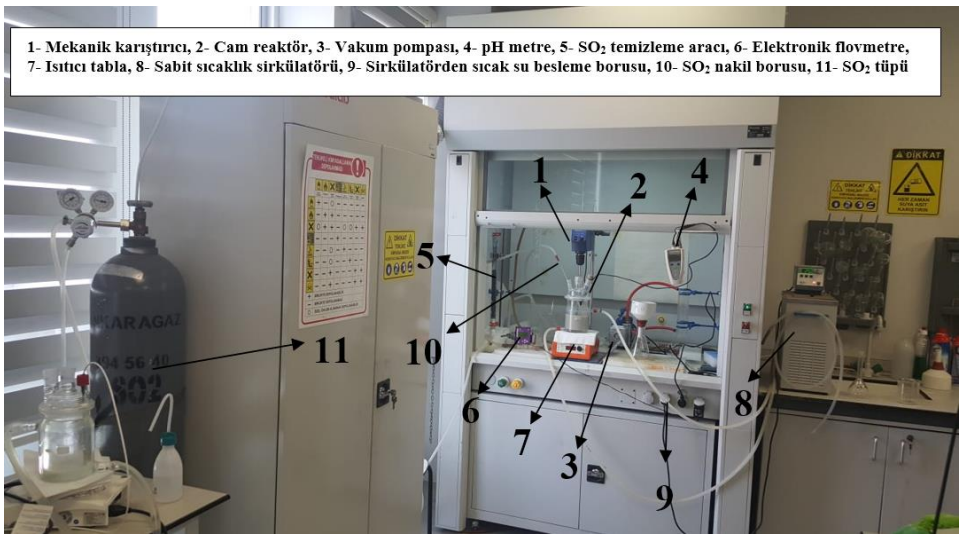
Tane boyutu, mm	**B_2O_2 (%)**
(-0,177+0,149)	39,12
(-0,25+0,177)	40,06
(-0,35+0,25)	41,58
(-0,59+0,35)	39,85

3.2.2 Optimizasyon çalışmalar için deneysel metot

Çalışmalarda cevheri çözmek ve borik asiti elde etmek için sulu ortamda SO_2 gazı kullanılmıştır. Bunun için 1 litrelik ceketli bir cam reaktöre 500 mL su konulmuş, istenilen sıcaklığa getirildikten sonra istenilen miktarda cevher eklenmiş ve belirli bir karıştırma hızı ile karıştırılıp, süspansiyon içinden belirli bir debide SO_2 gazı geçirilerek cevherin çözünmesi sağlanmıştır. Bu sırada süspansiyon bir pH metre ile sürekli takip edilerek pH kaydedilmiştir. Süspansiyonun pH'sı istenilen pH'ya gelince SO_2 gazı kesilmiş, karıştırmaya devam edilmiştir. Bu noktadan itibaren reaksiyon sıcaklığı 85^{o}C ye yükseltilmiştir. pH'nın yükseldiği durumlarda, SO_2 gazı gönderilerek pH sabit tutulmuştur. Reaksiyon sıcaklığı bir sabit sıcaklık sirkülatörü, karıştırma hızı bir takometreli mekanik karıştırıcı, gaz debisi bir elektronik flovmetre ile kontrol edilmiştir. Deney sistemi Şekil 3.3'te verilmektedir.

Deneysel çalışmalar ön denemeler ve optimizasyon denemeleri şeklinde iki bölümde gerçekleştirilmiştir. Önceki çalışmalarda karıştırma hızının etkili olmadığı belirlendiği için bu çalışmada parametre olarak kullanılmamış ve 228 devir/dk da sabit tutulmuştur (Ekinci ve Arık 2007, Gür ve Alkan 2008, Bayca ve vd. 2013). Ayrıca katı/sıvı oranı çözeltide 120 g kolemanit/500 mL su olarak alınmıştır. Gaz debisi gaz kaçaklarını önlemek amacıyla düşük debide 225 mL/dk ve tane boyutu -150µm olarak alınmıştır.

Her bir deneme sonunda reaksiyon karışımı süzülmüştür. Elde edilen katı atık yaş olarak tartılıp, süzüntünün (ana çözelti) kristallenme olmadan hacmi ve kütlesi ölçülmüş, yoğunluğu hesaplanmıştır. Daha sonra, ana çözelti 30-35^{o}C'ye soğutularak borik asit kristallendirilmiş ve süzülerek ayrılmıştır. Bu aşamada elde edilen borik asit ıslak olarak tartılmış, borik asidi alınmış çözeltinin (zayıf çözelti) ise hacim ve kütlesinden yoğunluğu hesaplanmıştır.



Şekil 3.4 Deneylerin gerçekleştirildiği sistem

Gerek süzme sonunda elde edilen katı atık, gerek kristallendirme ile elde edilen borik asit ve gerekse prosesin değişik aşamalarında elde edilen çözeltiler kimyasal ve fiziksel analizlere tabi tutulmuştur.

Yapılan analizler şu şekilde özetlenebilir:

1. Katı atık analizleri: Suda çözünen B_2O_3, asitte çözünen B_2O_3, CaO, MgO, SO_4^{2-} ve SO_3^{2-}
2. Kristalize borik asit analizleri: Suda çözünen B_2O_3, CaO, MgO, SO_4^{2-} ve SO_3^{2-}
3. Çözeltilerde yapılan analizler: B_2O_3, CaO, MgO, SO_4^{2-} ve SO_3^{2-}

Optimizasyon çalışmalarında Taguchi deney tasarımı kullanılarak denemeler gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmalarda reaksiyon sıcaklığı, pH ve reaksiyon süresi parametre olarak kullanılmıştır. Her bir parametre için üç seviye belirlenmiştir. Parametreler ve seviyeleri Çizelge 4.2'de verilmektedir.

3.2.2.1 Analizler

B_2O_3 analizi: Katılarda ve sıvı çözeltilerde B_2O_3 analizi volumetrik metotla yapılmıştır. Katı örnekten alınan belirli bir miktar, suda veya asitte çözüldükten sonra karışım süzülmüş ve yıkanmıştır. Süzüntüler ve yıkama suları birleştirilmiş ve 100 mL'ye tamamlanmıştır. Çözeltilerde ise alınan 10 mL'lik örnekler 100 mL'ye tamamlanmıştır. Bu şekilde hazırlanan numune çözeltisinden alınan 10 mL'lik kısımlar 100 mL olacak şekilde su ile tamamlanmıştır. Bu çözelti üzerine 3 damla metil red indikatörü eklenip rengi soğan kabuğu rengine ulaşıncaya kadar NaOH ya da HCl çözeltisi eklenmiştir. İstenilen renge ulaştıktan sonra 11 damla fenolftalein 3 spatül Mannitol eklenip NaOH ile titrasyon işlemi yapılmıştır. Dönüm noktasında vardığında titrasyon sonlandırılıp harcanan NaOH miktarı aşağıdaki formülden hesaplanarak B_2O_3 miktarı bulunmuştur. 1mL 0,1 N NaOH çözeltisi 35 mg B_2O_3'e eşdeğer alınarak hesaplama yapılmıştır. Buradaki B_2O_3 analizleri kinetik çalışmalarında da yapılmıştır.

$$\text{Dönüşüm oranı (X)} = \frac{\text{Fx V x M x } 35\text{x}10^{-3}}{\text{Numunedeki toplam } B_2O_3 \text{ (g)}} \qquad (3.1)$$

Burada; F: seyreltme faktörü, V: titrasyonda sarfedilen NaOH hacmi (mL), M: titrasyonda kullanılan NaOH molaritesi (mol/L)'dir.

Çözeltide sülfat analizi: analiz yapılacak çözeltiden 10 mL numune alınmıştır. Bu numune üzerine 50 mL su ve 5 mL derişik HCl ilavesiyle SO_2 kokusu gelmeyinceye kadar kaynatılmış ve soğutularak hacmi su ile 100 mL tamamlanmıştır. Bu çözeltide bulunan sülfat miktarı (m_1) türbidimetrik olarak belirlenmiştir.

Çözeltide sülfit analizi: analiz yapılacak çözeltiden 10 mL numunenin üzerine 50 mL su ve 1 mL H_2O_2 ilave edilerek ısıtılmıştır. Bu çözeltideki bütün sülfit sülfata dönüştükten sonra çözelti soğutularak 100 mL'ye tamamlanmıştır. Bu çözeltide türbidimetrik olarak sülfat tayini yapılmıştır (m_2). Burada bulunan değerden "çözeltide sülfat tayini" metodunda bulunan sülfat miktarı çıkarılarak çözeltideki sülfitin sülfat cinsinden değeri aşağıdaki formül yardımıyla hesaplanmıştır.

$$\text{Sülfit miktarı (A)} = \frac{(m_2 - m_1)x80}{96} \qquad (3.2)$$

Buradan da çözeltideki sülfit yüzdesi hesaplanmıştır:

$$\%\ \text{Sülfit} = \left(\frac{A}{B}\right) x100 \qquad (3.3)$$

Burada B, 10 mL çözeltinin gram olarak kütlesidir. A, m_1 ve m_2 kütleleri gram cinsindendir.

Katı atıkta sülfat analizi: Bu analiz için 1-1,5 g katı numune alınmış üzerine 4-5 mL derişik HCl ilave edilerek SO_2 kokusu kalmayıncaya kadar kaynatılmış ve süzülmüştür. Elde edilen bu süzüntüde türbidimetrik olarak sülfat tayini yapılmıştır.

Katı atıkta sülfit analizi: burada sülfat analizi gibi belirli miktar katı örnek alınarak üzerine sırasıyla 100 mL su ve 3-4 mL derişik H_2O_2 ilave edilmiştir. Reaksiyon tamamlanınca 10 mL derişik HCl ilavesiyle kaynatılmış ve süzülmüştür. Elde edilen süzüntüde türbidimetrik olarak sülfat tayini yapılmıştır (n). Bu işlem sonrasında aşağıdaki formül kullanılarak katıdaki sülfit miktarı bulunmuştur.

$$\text{Sülfit miktarı (C)} = \frac{nx80}{96} \qquad (3.4)$$

Buradan da katıdaki sülfit yüzdesi şu şekilde hesaplanmıştır:

$$\% \text{ Sülfit} = \left(\frac{\text{C}}{\text{D}}\right) x100 \qquad (3.5)$$

Burada D, katı örneğin ağırlığıdır. C ve D kütleleri gram cinsindendir.

CaO, As_2O_3, Fe_2O_3 ve MgO analizleri: Bu analizler Atomik absorpsiyon spektrometre (AAS) cihazı ile yapılmıştır. Atomik absorpsiyon spektrometre cihazı ile yapılan analizin temel mantığı koloidal parçacıklar içeren bulanık bir çözeltinin ışığı saçma özelliğinden yararlanarak derişiminin bulunmasıdır. Çözeltinin bulanıklığı ile bu bulanıklığı meydana getiren maddenin derişimi arasında bir orantı vardır. Bu orantı ilişkisi kalibrasyon eğrilerinin hazırlanması ile belirlenir. Bu yöntem ile 1-200 mg/L arası derişimler ölçülebilir. Kalibrasyon eğrisinin hazırlanması için, 1 kör çözelti ve 5 tane standarda gerek vardır. Kör ve standartların hazırlanması sırasında 50 mL'lik balon jojeler kullanılır. Daha sonra örnekler 50 mL erlene aktarılır. 100 ppm'lik stok çözeltiden 5-40 ppm arasında standartlar hazırlanır. Bu standartların absorbans değerleri ölçülerek kalibrasyon eğrisi oluşturulur. Daha sonra bilinmeyen numunelerin derişimi bu eğri yardımıyla hesaplanır.

4. BULGULAR

4.1 Espey Kolemanitiyle Kinetik Çalışmalar

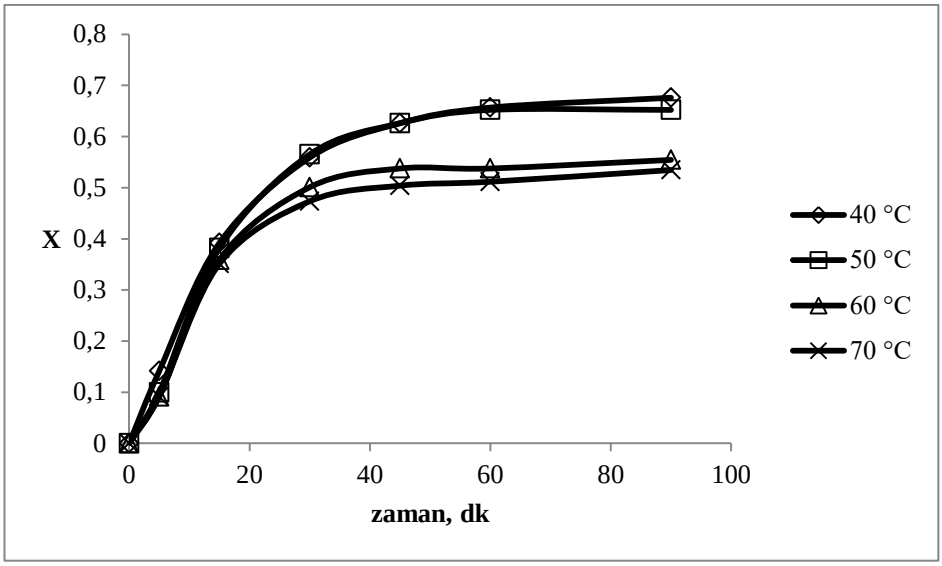
Kinetik çalışmaları ile ilgili olarak parametrelerin kullanılmasıyla elde edilen B_2O_3 analizlerinin sonucunda hesaplanan dönüşüm oranları Çizelge 4.1 ve Çizelge 4.2'de verilmiştir. Bu dönüşüm oranlarının reaksiyon sıcaklığına, tanecik boyutuna ve katı/sıvı oranlarına karşılık olan grafikleri Şekil 4.1, Şekil 4.2 ve Şekil 4.3'de verilmiştir.

Çizelge 4.1 Kinetik çalışmalarında kullanılan parametreler ve dönüşüm oranları

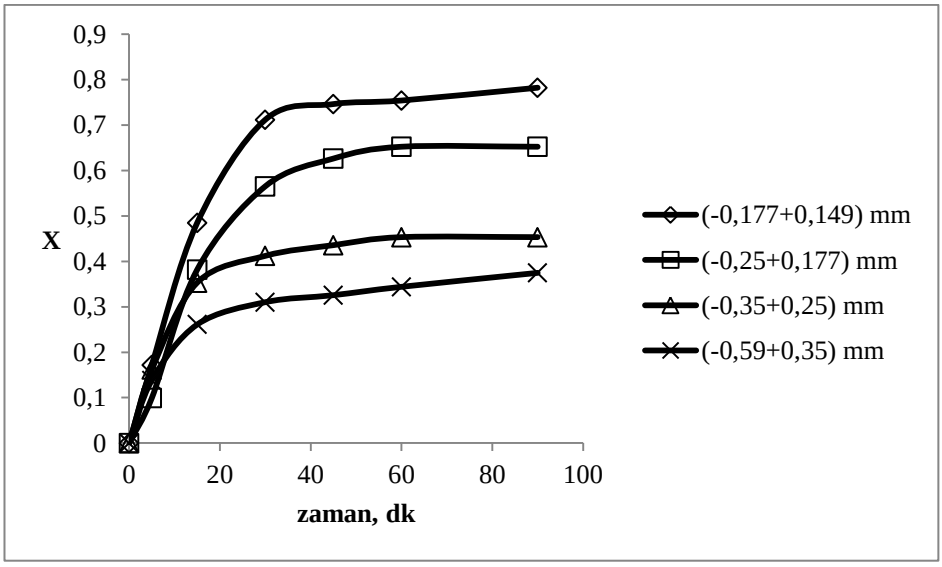
DENEY NO	ZAMAN (dk)	DÖNÜŞÜM ORANI (X)	KATI/SIVI ORANI (g/mL)	TANE BOYUTU (mm)	REAKSİYON SICAKLIĞI (K)
1	5	0,14	0,075	0,21	313
2	15	0,39	0,075	0,21	313
3	30	0,56	0,075	0,21	313
4	45	0,63	0,075	0,21	313
5	60	0,66	0,075	0,21	313
6	90	0,68	0,075	0,21	313
7	5	0,10	0,075	0,21	323
8	15	0,38	0,075	0,21	323
9	30	0,57	0,075	0,21	323
10	45	0,63	0,075	0,21	323
11	60	0,65	0,075	0,21	323
12	90	0,65	0,075	0,21	323
13	5	0,09	0,075	0,21	333
14	15	0,36	0,075	0,21	333
15	30	0,50	0,075	0,21	333
16	45	0,54	0,075	0,21	333
17	60	0,54	0,075	0,21	333
18	90	0,55	0,075	0,21	333
19	5	0,09	0,075	0,21	343
20	15	0,35	0,075	0,21	343
21	30	0,47	0,075	0,21	343
22	45	0,50	0,075	0,21	343
23	60	0,51	0,075	0,21	343
24	90	0,53	0,075	0,21	343
25	5	0,36	0,025	0,21	323
26	15	0,55	0,025	0,21	323
27	30	0,71	0,025	0,21	323
28	45	0,77	0,025	0,21	323
29	60	0,80	0,025	0,21	323

Çizelge 4.2 Kinetik çalışmalarında kullanılan parametreler ve dönüşüm oranları

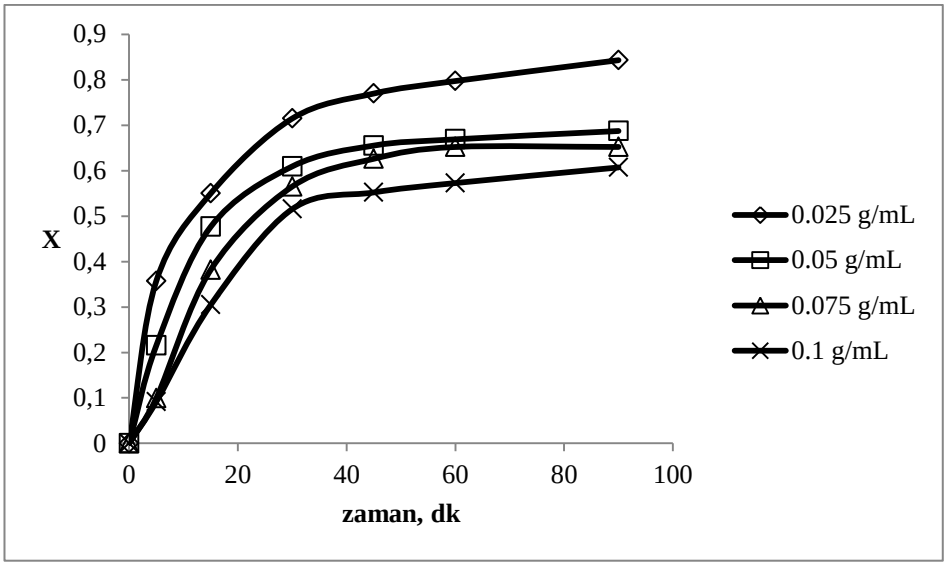
DENEY NO	ZAMAN (dk)	DÖNÜŞÜM ORANI (X)	KATI/SIVI ORANI (g/mL)	TANE BOYUTU (mm)	REAKSİYON SICAKLIĞI (K)
30	90	0,84	0,025	0,21	323
31	5	0,22	0,05	0,21	323
32	15	0,48	0,05	0,21	323
33	30	0,61	0,05	0,21	323
34	45	0,66	0,05	0,21	323
35	60	0,67	0,05	0,21	323
36	90	0,69	0,05	0,21	323
37	5	0,09	0,1	0,21	323
38	15	0,30	0,1	0,21	323
39	30	0,52	0,1	0,21	323
40	45	0,55	0,1	0,21	323
41	60	0,57	0,1	0,21	323
42	90	0,61	0,1	0,21	323
43	5	0,14	0,075	0,47	323
44	15	0,26	0,075	0,47	323
45	30	0,31	0,075	0,47	323
46	45	0,33	0,075	0,47	323
47	60	0,34	0,075	0,47	323
48	90	0,37	0,075	0,47	323
49	5	0,16	0,075	0,31	323
50	15	0,35	0,075	0,31	323
51	30	0,41	0,075	0,31	323
52	45	0,44	0,075	0,31	323
53	60	0,45	0,075	0,31	323
54	90	0,45	0,075	0,31	323
55	5	0,17	0,075	0,165	323
56	15	0,48	0,075	0,165	323
57	30	0,71	0,075	0,165	323
58	45	0,75	0,075	0,165	323
59	60	0,75	0,075	0,165	323
60	90	0,78	0,075	0,165	323



Şekil 4.1 Reaksiyon sıcaklığına bağlı olarak dönüşüm zaman grafiği



Şekil 4.2 Tanecik boyutuna bağlı olarak dönüşüm zaman grafiği



Şekil 4.3 Katı/Sıvı oranına bağlı olarak dönüşüm zaman grafiği

4.2 Optimizasyon çalışmaları için ön denemeler

Bu denemeler kolemanit örneklerinin sulu çözeltilerindeki çözünme davranışlarını izlemek için yapılmıştır. Bu denemeler için karıştırma hızı, reaksiyon sıcaklığı, karıştırma süresi ve katı/sıvı oranı deneysel parametreler olarak seçilmiştir. Denemelerde konsantre Espey kolemaniti kullanılmıştır. Karıştırma hızı 228 devir/dk, gaz debisi SO_2 gazının çözeltide tamamen reaksiyona girebileceği düşük seviye olan 225 mL/dk ve reaksiyon sıcaklığı 70 °C olarak seçilmiştir.

Bu denemelere ait çözünme sonuçları Çizelge 4.3'te görülmektedir. %41,44 B_2O_3 içeren Espey kolemanitinin 120 gramı için kullanılması gereken teorik SO_2 miktarı 30,3 g ve bunun 25 °C ve 1 atmosferdeki hacmi 11580 mL'dir. Burada katı/sıvı oranı 120 g cevher/500 mL su olarak seçilmiştir. Denemelerde bu miktarın üzerindeki hacimde gaz tüketildiği görünmektedir. Bu durum, bir miktar SO_2'nin reaksiyona girmeden ortamdan kaçmasından ileri gelebileceği gibi gang içindeki bir miktar karbonatın çözünmesinden de ileri gelmiş olabilir.

Çizelge 4.3 Ön denemeler ve sonuçları

Deneme No	Süre (dk)	pH	SO_2Tüketim (mL)	Çözünme (%)
1	150	3,5	13150	99,9
2	180	4,0	12927	99,0
3	136	3,5	15000	99,8
4	129	3,0	14282	98,4
5	135	3,75	13655	98,6
6	134	3,25	13800	98,4

4.3 Optimizasyon Parametreleri ve Deney Planı

Çizelge 4.3'teki çözünme değerleri göz önüne alınarak seçilen parametreler reaksiyon sıcaklığı (^oC), pH ve reaksiyon süresi (dk) olup bu parametrelerin değerleri Çizelge 4.4'te, bu parametrelerin etkilerinin incelenmesi için yapılan $L_9(3^4)$ deneysel plan ise Çizelge 4.5'te verilmektedir.

Çizelge 4.4 Çalışmalarda kullanılan parametreler ve değerleri

Parametreler		Parametre değerleri		
		1	2	3
A	Reaksiyon sıcaklığı (^oC)	70	80	85
B	pH	3,5	4,0	4,5
C	Süre (dk)	90	120	150

Çizelge 4.5 $L_9(3^4)$ deneysel plan

Deney No	Parametre seviyeleri			
	A	B	C	
1	1	1	1	1
2	1	2	2	2
3	1	3	3	3
4	2	1	2	3
5	2	2	3	1
6	2	3	1	2
7	3	1	3	2
8	3	2	1	3
9	3	3	2	1

4.4 Konsantre Espey Örnekleriyle Yapılan Çalışmalar

4.4.1 Optimizasyon denemeleri

Taguchi yöntemi kullanılarak gerçekleştirilen optimizasyon denemeleri, -150 μm boyutundaki konsantre Espey örnekleri ile Çizelge 4.4'deki parametre değerleri kullanılarak Çizelge 4.5'teki deney planına uygun şekilde yapılmıştır. Optimizasyon deneme sonuçları Çizelge 4.6'da verilmektedir.

Bir bilgisayar yardımıyla Çizelge 4.6'daki çözünürlük verileri kullanılarak etkin parametreleri ve bunların çözünme prosesi üzerindeki etkinliklerini bulmak için varyans analizi (ANOVA) yapılmıştır. Çözeltiye geçen B_2O_3 miktarı için ANOVA analizi sonuçları Çizelge 4.7'de verilmiştir. Çözeltiye geçen B_2O_3 miktarı için en büyük en iyi performans kriteri üzerinde parametrelerin etkisi Şekil 4.4'te verilmiştir.

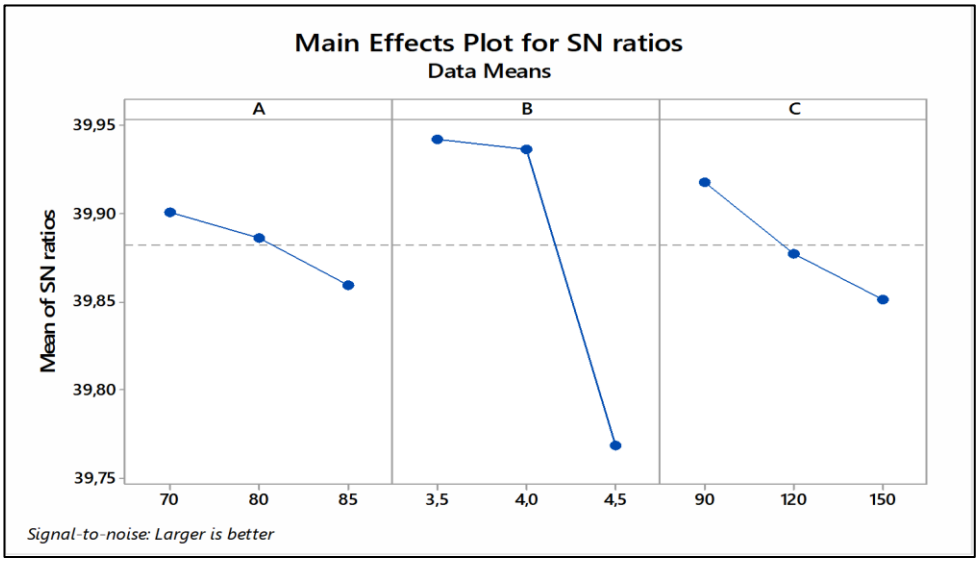
Optimizasyon çalışması sonuçlarına göre çalışılan şartlarda en etkili parametrenin pH olduğu tespit edilmiştir. Reaksiyon süresi ve sıcaklığının etkisinin ihmal edilecek düzeyde olduğu görülmüştür. Çizelge 4.6 incelendiğinde 1, 2, 4, ve 8 nolu denemelerde %99'un üzerinde bir çözünme sağlandığı gözlemlenmiştir. Bu denemelerde çözünme süresi 90 dk ile 120 dk arasında değişmektedir. Reaksiyon süresinin çalışılan şartlarda önemli bir etkiye sahip olmadığı düşünülmüştür. Bu durum reaksiyonun çok hızlı olması ile açıklanabilir. Bundan dolayı çözünme için gerekli çalışma süresini tespit etmek için denemeler yapılmıştır. Bu amaçla 4,0 pH ve 120 dk süreli deneme baz alınarak 60 ve 45 dk süreli denemeler yapılmıştır. Sonuçlar Çizelge 4.8'de verilmektedir. Çizelge 4.8'de görüldüğü gibi 120, 90 ve 60 dk süreli denemelerin çözünme sonuçları karşılaştırıldığında en uygun çözünme süresinin 60 dk olduğu görülmektedir. Bu süre %99'luk bir çözünme için yeterli olmaktadır.

Çizelge 4.6 Espey konsantre kolemanitiyle yapılan optimizasyon sonuçları

Deneme No	Reaksiyon sıcaklığı (°C)	Süre (dk)	pH	Çözünme (%)
1	70	90	3,5	99,9
2	70	120	4,0	99,1
3	70	150	4,5	97,6
4	80	120	3,5	99,7
5	80	150	4,0	98,9
6	80	90	4,5	97,5
7	85	150	3,5	98,4
8	85	90	4,0	99,8
9	85	120	4,5	97,0

Çizelge 4.7 Espey konsantre kolemaniti için varyans analizi

Analysis of Variance (deney1) Mean (ORTALAMA) = 98,656 Sigma, (STANDART SAPMA) = 1,088						
	SS (KARELERİN TOPLAMI)	**Df (SERBESTLİK DERECESİ)**	**MS (KARELERİN ORTALAMASI)**	**F**	**P**	**DURUM**
{1}A(Reaksiyon sıcaklığı)	0.3356	2	0.1678	0.45	0.691	ETKİN DEĞİL
{2}B(pH)	0.4822	2	3.7411	9.99	0.091	ETKİN
{3}C(Süre)	0.8956	2	0.4478	1.20	0.455	ETKİN DEĞİL
Hata	0.7489	2	0.3744			
Toplam	9.4622	8				



Şekil 4.4 Espey konsantre kolemanitiyle yapılan çalışmalarda çözünen kolemanit için daha büyük daha iyi performans kriteri üzerine parametrelerin etkinliği

Çizelge 4.8 Espey konsantre kolemanitinin çözünmesi üzerinde sürenin etkisi

Deneme No	Reaksiyon sıcaklığı (°C)	Süre (dk)	Çözünme (%)
14	70	120	99,1
20	85	90	99,8
22	70	60	98,9
23	70	45	98,3

4.4.1.1 Birinci döngü denemeleri

Çizelge 4.8 incelendiğinde %98'lik çözünmenin 45 dk süreli denemelerde elde edildiği görülmektedir. Kalan ~ %2'lik çözünmemiş kısmın ikinci bir yıkama/liç işlemiyle çözeltiye alınabileceği düşüncesiyle, bu süre kullanılarak dört döngülü birinci döngü denemeleri planlanmıştır. Bu döngü denemelerinin birincisi 115 g Espey kolemaniti/500 mL su kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Sonraki denemelerde 65-70 g kolemanit/500 mL zayıf çözelti+su kullanılarak 280 mL/dk gaz debisinde, 228 devir/dk karıştırma hızında, -150µm tane boyutunda, pH 4,0'te ve 70 °C reaksiyon sıcaklığında (pH 4,0 olunca reaksiyon sıcaklığı 85 °C'ye çıkarıldı) çalışılmıştır. Birinci döngü denemelerinin sonuçları Çizelge 4.9'da verilmektedir. Çizelge 4.9 incelendiğinde 45'dklık bir sürenin çalışılan şartlarda yaklaşık %98 civarında bir çözünme verdiği gözlemlenmektedir.

Çizelge 4.9 Espey konsantre kolemanitiyle yapılan birinci döngü denemeleri

Döngü Deneme No	Katı/Sıvı oranı (g /mL)	Teorik SO_2 Tüketim (mL)	SO_2 Tüketim (mL)	Çözünme (%)
1	115/500	10590	10824	97,8
2	65/500	6240	6380	98,2
3	70/500	6240	7043	98,0
4	70/500	6240	7056	98,0

Çizelge 4.9'da kullanılan cevher için gerekli teorik SO_2 miktarları da 25 °C sıcaklık ve 1 atmosfer basınçta verilmektedir. Bu değerlerin tüketilen miktarlara yakın olduğu görünmektedir. SO_2'nin bir kısmının cevherdeki karbonat minerallerini çözdüğü ya da reaksiyona girmeden ortamı terk ettiğinden dolayı çözünme %98 civarında kaldığı düşünülmektedir. Bu döngü denemelerinde elde edilen katı atık, borik asit, ana çözelti ve zayıf çözeltilerin analizleri ise Çizelge 4.10'da ve B_2O_3 balansı ise Çizelge 4.11'de verilmektedir.

Çizelge 4.9'un incelenmesinden MgO'in B_2O_3'siz temele göre birinci döngü denemelerinin birincisinde yaklaşık olarak %2,15, ikincisinde %2,09, üçüncüsünde %2,11 ve dördüncüsünde %2,43 oranlarında katı atıkta kaldığı görülmektedir. Döngü sayısı arttıkça ana çözelti ve zayıf çözeltide MgO'te artışın az oranda olduğu ve borik asitte ise bu artışın daha fazla olduğu görülmektedir. As için ana çözelti ve zayıf çözeltide seviye 10 ppb ve borik asitte ise 20 ppb seviyesinde olduğu söylenebilir. Döngü sayısının artması pek fazla bir değişime yol açmamaktadır. CaO seviyesinde de belirgin bir değişiklik görülmemiştir. Sülfat seviyesi ise katı atıkta ve borik asitte belirgin bir değişme göstermemesine rağmen ana çözeltide ve zayıf çözeltide artma eğilimi göstermektedir.

İki nolu denemede borik asit için 860 ppm CaO, 577 ppm sülfat ve 1804 ppm sülfit değerleri elde edilmiştir. Bu denemede karşılaşılan yüksek CaO, sülfat ve sülfit değerlerinin, ana çözeltinin katı atıktan süzülerek ayrılması esnasında az miktar kolloidal boyuttaki kolemanit ve kalsiyum sülfitin ana çözeltiye karışmasından ileri gelebileceği düşünülmüştür.

Çizelge 4.11'de teorik olarak, her bir döngü denemesi için A ve B sütunlarındaki değerler toplamının C ve E sütunlarındaki değerler toplamına veya D ve F sütunlarındaki değerler toplamına eşit olması gerekir. Burada görülebilecek farklılıkların çözelti ve katı atık kayıplarından ileri geldiği düşünülmüştür. Yine bu çizelgede verim 10. Sütunda (D+F+G)/(A+B) şeklinde tanımlanmıştır. Aslında verimin cevherin çözünme yüzdesine eşit olması gerekir. Ancak çeşitli şekillerde oluşan madde kayıpları nedeniyle daha düşük bir verim değeriyle karşılaşılmıştır. Bu tanımlara göre verim değerleri %92,2-94,0 arasında değişmiştir.

Çizelge 4.10 Espey konsantre kolemanitiyle yapılan birinci döngü denemeleri elde edilen katı atık, borik asit ve çözeltilerin analizi

Döngü Deneme No	Yıkanma Durumu	Bileşenler (%)					
		B_2O_3	As_2O_3***	CaO*	MgO	SO_4^{2-}	SO_3^{2-}
1	Katı Atık	5,28/6,55**			2,43	3,06	31,82
	Ana çözelti	8,83	9	73	61*	189*	-
	Zayıf Çözelti	4,61	10	75	59*	200*	-
	Borik asit	56,09	21	15	140*	264*	201*
2	Katı Atık	10,07/10,95**			2,11	2,68	30,92
	Ana çözelti	9,25	11	68	62*	270*	-
	Zayıf Çözelti	4,68	12	58	67*	278*	-
	Borik asit	56,62	21	860	175*	577*	1804*
3	Katı Atık	10,05/11,03**			2,09	2,44	30,42
	Ana çözelti	9,29	12	63	73*	232*	-
	Zayıf Çözelti	4,76	13	63	78*	270*	-
	Borik asit	55,99	18	Yok	176*	252*	152*
4	Katı Atık	8,83/9,79**			2,15	2,90	30,02
	Ana çözelti	9,01	12	55	73*	293*	-
	Zayıf Çözelti	4,61	13	52	81*	359*	-
	Borik asit	55,29	19	12	189*	244*	143*

*: ppm, **: Birinci değer suda çözünen B_2O_3, ikinci değer asitte çözünen B_2O_3, ***: ppb

Çizelge 4.11 Espey konsantre kolemanitiyle yapılan birinci döngü denemelerinde B_2O_3 balansı

Döngü Deneme No	Çeşitli bileşenlerdeki B_2O_3 miktarları (g)							Verim (%) $\left(\frac{D+F+G}{A+B}\right)$
	Kolemanit (A)	Önceki döngü zayıf çözelti (B)	Katı atık (C)	Borik Asit (D)	Ana çözelti (E)	Zayıf çözelti (F)	Katı atık yıkama çözelti (G) *	
1	47,66	-	5,60	21,28	41,84	19,77	3,59	93,7
2	26,94	18,90	5,56	19,46	38,48	17,15	4,44	92.2
3	29,01	15,74	6,47	19,43	38,27	17,43	4,71	92,9
4	29,01	14,80	5,61	19,80	38,20	17,34	4,05	94,0

*: Katı atıktaki suda çözünen B_2O_3 ün %80 inin yıkama ile alındığı kabul edilmiştir.

4.4.1.2 İkinci döngü denemeleri

Birinci döngü denemelerindeki değerlendirmeler göz önüne alınarak, döngünün birinci denemesinde 115 g kolemanit/500 mL su, sonraki denemelerde 70-80 g cevher/500 mL zayıf çözelti+su kullanılarak 350 mL/dk debide ve 228 devir/dk karıştırma hızında ikinci döngü denemeleri yapılmıştır. Bu denemelerde reaksiyon sıcaklığının çok da etkili olmadığı düşünülerek başlangıç reaksiyon sıcaklığı 50 °C alınmış, 4,0 pH'ya ulaşıldıktan sonra reaksiyon sıcaklığı 85 °C'ye çıkarılmıştır. İlk deneme 60 dk ve diğer denemeler 45 dk olarak planlanmıştır. Çözünme sonuçları Çizelge 4.12'de, yıkanmış ve

yıkanmamış borik asitlerin analizleri Çizelge 4.13'te verilmiştir. Elde edilen katı atık, ana çözelti, zayıf çözelti ve borik asitlerin yıkama çözeltisi analiz sonuçları Çizelge 4.14'te ve B_2O_3 balansı Çizelge 4.15'te verilmektedir.

Çizelge 4.12 Espey konsantre kolemanitiyle yapılan ikinci döngü denemeleri

Döngü Deneme No	**Katı/sıvı oranı (g/mL)**	**Süre (dk)**	**Çözünme (%)**	**Borik Asit (g)**
1	115/500	60	98,6	39,32
2	70/500	45	97,5	39,01
3	70/500	45	98,3	37,18
4	80/500	45	99,0	40,98

Çizelge 4.12 incelendiğinde çözünmenin %97,5 ile %99 arasında değiştiği görülmektedir. Çizelge 4.13'de çeşitli denemelerde elde edilen yıkanmış ve yıkanmamış borik asit analizleri incelendiğinde arseniğin yıkamayla önemli oranda giderildiği, kalsiyum, magnezyum, sülfat ve sülfit kirliliklerinin yıkanmamış borik asitlerde yüksek olduğu ve yıkamayla da yeteri kadar giderilemediği görülmektedir.

Çizelge 4.13 İkinci döngü denemelerinde elde edilen borik asitlerin safsızlık seviyeleri

Döngü Deneme No	**Yıkanma Durumu**	**Bileşenler(%)**					
		B_2O_3	**As_2O_3****	**CaO**	**MgO***	**SO_4^{2-}**	**SO_3^{2-}**
1	Yıkanmamış	56,22	14,89	0,10	370	0,03	<0,01
	Yıkanmış	56,19	2,12	0,08	290	<0,01	<0,01
2	Yıkanmamış	55,50	23,27	0,63	393	0,07	0,33
	Yıkanmış	55,98	5,83	0,24	274	0,06	0,19
3	Yıkanmamış	56,12	16,39	0,09	457	0,03	<0,01
	Yıkanmış	56,32	1,36	0,09	364	<0,01	<0,01
4	Yıkanmamış	56,02	5,71	0,14	588	0,03	0,07
	Yıkanmış	56,14	2,06	0,08	335	143*	-

*: ppm, **: ppb

Çizelge 4.14 incelendiğinde ana çözeltide zayıf çözeltide As ve MgO konsantrasyonlarının döngü sayısının artmasıyla az miktar artma eğilimi gösterdiği, CaO ve sülfit konsantrasyonlarında döngü sayısının artmasıyla belirgin bir değişim olmadığı, ancak sülfatın hem katı atık ve hem de çözeltilerde bir artış gösterdiği

anlaşılmaktadır. Çizelge 4.15'ün incelenmesinden veriminin %93,7- 97,7 arasında değiştiği görülmektedir.

Çizelge 4.14 Espey konsantre kolemanitiyle yapılan ikinci döngü denemelerinde elde edilen katı atık ve çözeltilerin analizi

Döngü Deneme No	**Yıkanma Durumu**	**Bileşenler(%)**					
		B_2O_3	**As_2O_3*** **	**CaO***	**MgO***	**SO_4^{2-}**	**SO_3^{2-}**
1	Katı Atık	3,82/4,52**				1,65	43,0
	Ana çözelti	9,27	5	119	72	180*	-
	Zayıf Çözelti	4,57	5	152	80	141*	-
	Borik Asit Yıkama Çözeltisi	3,33	0,5	24	7	100	-
2	Katı Atık	11,78/12,95**				1,67	28,0
	Ana çözelti	9,27	7	107	105	210*	-
	Zayıf Çözelti	4,85	8	60	108	112*	-
	Borik Asit Yıkama Çözeltisi	2,95	0,4	43	4	38*	-
3	Katı Atık	9,41/10,31**				2,07	25,0
	Ana çözelti	8,82	7	87	103	167*	-
	Zayıf Çözelti	4,77	8	99	109	158*	-
	Borik Asit Yıkama Çözeltisi	2,99	0,6	22	9	5*	-
4	Katı Atık	10,05/10,49**				2,96	27,0
	Ana çözelti	9,17	8	120	112	143*	-
	Zayıf Çözelti	4,90	10	140	119	206*	-
	Borik Asit Yıkama Çözeltisi	3,10	0,7	33	8	20*	-

*: ppm, **: Birinci değer suda çözünen B_2O_3, ikinci değer asitte çözünen B_2O_3, ***: ppb

Çizelge 4.15 İkinci döngü denemelerinde B_2O_3 balansı

Döngü Deneme No	**Çeşitli bileşenlerdeki B_2O_3 miktarları (g)**							**Verim (%)** $\left(\frac{D+F+G}{A+B}\right)$
	Kolemanit (A)	**Önceki döngü zayıf çözelti (B)**	**Katı atık (C)**	**Borik Asit (D)**	**Ana çözelti (E)**	**Zayıf çözelti (F)**	**Katı atık yıkama çözelti (G)***	
1	47,66	-	3,94	23,13	43,21	19,37	2,66	94,8
2	29,01	17,53	8,15	22,02	38,38	17,49	5,93	97,7
3	29,01	14,35	5,75	17,21	37,57	18,2	5,24	93,8
4	33,15	13,73	7,76	19.50	38,97	18,32	5,95	93,7

*: Katı atıktaki suda çözünen B_2O_3 ün %80 inin yıkama ile çözeltiye alındığı kabul edilmiştir.

4.4.1.3 Üçüncü döngü denemeleri

İkinci Döngü denemelerinde çözünmenin %97,5 ile %99 arasında değişmesi ve borik asitteki kirliliklerin yıkamayla giderilememesinden dolayı üçüncü döngü denemesi planlanmıştır. Üçüncü döngü denemelerinde pH daha düşük tutularak, katı/sıvı oranı 115 g/500 mL su şeklinde alınmıştır. Döngünün izleyen denemelerinde ise 70-80 g cevher/500 mL zayıf çözelti+su şeklinde alınmıştır. Karıştırma hızı 228 devir/dk, reaksiyon sıcaklığı 50 °C (beşinci döngüde reaksiyon sıcaklığı 70 °C alındı), gaz debisi 350 mL/dk ve pH 3,0 olarak alınmıştır. Döngünün birinci denemesi 60 dk ve diğer denemeleri 45 dk olarak planlanmıştır. Bu denemelerde elde edilen çözünme sonuçları Çizelge 4.16'da, yıkanmış ve yıkanmamış borik asit analiz sonuçları Çizelge 4.17'de, elde edilen katı atık, ana çözelti, zayıf çözelti ve borik asit yıkama çözeltilerinin analizi Çizelge 4.18'de ve B_2O_3 balansı Çizelge 4.19'da verilmektedir.

Çizelge 4.16 Espey konsantre kolemanitiyle yapılan üçüncü döngü denemeleri

Döngü Deneme No	Katı/Sıvı oranı (g/mL)	Süre (dk)	SO_2Tüketim (mL)	Çözünme (%)	Borik Asit (g)
1	115/500	60	14736	98,4	44,12
2	80/500	45	11646	99,2	45,73
3	80/500	45	11402	99,7	43,76
4	80/500	45	11790	99,1	40,61
5	80/500	45	10834	99,2	45,32

Çizelge 4.16 incelendiğinde bu denemelerde çözünmenin %98,4 ile %99,7 arasında değiştiği görülmektedir. Ancak, elde edilen süzüntüde görülen sarı renk demirin de çözündüğünü göstermektedir. Son döngüde reaksiyon sıcaklığının 50 °C'den 70 °C'ye çıkarılması çözünme oranını önemli derecede değiştirmemiştir. Ortalama olarak 43,91 g borik asit elde edilmiştir. Bu değer Çizelge 4.12'da verilen ve pH 4,0'te gerçekleştirilen 1-4 nolu deneylerde elde edilen borik asit miktarlarına kıyasla daha fazladır. Bu durumun pH 4,0'te çözeltiye geçen bir miktar B_2O_3'ün poliborat formuna dönüşmesinden kaynaklandığı düşünülmüştür.

Çizelge 4.17 Üçüncü döngü denemelerinde elde edilen yıkanmış ve yıkanmamış borik asitlerin analizi

Döngü Deneme No	Yıkanma Durumu		Bileşenler(%)					
		B_2O_3	As_2O_3**	CaO	MgO*	Fe_2O_3*	SO_4^{2-}	SO_3^{2-}
1	Yıkanmamış	54,40		0,90	44,01	41,06	1,37	0,40
	Yıkanmış	55,77			22,06	5,64	1,32	0,04
2	Yıkanmamış	55,66	34	0,16	201		0,28	0,25
	Yıkanmış	55,89	8	0,05	<100		0,09	0,06
3	Yıkanmamış	55,86	40	0,33	223		0,17	0,42
	Yıkanmış	56,07	7	0,15	<100		0,03	0,21
4	Yıkanmamış	54,92	43	0,74	234		0,39	0,1
	Yıkanmış	55,61	11	0,32	<100		0,27	0,43
5	Yıkanmamış	55,45	40	0,30	259		0,4	0,36
	Yıkanmış	55,74	8	0,15	<100		0,23	0,21

*:ppm, **: ppb

Çizelge 4.18 Espey konsantre kolemanitiyle yapılan üçüncü döngü denemeleri elde edilen katı atık ve çözeltilerin analizi

Döngü Deneme No	Yıkanma Durumu	Bileşenler(%),					
		B_2O_3	As_2O_3***	CaO*	MgO	SO_4^{2-}	SO_3^{2-}
1	Katı Atık	4,27/5,41**			0,39	1,37	23,61
	Ana çözelti	9,26	7	138	12*	693*	-
	Zayıf Çözelti	4,08	8	73	13*	515*	-
	Borik Asit Yıkama Çözeltisi	2,39	0,5	25	3*	65*	-
2	Katı Atık	8,26/8,74**	-	-	1,38	3,07	-
	Ana çözelti	9,51	10	123	17*	902*	-
	Zayıf Çözelti	3,95	9	120	19*	526*	-
	Borik Asit Yıkama Çözeltisi	2,88	3	28	1,9*	77*	-
3	Katı Atık	8,09/8,24**			1,27	2,3	29,27
	Ana çözelti	9,34	14	117	98*	342*	-
	Zayıf Çözelti	3,92	15	85	658*	658*	-
	Borik Asit Yıkama Çözeltisi						
4	Katı Atık	8,89/9,35**			1,37	4,30	23,07
	Ana çözelti	8,80	17	131	107*	631*	-
	Zayıf Çözelti	4,19	18	76	107*	306*	-
	Borik Asit Yıkama Çözeltisi	3,01	-	29	7*	109*	-
5	Katı Atık	7,83/8,24**			1,49	3,08	29,22
	Ana çözelti	9,84	16	122	119*	354*	-
	Zayıf Çözelti	4,17	17	85	127*	414*	-
	Borik Asit Yıkama Çözeltisi						

*:ppm , **:Birinci değer suda çözünen B_2O_3, ikinci değer asitte çözünen B_2O_3, ***: ppb

Çizelge 4.17 incelendiğinde döngü sayısı arttıkça borik asitte arseniğin arttığı, fakat yıkamayla giderilebildiği görülmektedir. Kalsiyumun yeterli olmamakla birlikte yıkamayla yaklaşık olarak %50 sinin giderilebildiği sonucu çıkarılabilir.

Ayrıca magnezyumun yıkamayla 100 ppm in altına indiği de görülmektedir. Diğer bir pozitif durum ise yıkamayla sülfat ve sülfit gideriminde de yaklaşık %50'lik bir orana ulaşıldığı görülmüştür. Çizelge 4.18 incelendiğinde bütün çözeltilerde arsenik ve

magnezyum miktarlarının döngü sayısı ile doğru orantılı olarak arttığı, kalsiyum ve sülfat konsantrasyonlarında ise belirgin bir değişiklik olmadığı görülmüştür.

Çizelge 4.19 Üçüncü döngü denemelerinde B_2O_3 balansı

Döngü Deneme No	Çeşitli bileşenlerdeki B_2O_3 miktarları (g)							Verim (%) $\left(\frac{D+F+G}{A+B}\right)$
	Kolemanit (A)	Önceki döngü zayıf çözelti (B)	Katı atıkta (C)	Borik Asit (D)	Ana çözelti (E)	Zayıf çözelti (F)	Katı atık yıkama çözelti (G)*	
1	47,66	-	3,69	25,87	43,61	17,99	2,33	96,9
2	33,15	15,95	5,01	26,38	44,22	15,81	3,79	93,7
3	33,15	15,09	5,15	25,25	43,09	15,63	4,92	94,9
4	33,15	14,21	5,74	23,42	41,62	17,41	4,37	95,4
5	33,15	16,33	5,10	26,16	44,38	16,08	3,88	93,2

*: Katı atıktaki suda çözünen B_2O_3 ün %80 inin yıkama ile çözeltiye alındığı kabul edilmiştir.

Çizelge 4.19'da verimin %93,7-96,9 arasında değiştiği görülmektedir. pH 4,0'te gerçekleştirilen ikinci döngü iki nolu deneme ve pH 3,0'te gerçekleştirilen üçüncü döngü dört nolu denemede elde edilen yıkanmış ve yıkanmamış borik asitlerin içerikleri Çizelge 4.20'de verilmektedir.

Çizelge 4.20 pH 4,0 ve pH 3,0'te elde edilen yıkanmış ve yıkanmamış borik asitlerin analizleri

Deneme No	pH	Yıkanma Durumu	Bileşenler (%)					
			B_2O_3	As_2O_3**	CaO	MgO*	SO_4^{2-}	SO_3^{2-}
2	4	Yıkanmamış	55,50	23,27	0,63	393	0,07	0,33
		Yıkanmış	55,98	5,83	0,24	274	0,06	0,19
4	3	Yıkanmamış	54,92	43	0,74	234	0,39	1,05
		Yıkanmış	55,61	11	0,32	107	0,27	0,42

*:ppm, **:ppb

Çizelge 4.20 incelendiğinde her iki durumda da yıkama ile safsızlıkların yeterince giderilemediği görülmektedir.

4.4.1.4 Dördüncü döngü denemeleri

Yukarıdaki döngü denemelerinde B_2O_3'ün çözeltiye alınmasında olumlu sonuçlar elde edilmesine rağmen, borik asitteki safsızlıkların istenilen ölçüde giderilememiş

olmasından dolayı dördüncü döngü denemesi planlanmıştır. Bu deneme planında çözme işlemi pH 4,0'te yapılmakta ve ana çözelti süzülerek ayrıldıktan sonra pH 3,0'e düşürülmektedir. Bu çalışmalarda döngünün birinci denemesinde katı/sıvı oranı 115g Espey konsantresi/500 mL su ve diğer denemelerinde 75g Espey konsantresi/500 mL zayıf çözelti+su, reaksiyon sıcaklığı 70 °C (pH 4,0 olunca reaksiyon sıcaklığı 85 °C ye çıkarılmıştır), karıştırma hızı 228 devir/dk, gaz debisi 350 mL/dk ve süre 60 dk alınmıştır. Bu döngüde elde edilen sonuçlardan; çözünme sonuçları Çizelge 4.21'de elde edilen katı atık ve çözeltilerin analizleri Çizelge 4.22'de, yıkanmış ve yıkanmamış borik asit örneklerinin analiz sonuçları Çizelge 4.23'te ve B_2O_3 balansı Çizelge 4.24'te verilmektedir. Çizelge 4.12, Çizelge 4.16. ve Çizelge 4.21'in incelenmesinden, bu döngü denemesinde elde edilen borik asit miktarlarının pH 4,0'te elde edilenden fazla olduğu, benzer şekilde, Çizelge 4.21'de dördüncü döngü denemelerinde çözünmenin %99'un üzerinde olduğu görülmektedir. Çizelge 4.22'de arsenik ve magnezyumun döngü sayısının artması ile arttığı, kalsiyum ve sülfatta ise belirgin bir değişim gözlenmediği görülmektedir. Çizelge 4.23'te elde edilen borik asitlerde bulunan safsızlıkların yıkamayla kabul edilebilir seviyelere kadar giderilebildiği anlaşılmaktadır. Diğer taraftan dördüncü döngü denemelerinde elde edilen katılara pH 4,0'te ve 70 °C'de 300 mL su ile 30 dk'lık liç işlemi uygulanmıştır. Bu işlemin amacı, katı atıktaki suda çözünebilen ve çözünemeyen B_2O_3'ün kazanılmasıdır. Kazanılan B_2O_3 miktarları Çizelge 4.24'te dokuzuncu sütunda (G sütunu) verilmektedir. Çizelge 4.24 incelendiğinde bu döngü denemelerinde verimin %92,2-96,1 arasında değiştiği görülmektedir.

Çizelge 4.21 Espey konsantre kolemanitiyle yapılan dördüncü döngü denemesi sonuçları

Döngü Deneme No	**Katı/Sıvı oranı (g/mL)**	**Çözünme (%)**	**Borik Asit (g)**
1	115/500	99,6	46,29
2	75/500	99,7	44,80
3	75/500	99,3	44,66
4	75/500	99,5	41,47

*: Ana çözelti pH'sını 3,0'e düşürmek için sarf edilen SO_2 gazı

Çizelge 4.22 Espey konsantre kolemanitiyle yapılan dördüncü döngü denemeleri elde edilen katı atık ve çözeltilerin analizi

Döngü Deneme No	Yıkanma Durumu	Bileşenler(%),					
		B_2O_3	As_2O_3***	CaO*	MgO*	SO_4^{2-}	SO_3^{2-}
1	Katı Atık	4,04/4,29**	-	-	-	2,15	39,9
	Ana çözelti	9,39	10	94	45	149*	-
	Zayıf Çözelti	3,61	10	98	48	169*	-
	Borik Asit Yıkama Çözeltisi	2,84	2	14	4	53*	-
2	Katı Atık	4,86/5,03**	-			2,12	40,0
	Ana çözelti	9,39	11	75	66	142*	-
	Zayıf Çözelti	3,68	13	79	72	157*	-
	Borik Asit Yıkama Çözeltisi	2,93	3	3	6	63*	-
3	Katı Atık	2,18/4,37**	-	-	-	2,01	44.51
	Ana çözelti	9,39	13	64	80	171*	-
	Zayıf Çözelti	3,88	9	74	87	136*	-
	Borik Asit Yıkama Çözeltisi	2,88	3	6	7	58*	-
4	Katı Atık	4,21/4,5**	-	-	-	1,58	42,78
	Ana çözelti	8,87	12	54	86	146*	-
	Zayıf Çözelti	3,92	9	60	87	101*	-
	Borik Asit Yıkama Çözeltisi	2,92	0,5	2	2	43*	-

*: ppm, **: Birinci değer suda çözünen B_2O_3, ikinci değer asitte çözünen B_2O_3, ***: ppb

Çizelge 4.23 Dördüncü döngü denemelerinde elde edilen yıkanmış ve yıkanmamış borik asitlerin analizleri

Döngü Deneme No	Yıkanma Durumu	Bileşenler(%)					
		B_2O_3	As_2O_3*	CaO*	MgO*	SO_4^{2-}	SO_3^{2-}
1	Yıkanmamış	56,23	0,86	470	119	0,09	<0,01
	Yıkanmış	56,1	0,37	85	7	<0,01	<0,01
2	Yıkanmamış	55,97	0,84	445	202	0,11	0,01
	Yıkanmış	56,24	0,35	125	6	<0,01	<0,01
3	Yıkanmamış	56,0	0,91	420	227	0,11	0,01
	Yıkanmış	55,95	0,29	197	12	<0,01	<0,01
4	Yıkanmamış	55,96	0,78	117	165	0,07	0,01
	Yıkanmış	55,95			22	<0,01	<0,01

*: ppm

Çizelge 4.24 Dördüncü döngü denemelerinde B_2O_3 balansı

Döngü Deneme No	Çeşitli bileşenlerdeki B_2O_3 miktarları (g)							Verim (%) $\left(\frac{D+F+G}{A+B}\right)$
	Kolemanit (A)	Önceki döngü zayıf çözelti (B)	Katı atıkta (C)	Borik Asit (D)	Ana çözelti (E)	Zayıf çözelti (F)	Katı atık yıkama çözeltisi (G)	
1	47,66	-	3,53	26,67	44,13	15,10	2,20	92,2
2	31,08	14,44	2,83	25,85	42,69	14,29	2,56	93,8
3	31,08	13,61	2.67	25,78	41,57	14,79	2,30	96,1
4	31,08	13,39	2,51	23,92	41,96	16,02	1,88	94,0

4.4.1.5 Beşinci döngü denemeleri

Safsızlıkları gidermede daha etkili alternatif yol için; çözme işlemi sonunda elde edilen karışım filtre edilmeden önce filtre tabanı çözülen cevherin %10'u kadar perlit ile kaplandıktan sonra süzülme işlemi uygulanacak şekilde beşinci döngü denemeleri planlanmıştır. Bu denemelerde jips ve kalsiyum sülfit gibi kristallerinin olgunlaşması için süre 120 dk olarak alınmıştır. Diğer şartlar şu şekildedir: döngünün 1.denemesinde 120 g Espey konsantresi/500 mL su (Diğer denemelerde 80 g Espey konsantresi/500 mL zayıf çözelti+su), Reaksiyon sıcaklığı: 70 °C, pH 4,0 (pH'ya ulaştıktan sonra reaksiyon sıcaklığı 85 °C'ye çıkarıldı.), Gaz debisi: 320 mL/dk, Karıştırma Hızı: 228 devir/dk şartlarında çalışıldı.

Çizelge 4.25 Espey konsantre kolemanitiyle yapılan beşinci döngü denemeleri

Döngü Deneme No	Katı/Sıvı oranı (g/mL)	SO_2Tüketim (mL)	Çözünme (%)	Borik Asit (g)
1	120/500	14259	99,1	38,95
2	80/500	9956	99,0	39,68
3	80/500	10499	98,8	40,87
4*	80/500	10396	99,5	34,47

*: Süzerken madde kaybı oldu.

Bu denemelerin çözünme sonuçları Çizelge 4.25'te, elde edilen katı atık ve çözeltilerin analizi Çizelge 4.26'da elde edilen yıkanmış ve yıkanmamış borik asitlerin analizleri Çizelge 4.27'de ve B_2O_3 balansı Çizelge 4.28'de verilmektedir. Çizelge 4.25 çalışılan şartlarda Espey konsantre kolemanitinin çözünmesinin yeterli düzeyde olduğunu göstermektedir. Yaklaşık olarak her bir döngüde 40 g borik asit elde edilmiştir. Çizelge 4.26 döngü sayısının artmasıyla çözeltilere geçen arsenik ve magnezyum miktarlarında artma olduğunu göstermektedir. Kalsiyum ve sülfat miktarlarında ise belirgin bir değişme görülmemektedir. Çizelge 4.27 elde edilen borik asitlerde MgO, sülfat ve sülfitin yıkama ile giderilebildiği, ancak kalsiyumun giderilmediği ve muhtemelen borik asit içerisinde kalsiyum boratların bulunduğu sonucunu göstermektedir. Arsenik değerleri 6,5-8,3 ppb mertebesindedir ve yıkama ile 1,7-2,6 ppb mertebesine düşürülebilmektedir.

Çizelge 4.26 Espey konsantre kolemanitiyle yapılan beşinci döngü denemeleri elde edilen katı atık ve çözeltilerin analizi

Döngü Deneme No	**Yıkanma Durumu**	**Bileşenler(%),**					
		B_2O_3	**As_2O_3*****	**CaO***	**MgO***	**SO_4^{2-}***	**SO_3^{2-}**
1	Katı Atık	6,89/7,37**	-	-	-	-	-
	Ana çözelti	9,31	10,8	99	57	149	-
	Zayıf Çözelti	5,15	14,7	166	97	157	-
	Borik Asit Yıkama Çözeltisi	3,11	5,3	19	6	5	-
2	Katı Atık	9,94/10,9**	-	-	-	-	-
	Ana çözelti	10,88	14,4	142	91	140	-
	Zayıf Çözelti	5,15	14,7	166	97	157	-
	Borik Asit Yıkama Çözeltisi	2,75	5,4	26	8	9	-
3	Katı Atık	9,98/10,5**	-	-	-	-	-
	Ana çözelti	10,2	14,3	117	98	179	-
	Zayıf Çözelti						
	Borik Asit Yıkama Çözeltisi	2,8	5	20	8	7	-
4	Katı Atık	10,42/10,6**	-	-	-	-	-
	Ana çözelti	10,55	15,4	108	113	204	
	Zayıf Çözelti						
	Borik Asit Yıkama Çözeltisi	2,6	4,8	20	9	6	-

*:ppm ,**:Birinci değer suda çözünen B_2O_3, ikinci değer asitte çözünen B_2O_3, ***:ppb

Çizelge 4.27 Espey konsantre kolemanitiyle yapılan beşinci döngü denemeleri elde edilen borik asitlerin içerikleri

Döngü Deneme No	**Yıkanma Durumu**	**Bileşenler(%),**					
		B_2O_3	**As_2O_3****	**CaO***	**MgO***	**SO_4^{2-}**	**SO_3^{2-}**
1	Yıkanmamış	55,72	8,3	550	184	0,10	0,12
	Yıkanmış	55,96	2,6	577	22	0,01	<0,01
2	Yıkanmamış	55,69	7,4	964	296	0,03	0,08
	Yıkanmış	55,70	2,2	884	16	0,01	<0,01
3	Yıkanmamış	55,73	6,8	920	296	0,03	0,04
	Yıkanmış	55,87	1,7	628	28	0,01	<0,01
4	Yıkanmamış	55,86	6,5	883	320	0,03	0,05
	Yıkanmış	55,80	1,8	649	30	0,01	<0,01

*:ppm, **:ppb

Ana çözelti ve katı atık ayrıldıktan sonra katı atık içindeki B_2O_3'ü kazanmak için katı atık 300 mL su ile karıştırılmış ve karışım pH'sı 4,0'e getirilmiştir. Bu şekilde 30 dk'lık bir liç işleminden sonra karışım süzülerek ayrılmış, katı atıkta ve çözeltide B_2O_3 analizi yapılarak B_2O_3 kazanımı bulunmuştur. Kazanılan B_2O_3 miktarları Çizelge 4.28'in dokuzuncu sütununda (G sütunu) verilmektedir. Bu döngüde verim %88,8-95,6 arasında değişmektedir.

Çizelge 4.28 5. Döngü denemelerinde B_2O_3 balansı

Döngü Deneme No	Çeşitli bileşenlerdeki B_2O_3 miktarları (g)							Verim (%) $\left(\frac{D+F+G}{A+B}\right)$
	Kolemanit (A)	Önceki döngü zayıf çözelti (B)	Katı atık (C)	Borik Asit (D)	Ana çözelti (E)	Zayıf çözelti (F)	Katı atık yıkama çözelti (G)	
41	49,73	-	7,76	21,99	41,97	20,54	5,00	95,6
42	33,15	17,47	7,64	22,98	42,94	17,41	5,18	89,9
43	33,15	16,48	7,71	23,07	42,53	17,22	4,68	88,8
44	33,02	16,39	7,99	22,36	41,42	17,85	4,91	91,3

4.4.2 Safsızlıklar için optimizasyon sonuçları

Aşağıdaki Çizelge 4.29'da safsızlıkların denemelerde elde edilen miktarları ppm olarak verilmiştir. Bu değerlerle yapılan optimizasyon ve varyans analizlerinin sonuçları sırasıyla Ca^{2+}, SO_4^{2-}, SO_3^{2-}, Mg^{2+} için verilmektedir. Safsızlıkların Taguchi optimizasyonunda S/N için en küçük en iyi modeli kullanılmıştır. Buna göre sonuçlar şekil ve çizelgelerde verilmiştir. Bu analiz sonuçlarından safsızlıkların süre, pH ve reaksiyon sıcaklığından etkilenmediği görülmüştür. Şekil 4.5'ten Ca^{2+} safsızlığı için en düşük değerlerin 85 ^oC reaksiyon sıcaklığında, pH 4,0 ve 120 dk süre için elde edildiği görülmüştür. Şekil 4.6'dan SO_4^{2-} safsızlığı için en düşük değerlerin 80 ^oC reaksiyon sıcaklığında, pH 3,5 ve 90 dk süre için elde edildiği görülmüştür. Şekil 4.7'den SO_3^{2-} safsızlığı için en düşük değerlerin 80 ^oC reaksiyon sıcaklığında, pH 4,0 ve 90 dk süre için elde edildiği görülmüştür. Şekil 4.8'den Mg^{2+} safsızlığı için en düşük değerlerin 85 ^oC reaksiyon sıcaklığında, pH 4,5 ve 150 dk süre için elde edildiği görülmüştür.

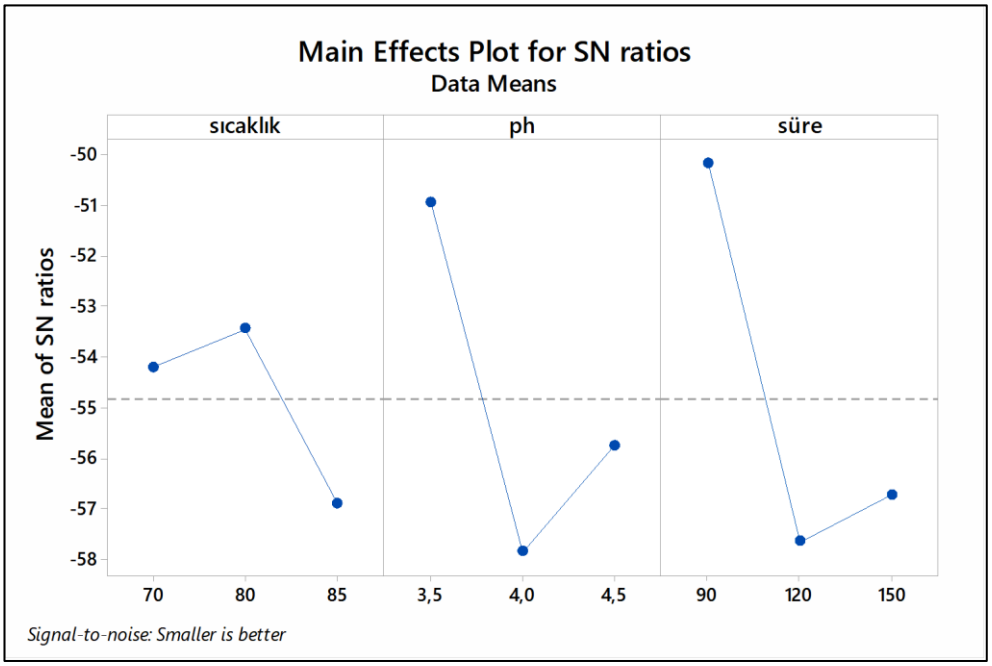
Çizelge 4.29 Safsızlıkların Taguchi yöntemiyle optimizasyonu ve kirlilik değerleri

Deneme No	Reaksiyon sıcaklığı (^oC)	Süre (dk)	pH	Ca^{2+} (ppm)	SO_4^{2-} (ppm)	SO_3^{2-} (ppm)	Mg^{2+} (ppm)
1	70	90	3,5	166,0981	68,49408	102,7411	125,8579
2	70	120	4	858,6114	68,93401	153,1867	90,10441
3	70	150	4,5	946,1365	9,461365	12,90186	226,2126
4	80	120	3,5	553,9504	390,1173	126,5245	217,3627
5	80	150	4	722,5008	150,7315	305,6734	207,9927
6	80	90	4,5	260	737	0	174
7	85	150	3,5	472,9645	1549,777	0	245,9019
8	85	90	4	771,0186	96,37733	62,69205	293,8105
9	85	120	4,5	938,2335	9,258883	10,03046	221,4416

Ca^{2+} için varyans analizi, Taguchi optimizasyon sonucu:

Çizelge 4.30 Espey konsantre kolemanitinde Ca^{2+} safsızlığı için varyans analizi

Analysis of Variance (deney1) Mean (ORTALAMA) = 632,168 Sigma, (STANDART SAPMA) = 286,828						
	SS (KARELERİN TOPLAMI)	**Df (SERBESTLİK DERECESİ)**	**MS (KARELERİN ORTALAMASI)**	**F**	**P**	**DURUM**
{1}A(Reaksiyon sıcaklığı)	1341	1	1341	0,02	0,896	ETKİN DEĞİL
{2}B(pH)	150847	1	150847	2,11	0,206	ETKİN DEĞİL
{3}C(Süre)	148675	1	148675	2,08	0,209	ETKİN DEĞİL
Hata	357299	5	71460			
Toplam	658162	8				

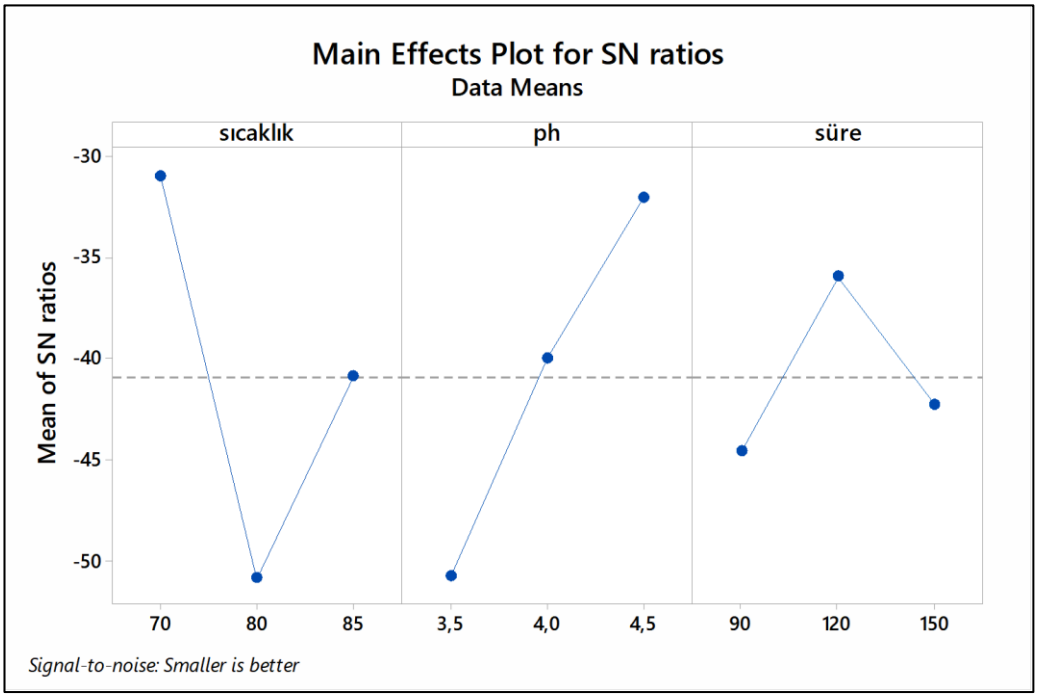


Şekil 4.5 Espey konsantre kolemanitiyle yapılan çalışmalarda Ca^{2+} safsızlığı için daha küçük daha iyi performans kriteri üzerine parametrelerin etkinliği

SO_4^{2-} için varyans analizi, Taguchi optimizasyon sonucu:

Çizelge 4.31 Espey konsantre kolemanitinde SO_4^{2-} safsızlığı için varyans analizi

Analysis of Variance (deney1) Mean (ORTALAMA) = 342,239 Sigma, (STANDART SAPMA) = 510,471						
	SS (KARELERİN TOPLAMI)	**Df (SERBESTLİK DERECESİ)**	**MS (KARELERİN ORTALAMASI)**	**F**	**P**	**DURUM**
{1}A(Reksiyon sıcaklığı)	407444	1	407444	1,56	0,267	ETKİN DEĞİL
{2}B(pH)	261530	1	261530	1,00	0,363	ETKİN DEĞİL
{3}C(Süre)	108837	1	108837	0,42	0,547	ETKİN DEĞİL
Hata	1306837	5	261367			
Toplam	2084648	8				

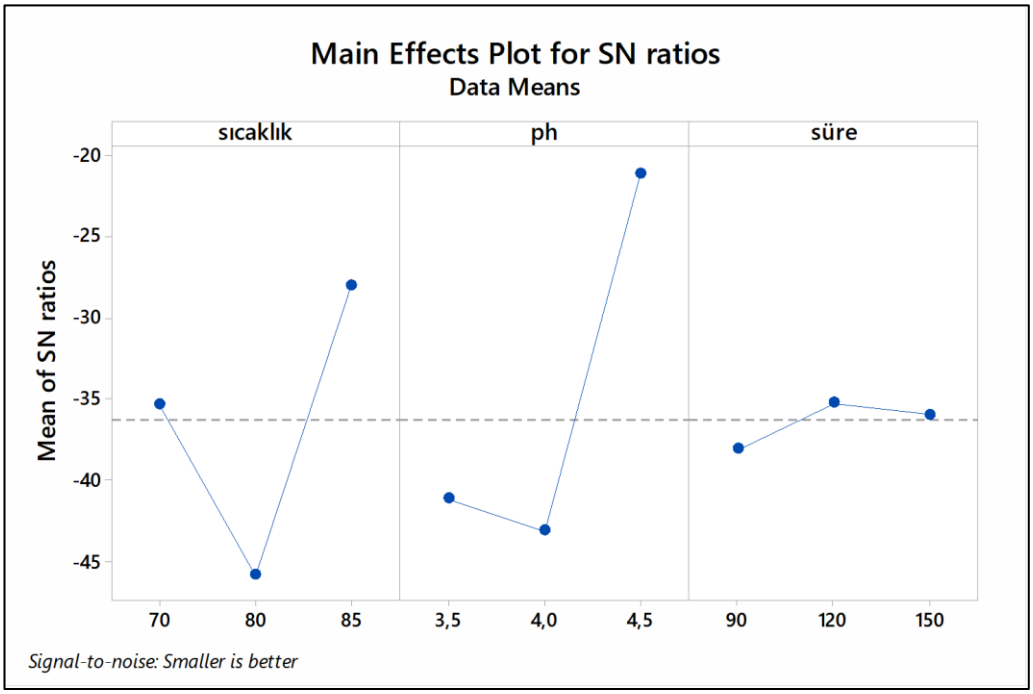


Şekil 4.6 Espey konsantre kolemanitiyle yapılan çalışmalarda SO_4^{2-} safsızlığı için daha küçük daha iyi performans kriteri üzerine parametrelerin etkinliği

SO_3^{2-} için varyans analizi, Taguchi optimizasyon sonucu:

Çizelge 4.32 Espey konsantre kolemanitinde SO_3^{2-} safsızlığı için varyans analizi

Analysis of Variance (deney1) Mean (ORTALAMA) = 85,972 Sigma, (STANDART SAPMA) = 100,711						
	SS (KARELERİN TOPLAMI)	**Df (SERBESTLİK DERECESİ)**	**MS (KARELERİN ORTALAMASI)**	**F**	**P**	**DURUM**
{1}A(Reksiyon sıcaklığı)	3061	1	3061	0,23	0,653	ETKİN DEĞİL
{2}B(pH)	7096	1	7096	0,53	0,500	ETKİN DEĞİL
{3}C(Süre)	3909	1	3909	0,29	0,613	ETKİN DEĞİL
Hata	67077	5	13415			
Toplam	81143	8				

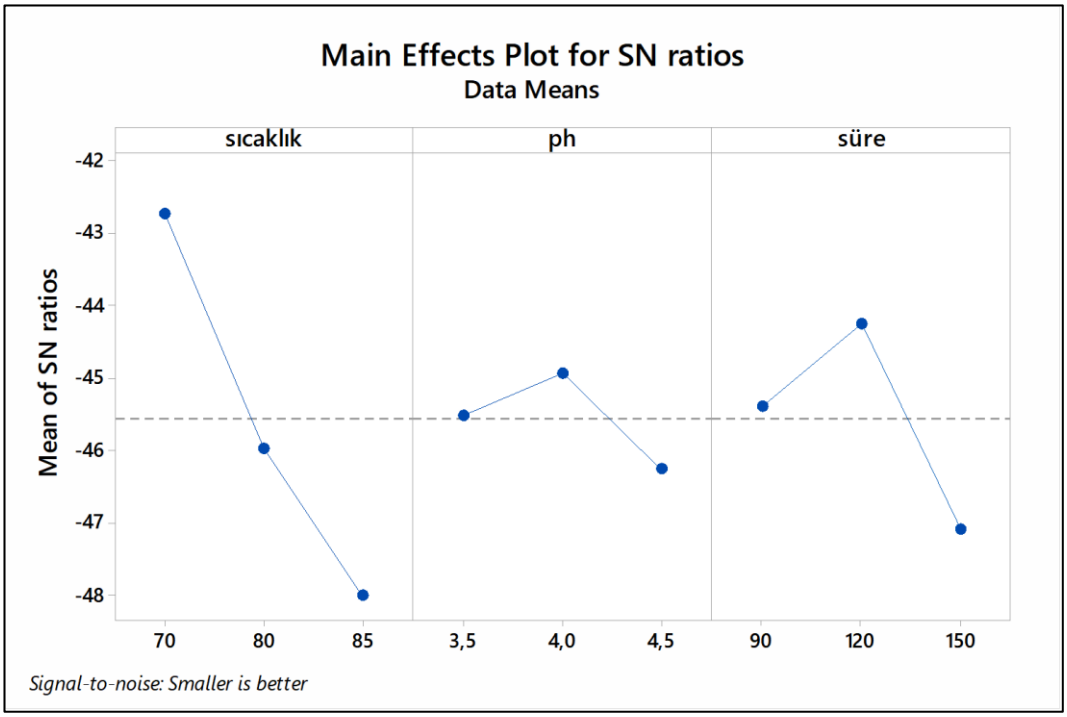


Şekil 4.7 Espey konsantre kolemanitiyle yapılan çalışmalarda SO_3^{2-} safsızlığı için daha küçük daha iyi performans kriteri üzerine parametrelerin etkinliği

Mg^{2+} için varyans analizi, Taguchi optimizasyon sonucu:

Çizelge 4.33 Espey konsantre kolemanitinde Mg^{2+} safsızlığı için varyans analizi

Analysis of Variance (deney1) Mean (ORTALAMA) = 200,298 Sigma, (STANDART SAPMA) = 61,916						
	SS (KARELERİN TOPLAMI)	**Df (SERBESTLİK DERECESİ)**	**MS (KARELERİN ORTALAMASI)**	**F**	**P**	**DURUM**
{1}A(Reksiyon sıcaklığı)	16299,7	1	16299,7	6,29	0,054	ETKİN DEĞİL
{2}B(pH)	176,4	1	176,4	0,07	0,805	ETKİN DEĞİL
{3}C(Süre)	1245,3	1	1245,3	0,48	0,519	ETKİN DEĞİL
Hata	12947,5	5	2589,5			
Toplam	30668,9	8				



Şekil 4.8 Espey konsantre kolemanitiyle yapılan çalışmalarda Mg^{2+} safsızlığı için daha küçük daha iyi performans kriteri üzerine parametrelerin etkinliği

4.4.3 Katalizör Etkisi

Sistemde görülen bazı olumsuzlukları gidermek için bu denemede katalizör etkisi incelenmiştir. Burada çözünme hızının az olması, SO_2 kaçaklarının meydana gelmesi ve elde edilen borik asitte safsızlıkların fazla olması olumsuz etkiler olarak söylenebilir. Literatürde bu bağlamda suda çözünebilen bir kalsiyum tuzunun veya buna denk bir

asidin kullanılması önerilmektedir (Wiseman, 1950). Espey konsantre kolemanitiyle yapılan denemelerde suda çözünebilir bir kalsiyum tuzu olan kalsiyum propiyonat [$Ca(C_2H_5COO)_2$] kullanılmıştır. İstenilen miktarda cevher 70 °C'deki su ile karıştırıldıktan sonra 12 g kalsiyum propiyonat eklenilmiş ve SO_2 gazı verilmiştir. Süre 120 dk, pH 4,0, reaksiyon sıcaklığı 70 °C, karıştırma hızı 228 devir/dk, gaz debisi 225 mL/dk olarak belirlenmiştir. pH 4,0'e ulaştığında reaksiyon sıcaklığı 85 °C'ye artırılmış, SO_2 gazı durdurulmuştur. Bundan sonra çözelti pH'sı 3,95-4,05 aralığında olacak şekilde 35 mL/dk debi ile sisteme SO_2 gazı gönderilmiştir. Birinci döngüde 120 g/500 mL su için 12 g kalsiyum propiyonat ile çalışılmıştır. Diğer döngülerde 80 g cevher/500 mL zayıf çözelti+su kullanılmıştır. Sonuçlar Çizelge 4.34, 4.35 ve 4.36'da verilmektedir.

Çizelge 4.34 Katalizör olarak kalsiyum propiyonat kullanılan döngü sonuçları

Döngü Deneme No	**Katı/Sıvı oranı (g/mL)**	**Çözünme (%)**	**Borik Asit (g)**
1	120/500	99,8	42,44
2	80/500	98,5	45,50
3	80/500	98,1	41,62

Çizelge 4.35 Katalizör olarak kalsiyum propiyonat kullanılan döngü sonuçları

Döngü Deneme No	**Yıkanma Durumu**	**Bileşenler (%)**						
		B_2O_3**	**As_2O_3***	**CaO***	**MgO***	**SO_4^{2-}***	**Fe_2O_3***	**SO_3^{2-}**
1	Katı Atık	7,54/7.74	2,79	18,23	1,18	3,0	4321	33,4
	Ana çözelti	8,27	3,58	115	49	2,88	0,52	-
	Zayıf Çözelti	3,52	1,30	128	53	2,83	-	
	Borik Asit Yıkama Çözeltisi	2,66	-	10,57	5,2	0,25	-	-
2	Katı Atık	6,36/7,08	-	-	1,20	3,43	0,51	34,49
	Ana çözelti	9,52	3,25	116	74	3,94	0,57	-
	Zayıf Çözelti	3,83	-	-	-	-	-	-
	Borik Asit Yıkama Çözeltisi	2,67	-	9,8	7,3	0,34	0,15	-
3	Katı Atık	7,97/8,77	-	-	1,15	4,04	0,48	34,79
	Ana çözelti	9,01	3,24	93	88	5,71	0,56	-
	Zayıf Çözelti	3,42	2,38	99	95	6,50	-	-
	Borik Asit Yıkama Çözeltisi	2,81		6,7	5,8	0,31	0,11	-

*:ppm , **:Birinci değer suda çözünen B_2O_3, ikinci değer asitte çözünen B_2O_3

Çizelge 4.34, 4.35, 4.36 ve 4.37 incelendiği zaman çözünmenin %91,9-94,1 arasında gerçekleştiği, elde edilen borik asit miktarlarının önceki döngülere göre daha büyük olduğu görülmektedir. Elde edilen borik asitlerdeki safsızlık seviyelerinin düşük olduğu ve bunların yıkama ile giderilebildiği sonucuna varılmaktadır. Yine ana çözelti ve zayıf çözeltide ve borik asitlerde sülfat ve magnezyumun döngü sayısıyla arttığı, fakat yıkama ile daha elverişli seviyeye düşürülebildiği görülmektedir. Verim %91,9-94,1 arasında olacak şekilde elde edilmiştir.

Çizelge 4.36 Katalizör olarak kalsiyum propiyonat kullanılan döngü denemelerinde borik asit safsızlık seviyeleri

Döngü Deneme No	**Yıkanma Durumu**	**Bileşenler(%)**						
		B_2O_3	**Fe_2O_3***	**As_2O_3***	**CaO***	**MgO***	**SO_4^{2-}**	**SO_3^{2-}**
1	Yıkanmamış	56,49	-	0,02	142	96	122	46
2	Yıkanmamış	56,48	-	0,02	147	130	299	66
	Yıkanmış	56,83	-	0,02	26	39	25	18
3	Yıkanmamış	56,51	-	0,03	130	174	789	48
	Yıkanmış	56,64	-	0,01	14	37	55	25

*:ppm

Çizelge 4.37 Katalizör olarak kalsiyum propiyonat kullanılan döngü denemelerinde B_2O_3 balansı

Döngü Deneme No	**Çeşitli bileşenlerdeki B_2O_3 miktarları (g)**							**Verim (%)** $\left(\frac{D+F+G}{A+B}\right)$
	Kolemanit (A)	**Önceki döngü zayıf çözelti (B)**	**Katı atık* (C)**	**Borik Asit (D)**	**Ana çözelti (E)**	**Zayıf çözelti (F)**	**Katı atık yıkama çözeltisi (G)***	
1	49,73	-	8,86	24,48	40,87	14,30	6,90	91,90
2	33,15	13,54	4,89	26,28	41,79	14,11	3,52	93,88
3	33,15	12,80	6,4	24,06	38,65	12.50	4,65	94,13

*Suda çözünebilen B_2O_3ün %80'nin yıkama ile kazanıldığı kabul edilmiştir.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

5.1 Optimizasyon ve Kinetik Çalışmalarında Gerçekleşen Reaksiyonlar

Sulu ortamda kolemanitin Kükürt dioksit ile çözündürülmesi sırasında oluşan reaksiyonlar aşağıdaki şekilde gösterilebilir:

$$SO_{2(g)} \rightleftharpoons SO_{2(suda)} \quad (5.1)$$

$$SO_{2(suda)} + H_2O_{(s)} \rightleftharpoons H_2SO_{3(suda)} \quad (5.2)$$

$$H_2SO_{3(suda)} + H_2O_{(s)} \rightleftharpoons HSO_3^-{}_{(suda)} + H_3O^+{}_{(suda)} \quad (5.3)$$

$$HSO_3^- + H_2O_{(s)} \rightleftharpoons SO_3^{2-}{}_{(suda)} + H_3O^+{}_{(suda)} \quad (5.4)$$

Reaksiyonlarda oluşan H_3O^+ iyonları kolemaniti çözerek meydana getirdiği Ca^{2+}iyonları ise $CaSO_3.0.5H_2O$ ve sülfit iyonlarını oluşturur. Bu reaksiyonlar aşağıda verilmektedir:

$$2CaO.3B_2O_3.5H_2O_{(k)} + 4H_3O^+{}_{(suda)} \rightarrow 2Ca^{2+}{}_{(suda)} + 6H_3BO_{3(k,\,suda)} + 2H_2O_{(s)} \quad (5.5)$$

$$2CaO.3B_2O_{3(k)} + 4H_3O^+{}_{(suda)} + 3\,H_2O_{(s)} \rightarrow 2Ca^{2+}{}_{(suda)} + 6H_3BO_{3(k,\,suda)} \quad (5.6)$$

$$Ca^{2+}{}_{(suda)} + SO_3^{2-}{}_{(suda)} + 0{,}5\,H_2O_{(s)} \rightarrow CaSO_3.0.5H_2O_{(k)} \quad (5.7)$$

Bu reaksiyonlara göre sulu çözeltide kalsine kolemanit ve kolemanit konsantresi için aşağıdaki verilen toplam reaksiyonlar oluşur:

$$2CaO.3B_2O_{3(k)} + 2SO_{2(g)} + 10\,H_2O_{(s)} \rightarrow 2CaSO_3.0{,}5H_2O_{(k)} + 6H_3BO_{3(k)} \quad (5.8)$$

$$2CaO.3B_2O_3.5H_2O_{(k)} + 2SO_{2(g)} + 5H_2O_{(s)} \rightarrow 2CaSO_3.0.5H_2O_{(k)} + 6H_3BO_{3(k)} \quad (5.9)$$

Kalsiyum propiyonatın katalizör olarak kullanıldığı denemelerde ise çözünme reaksiyonları aşağıda verildiği gibidir:

$$SO_{2(g)} \rightleftharpoons SO_{2(suda)} \quad (5.1)$$

$$SO_{2(suda)} + H_2O \rightleftharpoons H_2SO_{3(suda)} \quad (5.2)$$

$$H_2SO_{3(suda)} + H_2O \rightleftharpoons HSO_3^-{}_{(suda)} + H_3O^+{}_{(suda)} \quad (5.3)$$

$$HSO_3^-{}_{(suda)} + H_2O_{(s)} \rightleftharpoons SO_3^{2-}{}_{(suda)} + H_3O^+{}_{(suda)} \quad (5.4)$$

$$Ca(C_2H_5COO)_{2(suda)} \rightleftharpoons Ca^{2+}{}_{(suda)} + 2\ C_2H_5COO^-{}_{(suda)} \quad (5.10)$$

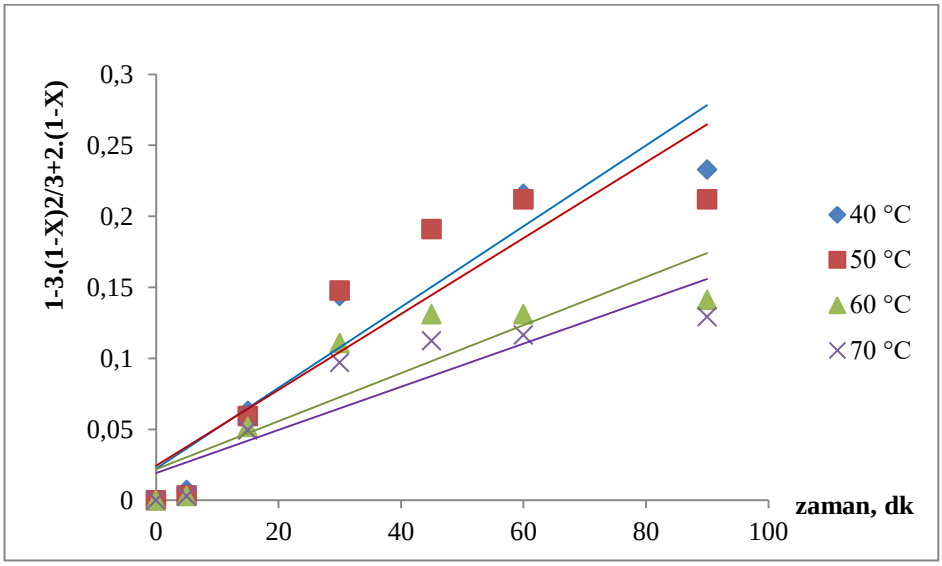
$$2Ca^{2+}{}_{(suda)} + 2SO_3^{2-}{}_{(suda)} + H_2O_{(s)} \rightarrow 2CaSO_3.0.5H_2O \quad (5.7)$$

$$2\ C_2H_5COO^-{}_{(suda)} + 2H_3O^+{}_{(suda)} \rightleftharpoons 2\ C_2H_5COOH_{(suda)} + 2H_2O_{(s)} \quad (5.11)$$

$$2CaO.3B_2O_3.5H_2O_{(k)} + 4C_2H_5COOH_{(suda)} + 2H_2O_{(s)} \rightarrow 2Ca^{2+}{}_{(suda)} + 4C_2H_5COO^-{}_{(suda)} + 6H_3BO_{3(k,\ suda)} \quad (5.12)$$

Bu reaksiyonlardan kalsiyum propiyonat suda çözüldüğünde oluşan Ca^{2+}iyonları, sülfit iyonları ile $CaSO_3.0{,}5H_2O$, oluşturduğu görülmektedir. Yine bu reaksiyonlara göre H_3O^+ iyonları propiyonat iyonları ile propiyonik asit ve oluşan propiyonik asit de kolemanitle borik asit oluşturarak reaksiyon ilerlemektedir. Bu arada tekrar kalsiyum propiyonat meydana gelmektedir. Kalsiyum propiyonatın çözünmesi ve çözelti ana kütlesine geçmesiyle 5.7 reaksiyonu çözelti ana kütlesinde oluşmakta ve bu durum kalsiyum sülfitin kolemanit tanecikleri üzerinde bir film oluşturmasını önlenmektedir. Böylece kolemanitin çözünmesi reaksiyonu daha hızlı ilerleyerek SO_2 kaçakları azalmaktadır. Ayrıca kolemanitin belirli bir hızda daha yüksek bir pH'da çözündürülebilmesini mümkün hale getirip safsızlıklar daha da azalmaktadır.

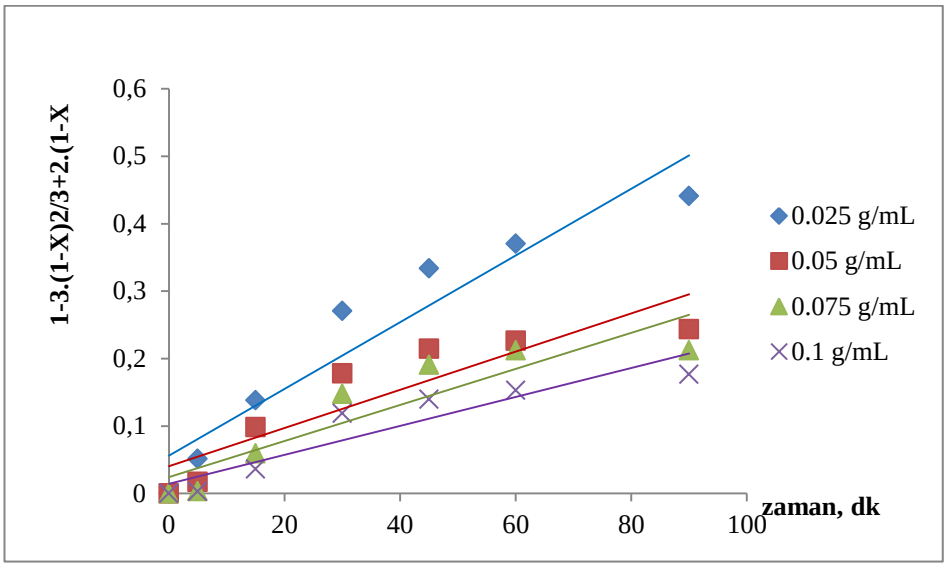
5.2 Kinetik Çalışmalar



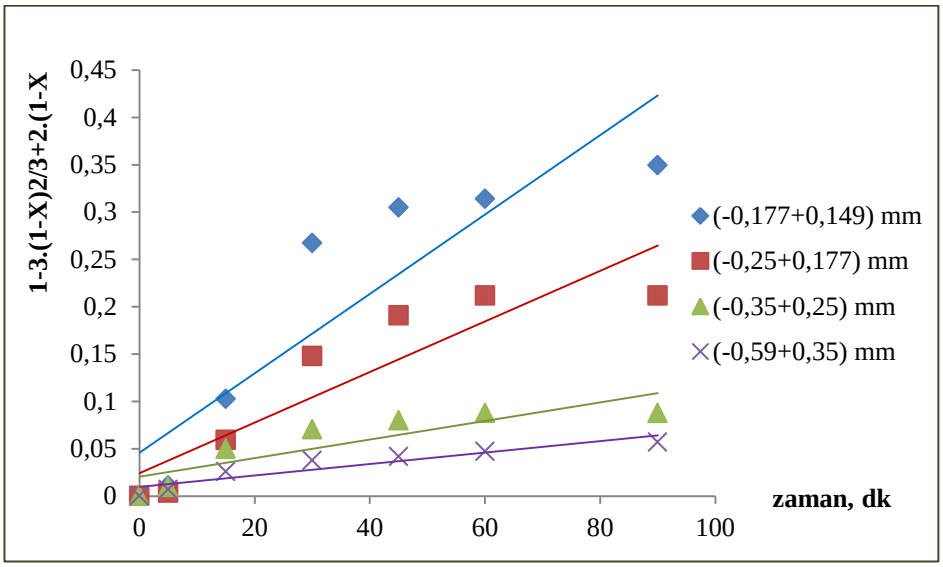
Şekil 5.1 Kolemanit için farklı sıcaklıklarda zamana karşı $1-3(1-X)^{2/3}+2(1-X)$ grafiği

Şekil 4.1 incelendiğinde sıcaklığın azalması ile dönüşüm oranlarının arttığı, Şekil 4.2'de tanecik boyutunun azalması ile dönüşüm oranının arttığı Şekil 4.3'e bakıldığında ise katı/sıvı oranlarının azalması ile dönüşüm oranlarının arttığı görülmektedir. Bu grafiklerden yola çıkarak hesaplamalar sonucu elde edilecek kinetik modelde dönüşüm oranının sıcaklık, katı/sıvı oranı ve tane boyutuyla ters orantılı olması gerektiği düşünülmektedir. EK 1'de verilen tabloda görüldüğü gibi bilgisayar programında yapılan hesaplamalar sonucunda üründen difüzyon kontrollü modellin yüksek r değerine sahip çıkması ve Şekil 5.1, Şekil 5.2 ve Şekil 5.3'te görüldüğü gibi çalışılan parametreler olan farklı reaksiyon sıcaklığı, tane boyutu, katı/sıvı oranları için üründen difüzyon kontrollü modelde 1-3(1-X)2/3+2(1-X)-zaman grafiklerinde elde edilen doğrular bu modelin doğruluğunu kanıtlamaktadır. Şekil 5.4'te çizilen (1/T)'ye karşı Ln(k) grafiğinde Arrhenius eğrisinin doğru olarak elde edilmesi ve bu eğrinin eğiminin, aktivasyon enerjisinin evrensel sabite oranını ifade etmesi nedeniyle bu eğim değeri evrensel sabit ile çarpıldığında aktivasyon enerjisi elde edilmektedir. Bu grafik yardımıyla hesaplanan aktivasyon enerjisinin modelde elde edilen ile aynı olması bize modelimizin doğruluğunu tekrardan kanıtlamıştır. Ayrıca Şekil 5.5'te deneysel olarak

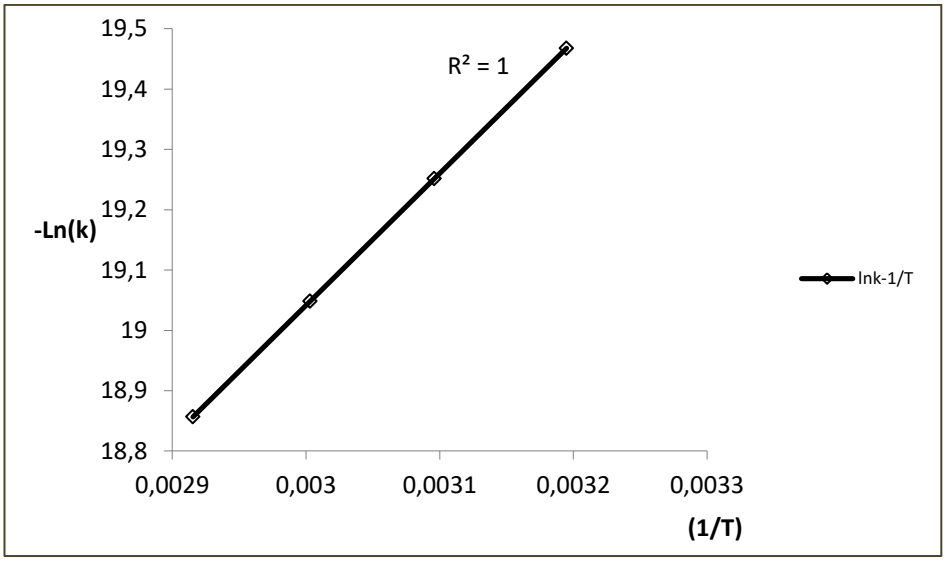
elde edilen dönüşümlerin belirlenen model yardımıyla hesaplanan teorik dönüşümle ilişkisi gösterilmektedir. Grafikte teorik ve deneysel verilerin genel olarak doğru etrafında yer alması modelin doğruluğunu kanıtlamaktadır.



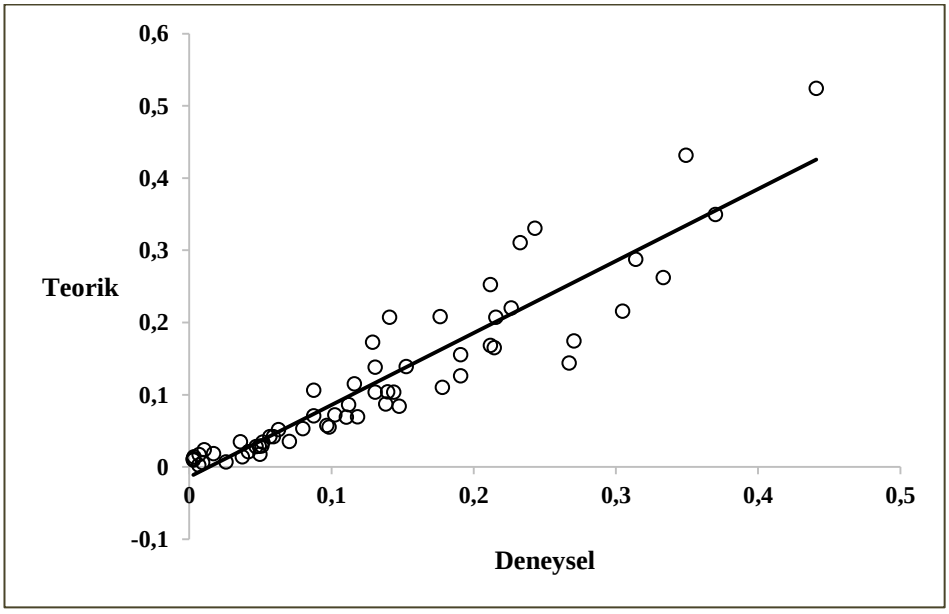
Şekil 5.2 Kolemanit için farklı katı/sıvı oranlarında zamana karşı $1-3(1-X)^{2/3}+2(1-X)$ grafiği



Şekil 5.3 Kolemanit için farklı tane boyutlarında zamana karşı $1-3(1-X)^{2/3}+2(1-X)$ grafiği



Şekil 5.4 Arrhenius eğrisi



Şekil 5.5 Dönüşüm oranının teorik ve deneysel olarak karşılaştırılması

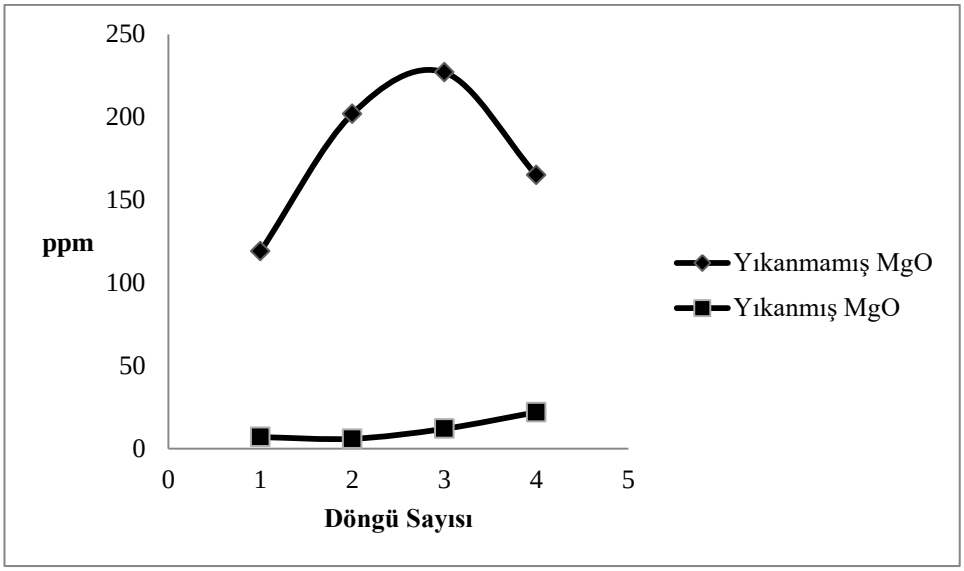
5.3 Optimizasyon Çalışmaları

Gerçekleştirilen döngü çalışmalarında genellikle %90-100 arası değerlerde çözünmeler elde edilmiştir. Ancak dördüncü döngü denemelerde 4 pH'da çözme ve süzme işleminden sonra ana çözelti pH'sı 3'e düşürülmüştür. Bu şartlarda elde edilen borik asit miktarı ana çözelti pH'sının değiştirilmediği beşinci döngü denemelere göre yaklaşık

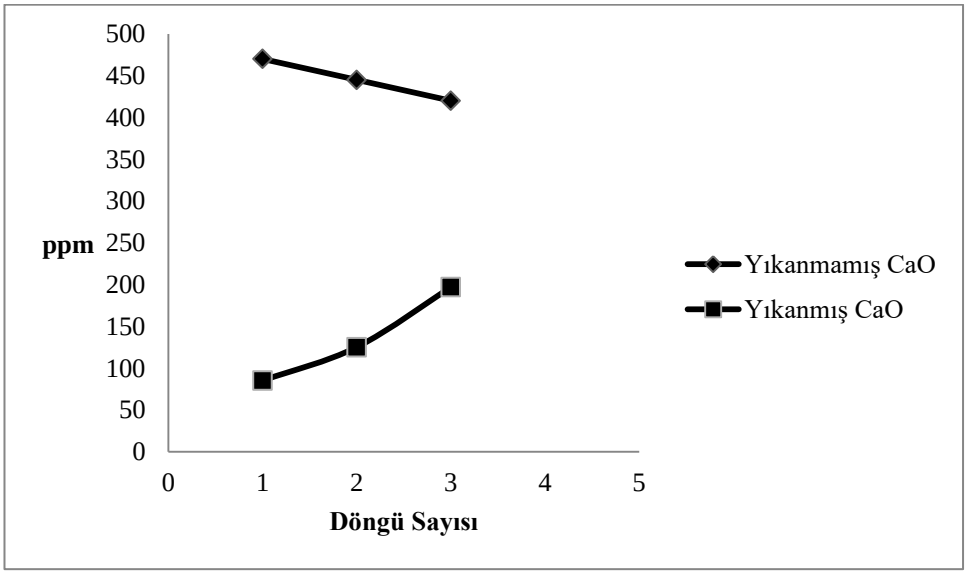
%10 daha fazladır. Katalizör kullanılarak gerçekleştirilen denemelerde ise elde edilen borik asit miktarları dördüncü döngüdeki gibidir. Ancak bu denemelerde süre 120 dk alınmış, ana çözelti pH'sı 3'e düşürülmemiştir.

Benzer şekilde, yıkama sonuçları karşılaştırıldığında dördüncü ve beşinci döngü denemelerde yıkama ile kalsiyum dışında bütün safsızlıklar kabul edilebilir oranlara kadar giderilmiştir. Buna karşılık dördüncü döngüde kalsiyumda önemli giderim sağlandığı halde beşinci döngü denemelerde yıkama ile kalsiyum giderilememiştir. Katalizör kullanılan denemelerde ise yıkanmamış borik asitte safsızlıklar oldukça düşüktür. Yıkama ile bu safsızlıklar CaO için 30 ppm in, MgO için 40 ppm in, sülfat için 60 ppm in ve sülfit için 25 ppm in altına düşmektedir. As_2O_3 de yıkama ile önemli bir değişme gözlenmemiştir, ancak 200 ppb seviyesindedir.

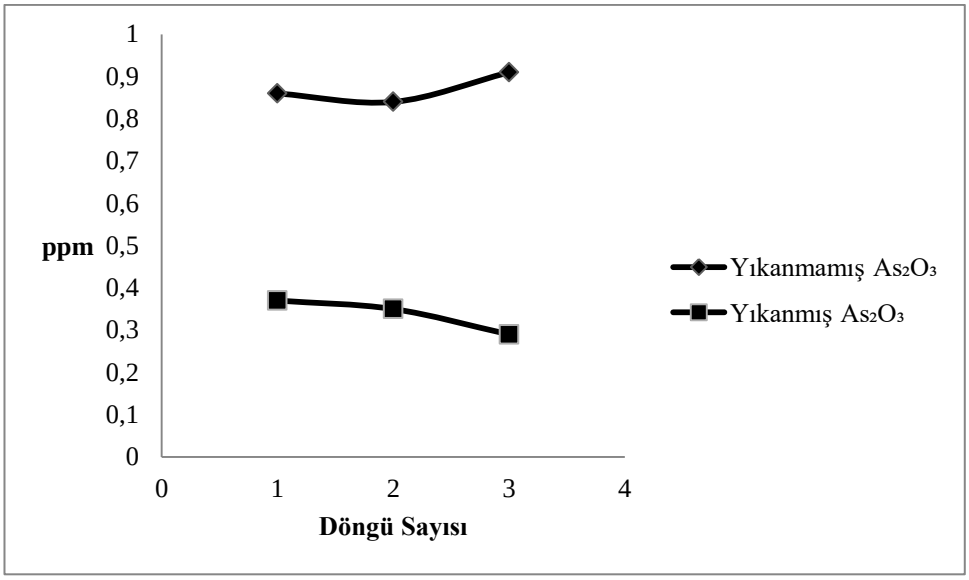
Bu açıklamalar ışığında katalizör kullanılan döngü şartlarının ve dördüncü döngü şartlarının daha uygun olduğu kabul edilebilir. Katalizör kullanılan döngüde elde edilen yıkanmamış ve yıkanmış borik asit örneklerindeki safsızlık seviyeleri, dördüncü döngüde elde edilen yıkanmamış ve yıkanmış borik asit safsızlık seviyeleri MgO, CaO, As_2O_3, SO_3^{2-} ve SO_4^{2-} bakımından Şekil 5.6, 5.7, 5.8, 5.9 ve 5.10'da, beşinci döngüde elde edilen yıkanmamış ve yıkanmış borik asit seviyeleri Şekil 5.11, 5.12, 5.13, 5.14 ve 5.15'te ve katalizör kullanılan denemelerde elde edilen yıkanmamış ve yıkanmış borik asitte MgO,CaO, SO_3^{2-} için safsızlık seviyeleri Şekil 5.16, 5.17, 5.18'de grafik olarak görülmektedir.



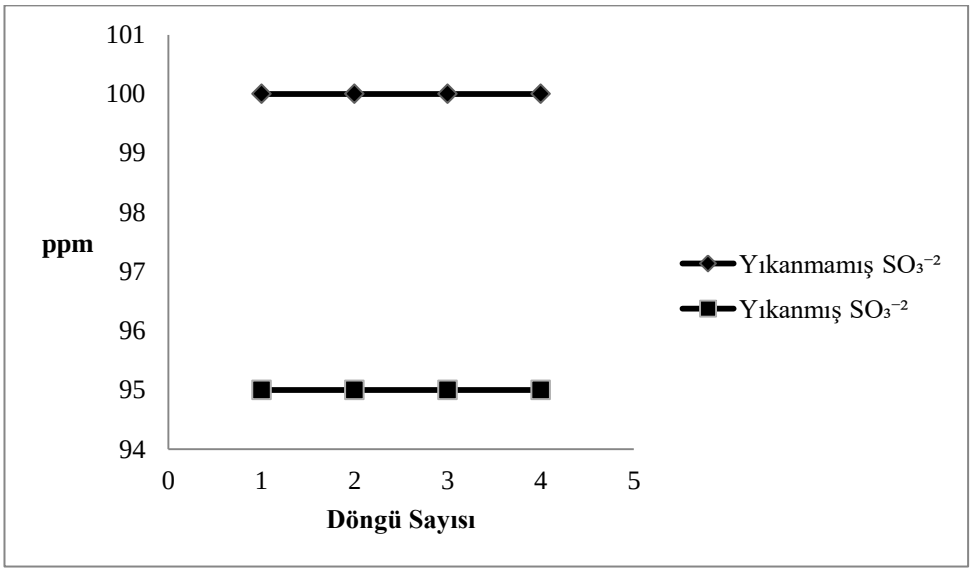
Şekil 5.6 Dördüncü döngüde elde edilen yıkanmamış ve yıkanmış borik asit örneklerinde MgO seviyeleri



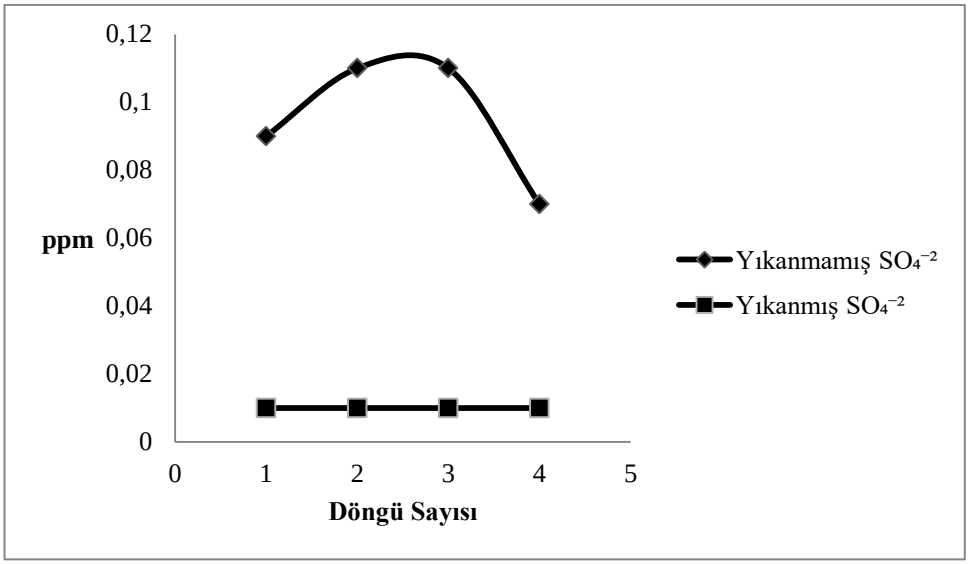
Şekil 5.7 Dördüncü döngüde elde edilen yıkanmamış ve yıkanmış borik asit örneklerinde CaO seviyeleri



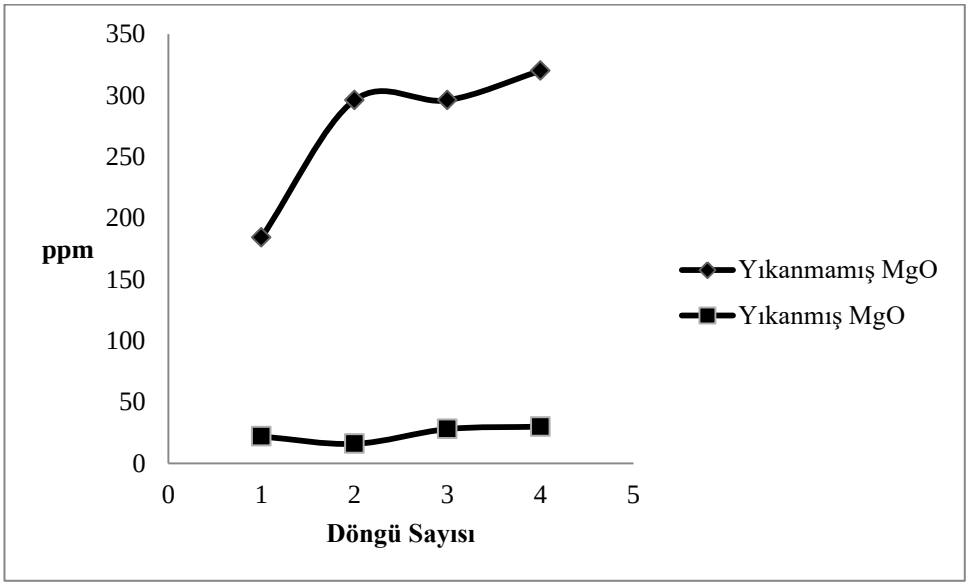
Şekil 5.8 Dördüncü döngüde elde edilen yıkanmamış ve yıkanmış borik asit örneklerinde As_2O_3 seviyeleri



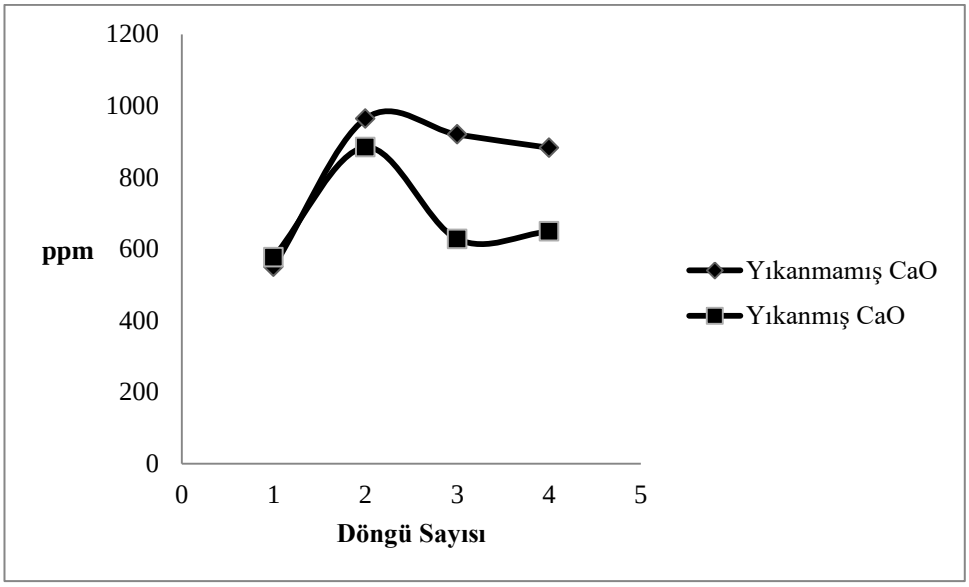
Şekil 5.9 Dördüncü döngüde elde edilen yıkanmamış ve yıkanmış borik asit örneklerinde SO_3^{2-} seviyeleri



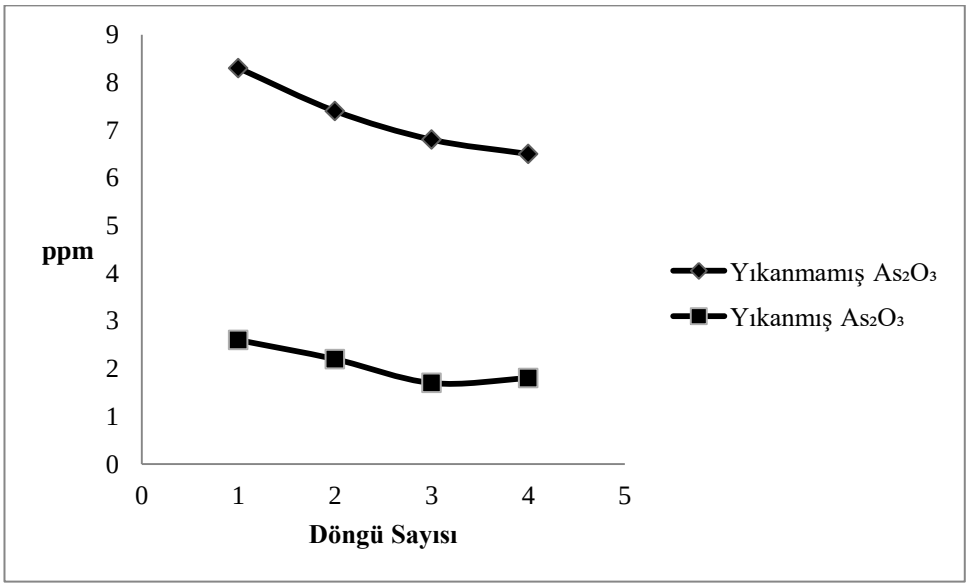
Şekil 5.10 Dördüncü döngüde elde edilen yıkanmamış ve yıkanmış borik asit örneklerinde SO_4^{2-} seviyeleri



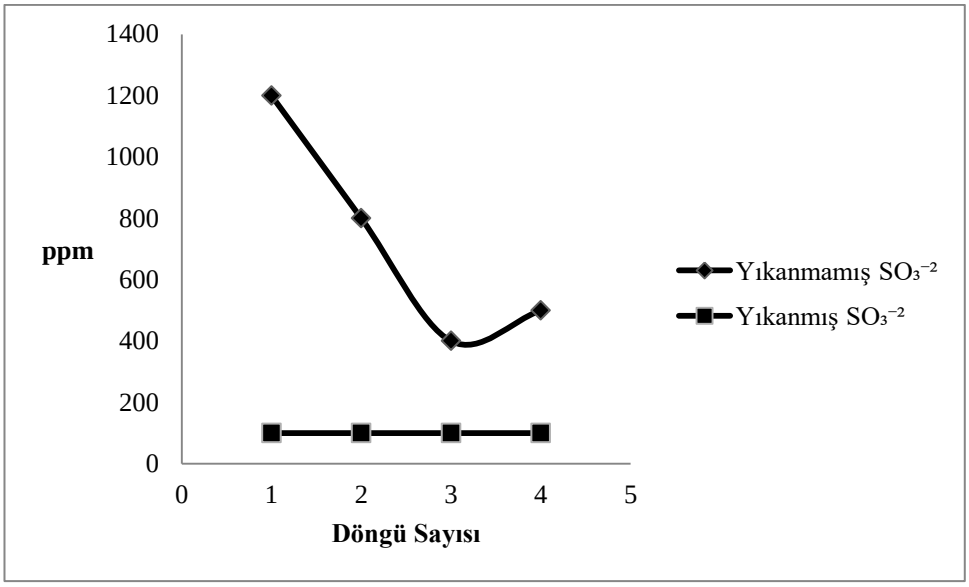
Şekil 5.11 Beşinci döngüde elde edilen yıkanmamış ve yıkanmış borik asit örneklerinde MgO seviyeleri



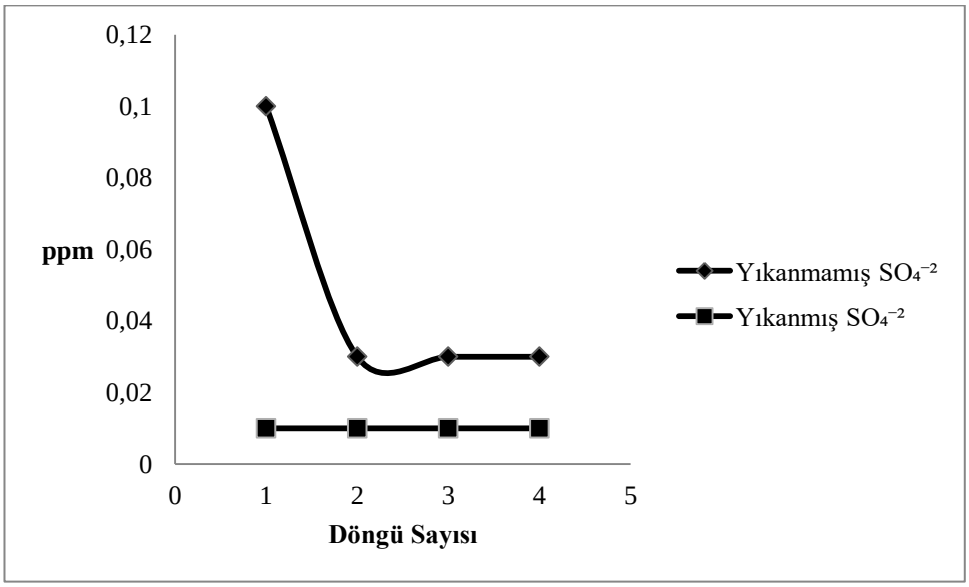
Şekil 5.12 Beşinci döngüde elde edilen yıkanmamış ve yıkanmış borik asit örneklerinde CaO seviyeleri



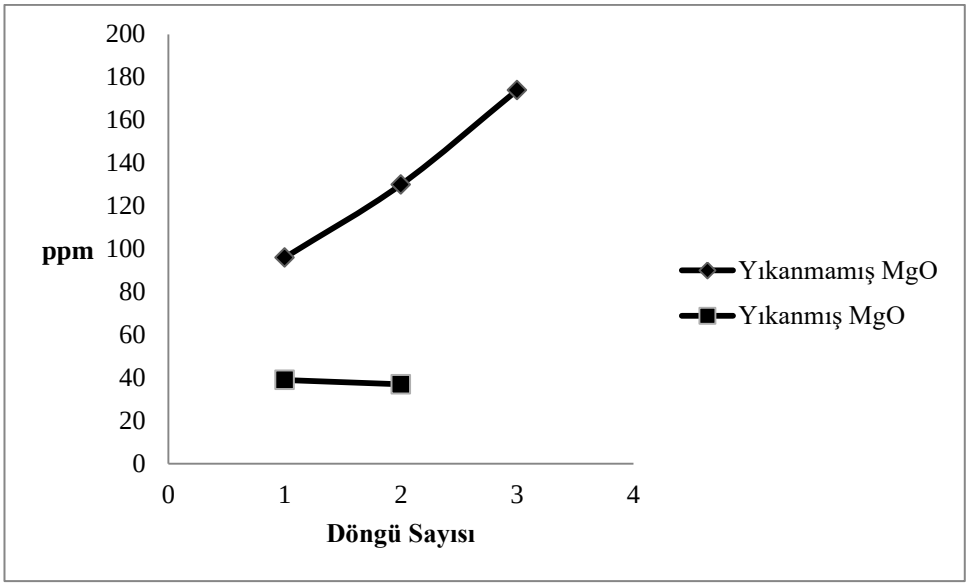
Şekil 5.13 Beşinci döngüde elde edilen yıkanmamış ve yıkanmış borik asit örneklerinde As_2O_3 seviyeleri



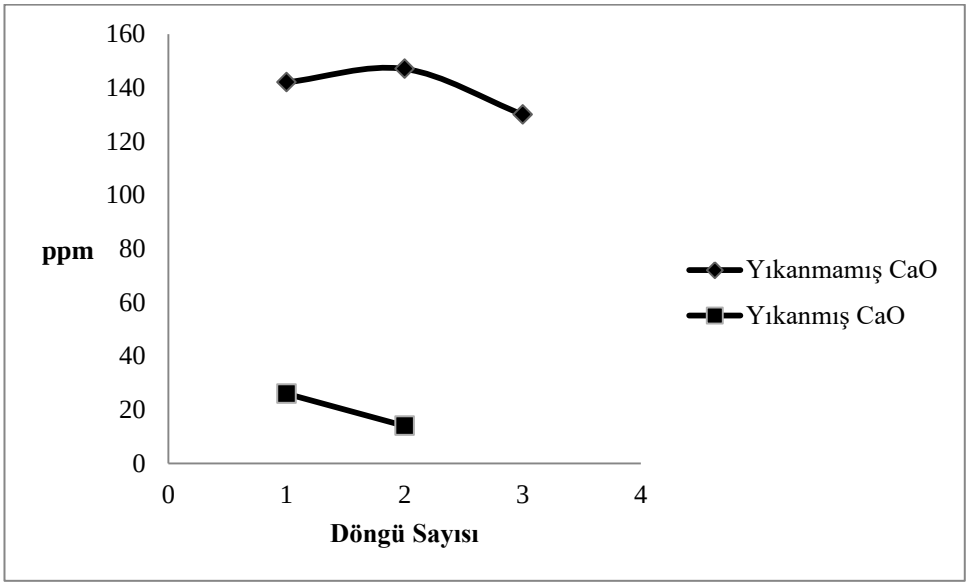
Şekil 5.14 Beşinci döngüde elde edilen yıkanmamış ve yıkanmış borik asit örneklerinde SO_3^{2-} seviyeleri



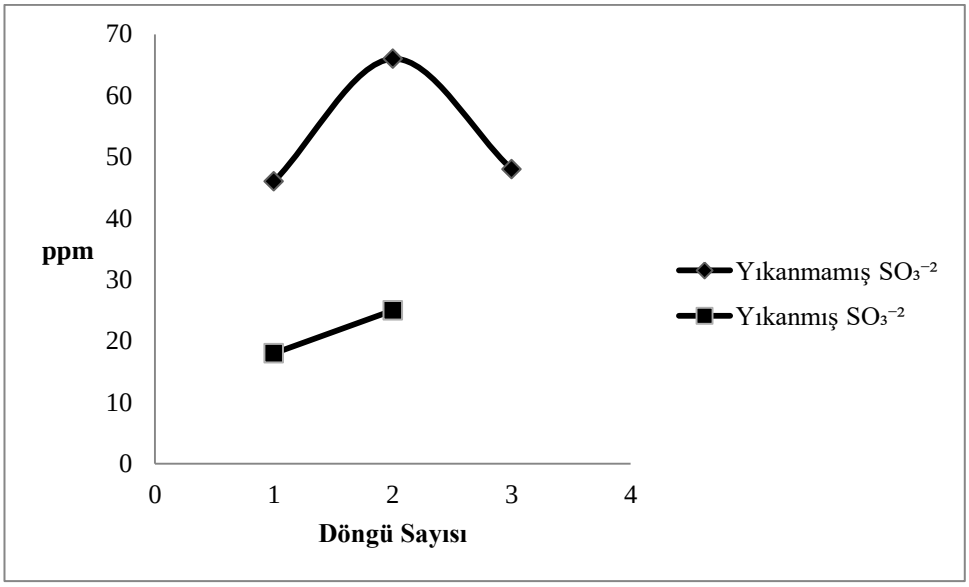
Şekil 5.15 Beşinci döngüde elde edilen yıkanmamış ve yıkanmış borik asit örneklerinde SO_4^{2-} seviyeleri



Şekil 5.16 Katalizör kullanılan denemelerde elde edilen yıkanmamış ve yıkanmış borik asit örneklerinde MgO seviyeleri



Şekil 5.17 Katalizör kullanılan denemelerde elde edilen yıkanmamış ve yıkanmış borik asit örneklerinde CaO seviyeleri



Şekil 5.18 Katalizör kullanılan denemelerde elde edilen yıkanmamış ve yıkanmış borik asit örneklerinde SO_3^{2-} seviyeleri

5.3.1 Optimizasyonda elde edilen çözeltiler

Bu çalışmalarda ana çözelti, zayıf çözelti, katı atık yıkama çözeltisi ve borik asit yıkama çözeltisi elde edilen çözelti türleridir. Ana çözelti cevherin çözünmesinden sonra yapılan süzme işleminde elde edilmiştir. Yaklaşık olarak %8,5-10,5 B_2O_3 yanında ppm mertebesinde CaO, MgO, FeO, SO_4^{2-}, SO_3^{2-} ve ppb seviyesinde As_2O_3 içermektedir. pH 4,0 ve üzerindeki değerlerde ana çözeltinin renksiz olduğu, 4'ün altındaki pH'larda ise demir çözünmesi nedeniyle sarı renkli olduğu, pH düştükçe sarı rengin koyulaştığı gözlemlenmiştir. Benzer şekilde, düşük pH değerlerinde çalışıldığında süzme işleminin başlangıcında berrak veya hafif bulanık olan çözeltinin bulanıklığının zamanla arttığı, ileri zamanlarda ise kalsiyum sülfitten gelen beyaz bir çökeltinin ve $Fe(OH)_3$'den gelen sarı-kahverengi bir çökeltinin oluştuğu tespit edilmiştir. Bu ortamda görülen beyaz kalsiyum sülfit çökeltisi aşağıdaki reaksiyona göre oluşmaktadır:

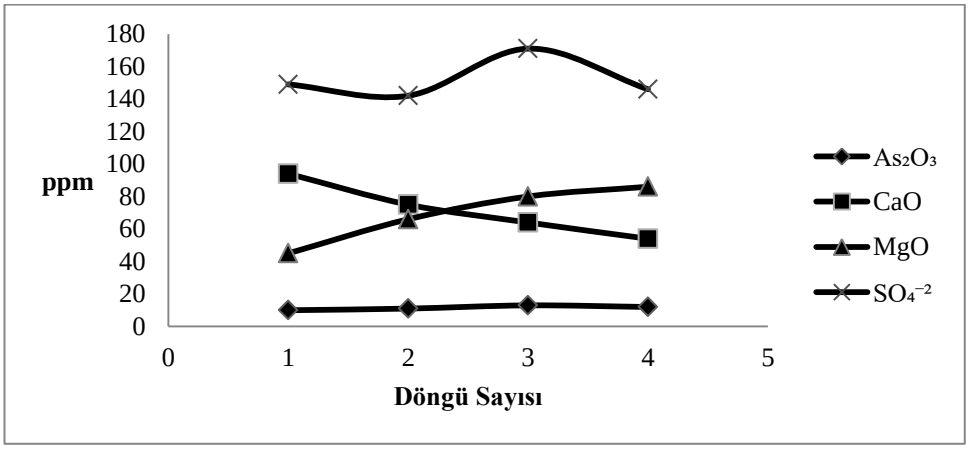
$$Ca(HSO_3)_{2(\text{ suda})} + \tfrac{1}{2}\, H_2O_{(\text{ s})} \rightleftharpoons CaSO_3.0{,}5H_2O_{(\text{ k})} + SO_{2(\text{ g})} + H_2O_{(\text{ s})} \qquad (5.13)$$

$Fe(OH)_3$ ise çözelti içindeki SO_2 uzaklaştıktan ve pH 4,0'ün üzerine çıktığı zaman

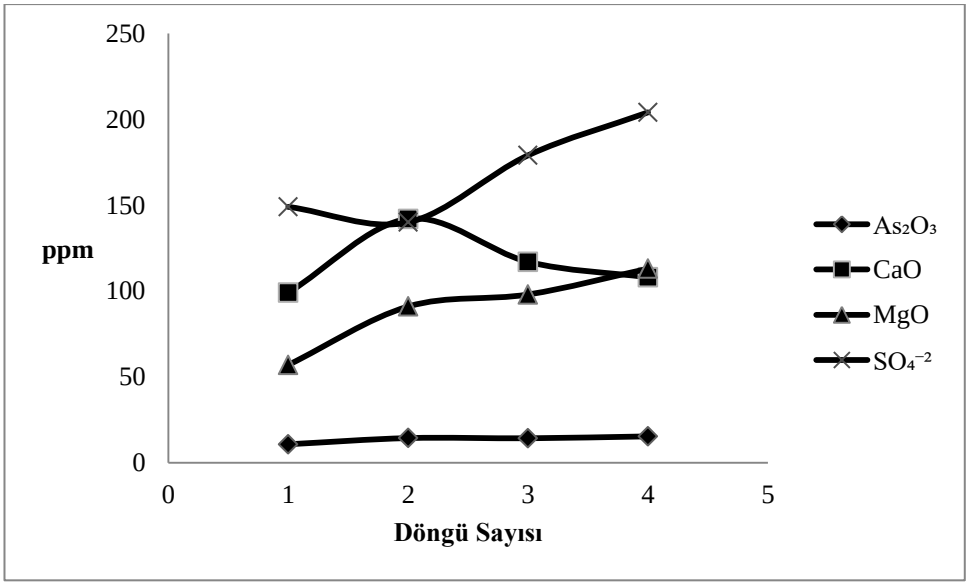
$$Fe^{3+}_{(\text{suda})} + 3OH^{-}_{(\text{suda})} \rightleftharpoons Fe(OH)_{3(\text{suda, k})} \quad (5.14)$$

reaksiyonuna göre oluşmaktadır.

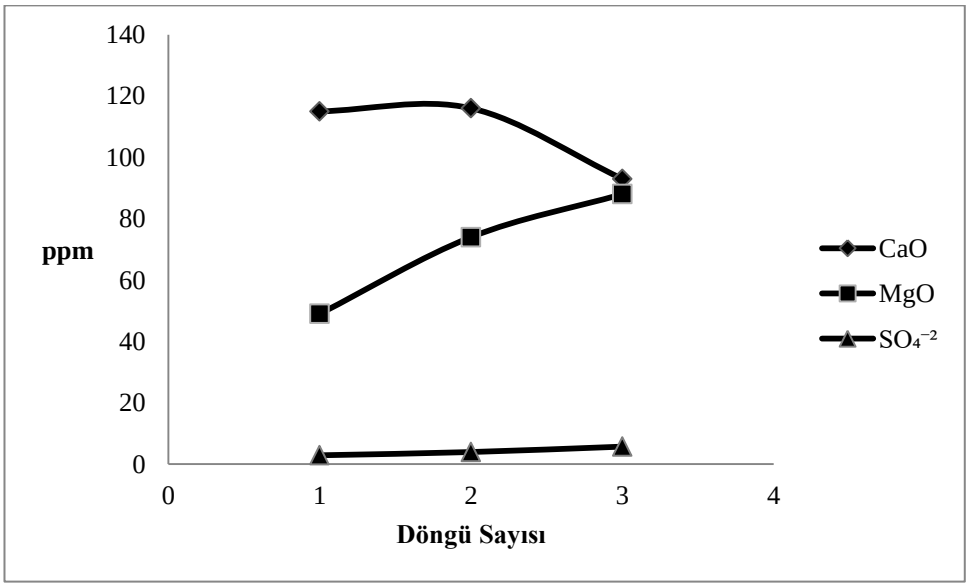
Bu nedenle süzme işleminden önce reaksiyon karışımında sülfat ve sülfit kristallerinin büyümesi için bir süre reaksiyon karışımının olgunlaşmasının beklenmesi ve böylece süzme işleminde safsızlık gideriminde kolaylık sağlayacağı düşünülmektedir. Diğer taraftan, sülfat ve sülfitin yıkama ile giderilebildiği bazı denemelerde bazen kalsiyumun, bazen magnezyumun, bazen da her ikisinin yıkama ile giderilemediği görülmektedir. Bu durum süzme işlemleri esnasında çok ince bazı minerallerin de (kolemanit veya magnezyum borat mineralleri gibi) borik asitle birlikte çöktüğünü göstermektedir. Çözeltinin olgunlaşmaya bırakılması muhtemelen bu tür oluşumların da borik aside karışmasını önleyecektir. Bu oluşumları gidermek için ayrıca flokülant kullanılan denemeler de yapılmış ve olumlu sonuçlar alınmıştır. Şekil 5.19, Şekil 5.20 ve Şekil 5.21'de Espey konsantre kolemanitiyle yapılan dördüncü ve beşinci döngü, Espey konsantre kolemanitiyle katalizör kullanılarak yapılan döngü denemelerinde elde edilen ana çözeltilerde As_2O_3, CaO, MgO ve sülfat değişimleri grafik olarak verilmektedir. Bu grafiklerde görüldüğü gibi döngü sayısı arttıkça MgO ve sülfat değerlerinde artış olduğu, As_2O_3 değerlerinin değişmediği, CaO değerlerinde ise ise belirgin bir davranış görülmediği tesbit edilmiştir.



Şekil 5.19 Espey konsantre kolemanitiyle yapılan dördüncü döngü denemelerinde ana çözeltideki bileşenler



Şekil 5.20 Espey konsantre kolemanitiyle yapılan beşinci döngü denemelerinde ana çözeltideki bileşenler

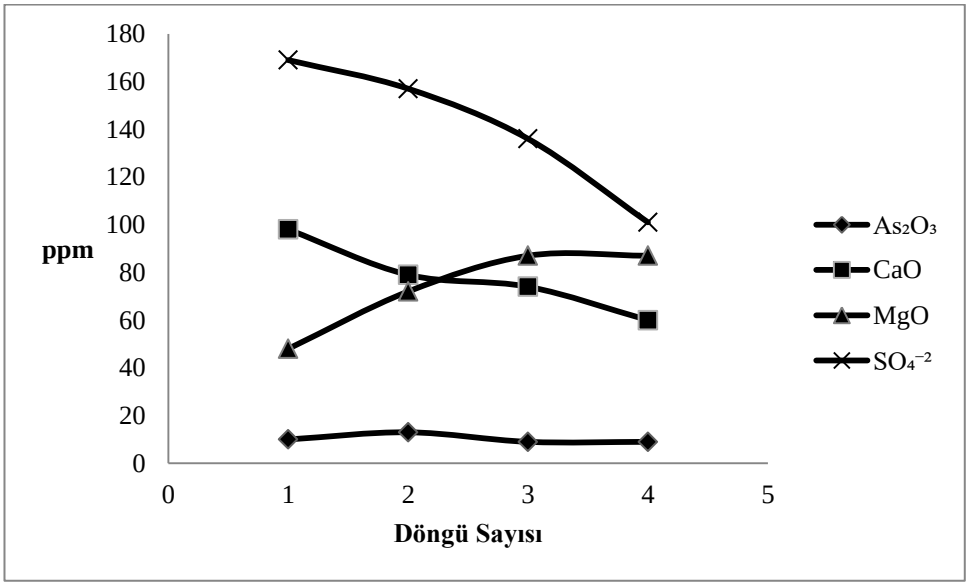


Şekil 5.21 Espey konsantre kolemanitiyle katalizör kullanılarak yapılan döngü denemelerinde ana çözeltideki bileşenler

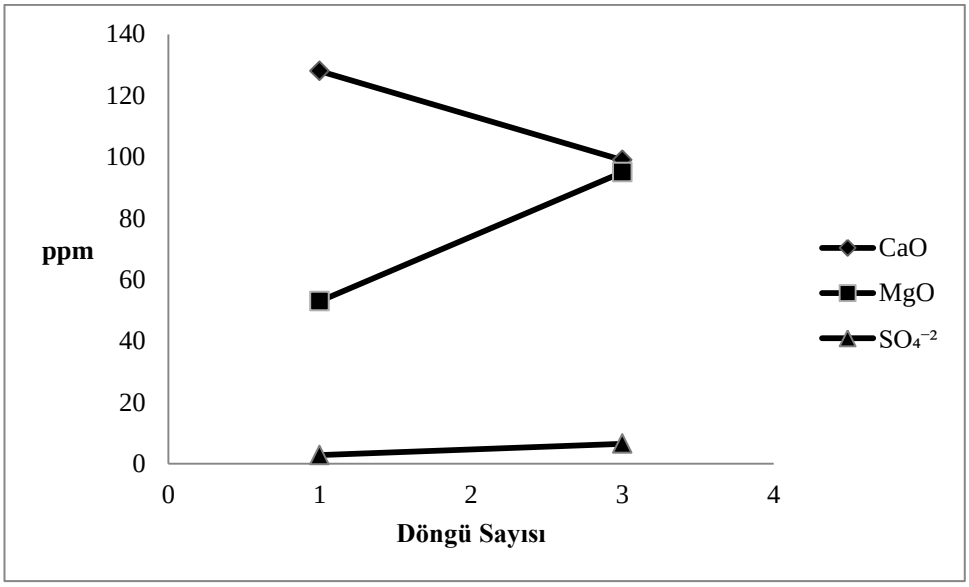
Zayıf çözeltide ana çözeltide bulunan tüm bileşenler bulunmaktadır. Ancak, B_2O_3 konsantrasyonu kristallendirmenin yapıldığı reaksiyon sıcaklığındaki doygunluk değerine kadar düşmüştür. Bu çözeltiler döngü denemelerinde yeniden kullanılmıştır.

Zayıf çözeltinin kimyasal analizinde pH yükseldikçe B_2O_3 içeriğinin arttığı görülmektedir. Bu durum suda çözünebilir poliboratlar varlığını göstermektedir. Benzer şekilde çözeltide pH arttıkça borik asidin daha çok iyonlaşması ve çözünmesi de söz konusu olmaktadır. Kristallendirme işlemleri esnasında bu çözeltinin hacmi azalmaktadır. Bu durum zayıf çözeltideki B_2O_3 dışındaki bileşenlerde bir artışa neden olmaktadır. Zayıf çözeltilerdeki CaO, MgO ve As_2O_3 gibi bileşenlerin döngü sayısı ile değişimi grafik olarak Şekil 5.22 ve Şekil 5.23'te verilmektedir.

Katı atık yıkama çözeltisi katı atığın yıkanması ile çözünmemiş cevherin kalan kısımlarının çözünmesi için yapılan liçing sonunda elde edilen çözeltidir. İçeriği genel itibariyle ana çözelti ve zayıf çözelti içeriği ile aynıdır. Bu çözelti çözme reaktörüne gönderilen zayıf çözeltinin eksiklerini tamamlamak için kullanılabilir.



Şekil 5.22 Espey konsantre kolemaniti ile yapılan dördüncü döngü denemelerde elde edilen zayıf çözeltilerin bileşimi



Şekil 5.23 Espey konsantre kolemaniti ile katalizör kullanılarak yapılan döngü denemelerde elde edilen zayıf çözeltilerin bileşimi

Yıkama sıcaklığında borik asitçe doymuş bir çözelti olan borik asit yıkama çözeltisi, reaksiyon sonunda elde edilen ham borik asit kütlesinin iki katı saf su ile yıkanması ile elde edilir. İçerisindeki Ca^{2+}, Mg^{2+}, SO_4^{2-}, SO_3^{2-} iyonları bir iyon değiştiricide tutulduktan sonra yine borik asidi yıkama amacıyla kullanılması düşünülmeli veya zayıf çözeltinin eksik miktarlarının tamamlanması için kullanılmalıdır.

5.3.2 Katı atık

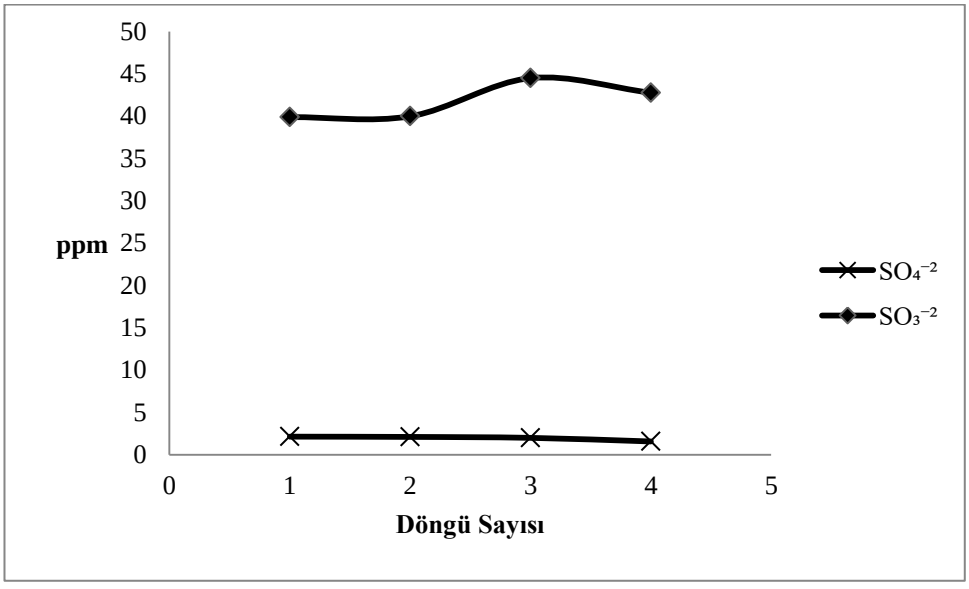
Katı atık cevherin sulu ortamda SO_2 ile reaksiyonuyla iki aşamada elde edilmiştir. Birinci aşamada cevherin B_2O_3 içeriğinin %95'den fazlası sulu çözeltiye alınmıştır. Süzme işlemi sonunda ıslak katı atık yaklaşık olarak %40-50 oranında çözelti tutmuştur. Bu çözelti ile atıkta kalan B_2O_3'ü ve çözünmemiş cevher varsa, içerdiği B_2O_3'ü çözeltiye almak için ikinci aşamada pH 4,0'te çözme işlemine tabi tutulmuş ve birinci aşamada kullanılana göre daha az miktar (yarısı kadar) su ile çözme işlemi yapılmıştır.

Katı atık esas itibariyle, cevherin içerdiği kil, kalsiyum karbonat, magnezyum karbonat ve arsenik bileşikleri ile kolemanitin sulu ortamda SO_2 ile reaksiyonu sonucunda aşağıdaki reaksiyonlara göre oluşacak kalsiyum sülfiti ve kalsiyum sülfatı içerecektir:

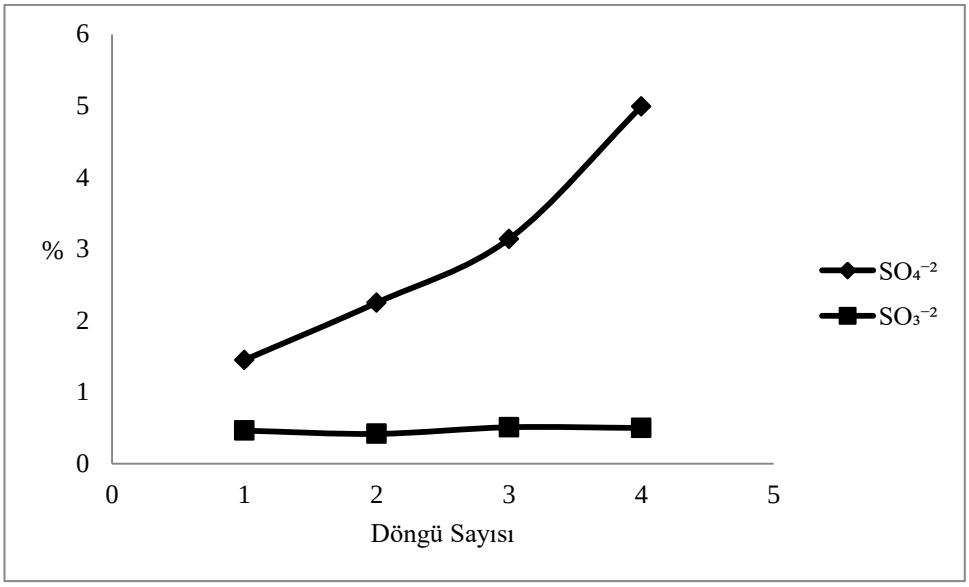
$$2CaO.3B_2O_3.5H_2O_{(k)} + 2SO_{2(g)} + 5H_2O_{(s)} \rightarrow 2CaSO_3.0{,}5H_2O_{(k)} + 6H_3BO_{3(k,suda)} \quad (5.15)$$

$$CaSO_3.0{,}5H_2O_{(k)} + 1/2O_{2(g)} + 1{,}5H_2O_{(s)} \rightarrow CaSO_4.2H_2O_{(k)} \quad (5.16)$$

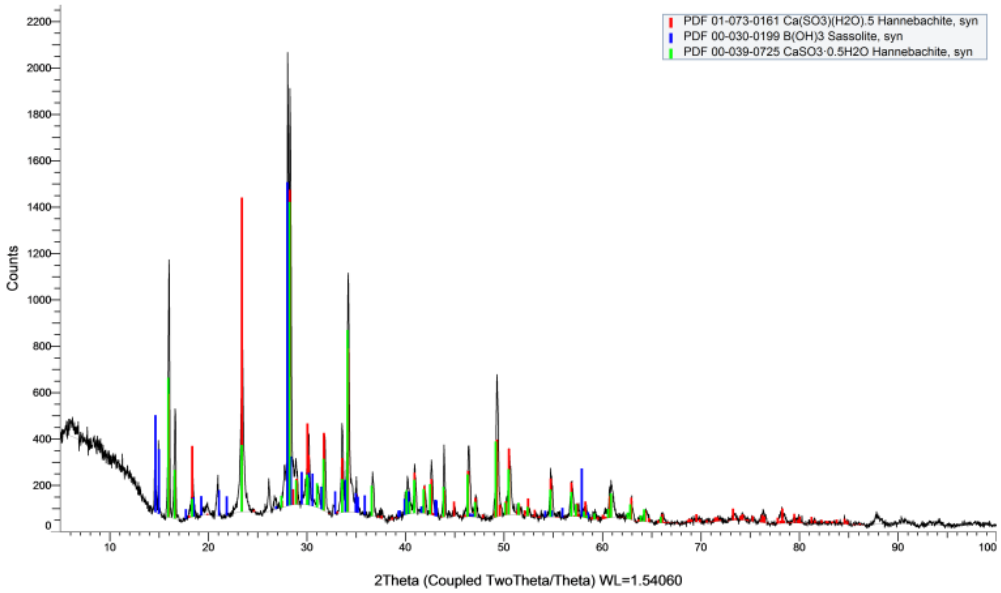
Espey konsantre kolemaniti ile yapılan 4. Döngü denemelerinde elde edilen katı atıktaki ve kalsine kolemanitle elde edilen katı atıktaki sülfat ve sülfit seviyeleri ile elde edilen bir katı atık örneğinin XRD'si ve SEM görüntüsü Şekil 5.24,5.25, 5.26 ve 5.27'de grafik olarak verilmektedir. Bu grafiklerden görüldüğü gibi, katı atıkta temel olarak $CaSO_3.0{,}5H_2O$ bulunmaktadır. Ayrıca birebir miktar da sülfat bulunmaktadır. Sülfat miktarında döngü sayısının artmasıyla bir artma eğilimi görülmektedir. Bu sülfatın esas itibarıyla magnezyumla birlikte olduğu düşünülmüştür.



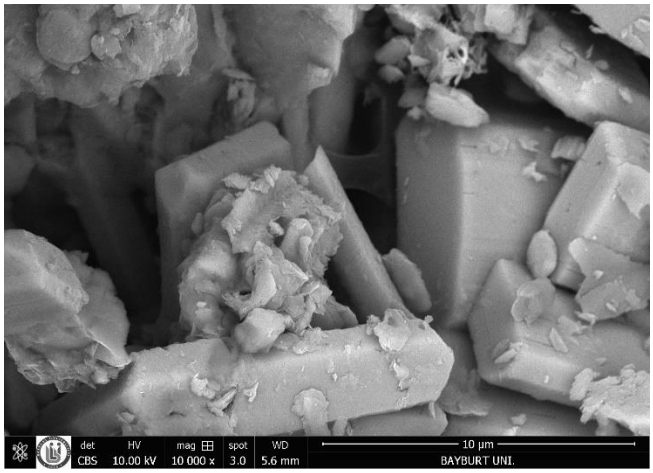
Şekil 5.24 Espey konsantre kolemanitiyle yapılan dördüncü döngü denemelerinde katı atıkta sülfat ve sülfitin durumu



Şekil 5.25 Kalsine kolemanitle yapılan ikinci döngü denemelerinde katı atıkta sülfat ve sülfitin durumu



Şekil 5.26 Çalışmalarda elde edilen bir katı atık örneğinin XRD grafiği



Şekil 5.27 Çalışmalarda elde edilen bir katı atık örneğinin SEM görüntüsü

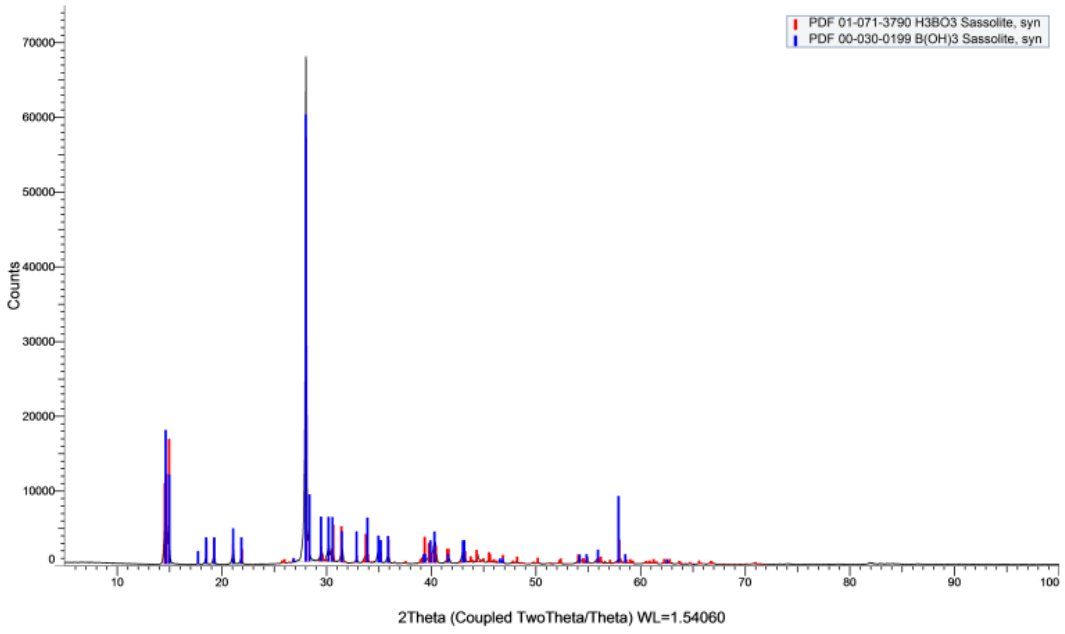
5.3.3 Borik asit

Kristallendirme işlemiyle elde edilen borik asidin içeriğinde safsızlık olarak ppm mertebesinde Ca^{2+}, Mg^{2+}, SO_4^{2-}, SO_3^{2-}, As ve Fe (düşük pH'da) içermektedir. Kristallendirme işlemi esnasında 5.6 ve 5.7 reaksiyonlarına göre oluşan ve çok küçük kristaller şeklinde olan kalsiyum sülfit, kolemanit ve magnezyum borat borik aside karışmakta ve safsızlığa neden olmaktadırlar. Bu nedenle kristalizasyon işleminden önce ana çözeltinin ikinci bir filtrasyon (polish filtrasyon) işlemine tabi tutulması uygun olacaktır.

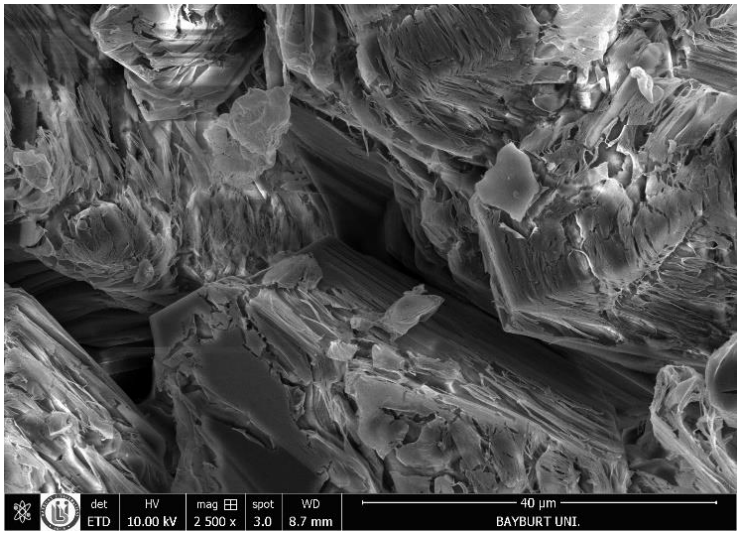
Diğer taraftan, çözme pH'sı arttıkça borat oranında artışlar olmakta daha fazla B_2O_3 zayıf çözeltide kalmaktadır. Nitekim pH 4,5'ta %5 seviyesinde olan zayıf çözeltideki B_2O_3 oranı, pH 4,0'te %4,75, pH 3,5'ta %4 ve pH 3,0'te %4'ün altına düşmektedir. Bunun neticesinde de H_3BO_3 verimi artmaktadır. En iyi çözünmenin ≈4 pH'da gerçekleştiği, bu pH'da demir çözünmesinin olmadığı veya çok az olduğu gözlenmiştir. Süzme işleminden sonra ana çözelti pH'sının SO_2 ile 3 veya daha aşağı seviyeye düşürülmesi borik asit verimini artırmaktadır. Bu takdirde hem borik asidin çözünürlüğü azalmakta ve hem de çok küçük magnezyum borat ve kalsiyum borat kristalleri $Ca(HSO_3)_2$ ve $Mg(HSO_3)_2$ şeklinde çözünerek kristallenen borik aside safsızlık olarak geçmesi önlenmektedir. Katalizör olarak kalsiyum propiyonatın kullanıldığı Espey

konsantresiyle pH 4,0'te yapılan denemelerde ise reaksiyon karışımının süzülmesinden sonra ana çözelti pH'sı düşürülmemiş, buna rağmen ana çözelti pH'sının 3,0'e düşürüldüğü denemelerdeki verim elde edilmiştir. Denemelerden birinde elde edilen bir borik asit örneğinin XRD ve SEM görüntüsü Şekil 5.28 ve Şekil 5.29'de verilmektedir. Benzer şekilde, optimum şartlarda elde edilen borik asitler için safsızlık değerleri toplu olarak Çizelge 5.2'de verilmektedir.

Optimum olarak belirlenen şartlarda gerçekleştirilen denemeleri süzme aşamasının bir kısmında normal bir şekilde süzme işlemi yapılmış, bazılarında filtreler perlitle kaplanmış, bazılarında perlite ilaveten reaksiyon karışımına flokülant ilave edilmiş, bazılarında ise ana çözelti pH'sı 3,0'e düşürülmüştür. Bazılarında ise başlangıçtaki reaksiyon karışımına katalizör olarak kalsiyum propiyonat ilave edilmiştir.



Şekil 5.28 Denemelerde elde edilen bir borik asit örneğinin XRD grafiği



Şekil 5.29 Denemelerde elde edilen bir borik asit örneğinin SEM görüntüsü

Yapılan çalışmalardan reaksiyon karışımına, flokülant ilavesinin ve filtrenin perlitle kaplanmasının, ana çözelti pH sının 3,0'e düşürülmesinin veya katalizör kullanılmasının bütün denemelerde borik asit saflığını ve verimini olumlu etkilediği anlaşılmıştır. Ana çözelti pH sının 3,0'e düşürülmesi SO_2 kaçaklarına neden olmaktadır. Bu bakımdan tüm denemelerde optimum olarak belirlenen reaksiyon sıcaklığı, pH, süre, karıştırma hızı, gaz debisi şartlarında reaksiyon karışımına yaklaşık olarak 4 g B_2O_3'e karşılık 1 g kalsiyum propiyonat veya bunun eşdeğeri miktarda propiyonik asit ilave edilmesinin uygun olacağı düşünülmektedir. Ayrıca sonraki döngülerde eksilen miktarlarda ilave edilmelidir.

5.3.4 Optimum şartlar

Bu çalışmalarda kullanılan Espey kolemaniti için belirlenen optimum şartlar ve bu şartlarda elde edilen borik asit miktarları, çözünme yüzdeleri ve verim değerleri Çizelge 5.1 ve Çizelge 5.2'de verilmektedir.

Çizelge 5.1 Optimum şartlarda yapılan çözündürme işlemlerinde elde edilen borik asit miktarları, çözünme ve verim oranları

Deneme No	Deneme Parametreleri	Cevher Türü	Çözünme (%)	Verim (%)
29	Ana çözelti pH:4	Espey konsantre	97,5	97,7
38	Ana çözelti pH:3	Espey konsantre	99,7	93,8
42	Ana çözelti pH:4 Perlit kullanıldı.	Espey konsantre	99,0	89,9
76	Ana çözelti pH: 4 Perlit ve flokülant kullanıldı.	Espey tüvenan	97,6	90,1
80	Ana çözelti pH:4 Perlit, flokülant ve katalizör kullanıldı.	Espey konsantre	98,5	93,9

Çizelge 5.2 Optimum şartlarda elde edilen borik asitlerin mevcut üretimde elde edilen borik asit safsızlıkları ile karşılaştırılması

Örnekler	Bileşenler (ppm)						
	B_2O_3*	As_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_4^{2-}	SO_3^{2-}
Satış	56,36	-	0,17	22	37	80	-
Espey katalizörlü kolemanit	56,51	0,01	-	14	37	55	25
Espey kolemanit	56,23	0,37	-	85	7	<100	<100
Tüvenan Espey kolemanit	56,01	0,27	16	267	60	100	<100
Kalsine kolemanit	56,04	0,46	5	63	50	100	100
Hisarcık kolemaniti	56,43	0,35	-	20	12	<100	<100

5.4 Sonuç

5.4.1 Kinetik çalışması sonuçları

Kinetik çalışmalarında elde edilen veriler yardımıyla grafikler çizilmiş ve bu veriler yardımıyla kinetik modellerinin tamamı hesaplanarak EK 1'de verilmiştir. Kinetik çalışmalarında elde edilen grafiklere bakıldığı zaman heterojen reaksiyon modellerine göre bir kinetik model tahmin edilmiştir. Bu veriler ışığında bilgisayar programı yardımıyla yapılan hesaplamalar sonucunda non-linear tahmin modellerinden quasi ve Newton modelleri birlikte kullanılarak aşağıda verilen şekildeki denklem elde edilmiştir:

$$1-3(1-X)^{2/3}+2(1-X) = 2.10^{-8}.(K/S)^{-0,7}.(TB)^{-2,2}.e^{(18183,4/RT)}.t$$

Bu denkleme bakıldığında çalışılan sistemin model olarak kül veya ürün filmi difüzyon modeline uygun olduğu anlaşılmaktadır. Bu denklemde K/S: katı-sıvı oranını, TB: tanecik boyutunu, T: reaksiyon sıcaklığını, t: süreyi temsil etmektedir. Elde edilen bu eşitlikte aktivasyon enerjisinin 18183,4 Joule/mol.K olarak bulunması ve tane boyutu üssünün 2,2(≈ 2) olması üründen difüzyon kontrol modeli düşüncesini doğrulamaktadır. Ayrıca karıştırma hızının B_2O_3 dönüşümü üzerinde etkili olmaması da bu görüşü desteklemektedir.

5.4.2 Optimizasyon çalışması sonuçları

Optimizasyon çalışmalarının sonunda parametrelerden pH'nın etkisinin fazla olduğu ancak reaksiyon sıcaklığı ile sürenin etkili olmadığı görülmüştür. Döngü denemelerinden de anlaşıldığı üzere pH'nın 4,0, reaksiyon sıcaklığının 70 °C ve sürenin 60 dk seçildiği şartlarda en iyi çözünme değerlerinin elde edildiği tespit edilmiştir. Yine de optimum şartlarda borik asitte safsızlıklar meydana geldiğinden ve bu safsızlıkları giderme amacıyla sürenin arttırılması ve elde edilen borik aside yıkama işlemi uygulanması gerekmektedir. Yıkama ve sürenin 120 dk'ya çıkarılması sonucunda elde edilen borik asitte Fe_2O_3, SO_4^{2-}, Ca^{2+} ve Mg^{2+} safsızlıklarının satılmakta olan borik aside göre daha düşük düzeyde olduğu tespit edilmiştir.

KAYNAKLAR

Abalı, Y. ve Arga, A. 2006. Kolemanitin asetik asit çözeltilerinde çözünmesinin optimizasyonu. Celal Bayar Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi. 2.2, 89-97.

Akıncıoğlu, K. 2015. Kalsiyum propiyonatın borik asit kristal büyüme hızına etkisinin incelenmesi. Yüksek lisans tezi. İstanbul Teknik Üniversitesi, 103 s., İstanbul.

Asseo, E. 1965. Process for the manufacture of boric acid from calcium borate ores. Publication Number: GB1007873A

Bayca, S. U., Kocan, F. and Abali, Y. 2013. Dissolution of colemanite process waste in oxalic acid solutions. Environmental Progress & Sustainable Energy, 33, 1111-1116.

Bor Sektörü Raporu, 2017. Web sitesi. http://www.enerji.gov.tr. Erişim Tarihi: 28.11.2018.

Çalık, A. 2002. Türkiye'nin bor madenleri ve özellikleri. Mühendis ve Makine Dergisi. 508, s. 36-41., Ankara.

Çavuş, F. and Kuşlu, S. 2005. Dissolution Kinetics of Colemanite in Citric Acid Solutions Assisted by Mechanical Agitation and Microwaves. Industrial Engineering Chemistry Research, 44, 8164–8170.

Çelik, C. 1996. Tasarımda yönlendirilmiş deney teknikleri. Endüstri Mühendisliği. 7, 14-20.

Çelikoyan, B. K. 2008. Kolemanitten propiyonik asit varlığında borik asit üretim prosesinin geliştirilmesi. Doktora Tezi. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 170 s., İstanbul.

Ekinci, Z., Beşe, A. V., Ata, O. N. and Şayan, E., 2007. Optimization and modeling of boric acid extraction from colemanite in water saturated with carbon dioxide and sulphur dioxide gases. International Journal of Mineral Processing. 82, 187–194.

Elçiçek, H., Akdoğan, E. and Karagöz, S. 2014. The use of artificial neural network for prediction of dissolution kinetics. The Scientific World Journal, 9.

Girgin, T. and Ayabak, M. 2004. Dissolution Behaviour of Colemanite in HCl-H_2O, HCl-C_2H_5OH-$H_2O$and HCl-C_2H_5OH Solvent Systems. Uluslararası Bor Sempozyumu, Eskişehir, Türkiye.

Gökçe, B. and Taşgetiren, S. 2009. Kalite için deney tasarımı. Makine Teknolojileri Elektronik Dergisi, 6, 71-83.

Guliyev, R., Kuşlu, S., Çalban, T. and Çolak, S. 2012. Leaching kinetics of colemanite in ammonium hydrogen sulphate solutions. Journal of Industrial Engineering Chemistry, 18, 1202–1207.

Guliyev, R., Kuşlu, S., Çalban, T. and Çolak, S. 2012. Leaching kinetics of colemanite in potassium hydrogen sulphate solutions. Journal of Industrial Engineering Chemistry, 18, 38–44.

Gür, A. and Alkan, M. E. 2008. Leaching Kinetics of Colemanite in Perchloric Acid Solutions. Journal of Chemical Engineering of Japan, 41, 354-360.

Helvacı, C. 2003. Türkiye borat yatakları: jeolojik konumu, ekonomik önemi ve bor politikası. Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi. 5, 4-41.

Kalafatoğlu, İ. E., Örs, N., Konukman, A. E. ve Özdemir, S. S. 2000, Borik asit üretiminde ürün saflığının iyon değiştirici reçine kullanılarak artırılması. IV. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi Bildiriler Kitabı, 550-555.

Karagöz. Ö. and Kuşlu, S. 2017. Dissolution kinetics of colemanite in potassium dihydrogen phosphate solution (KH_2PO_4). International Journal of Hydrogen Energy, 42, 23250-23259.

Karakaş, İ. H. 2012. Kükürt dioksidin sulu çözeltileriyle üleksitten borik asit ve sodyum sülfit üretiminin incelenmesi. Doktora tezi. Atatürk Üniversitesi, 188 s, Erzurum.

Kayı, Y. 2006. Plastik enjeksiyon prosesindeki parametrelerin çekme problemine etkilerinin Taguchi metodu ile incelenmesi. Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

Kılıç, B. 2005. Borik Asit Üretimi. Web sitesi. http://www.kimyamühendisliği.com, Erişim Tarihi: 01.06.2014.

Kızılca, M. and Çopur, M. 2015. Kinetic Investigation of Reaction Between Colemanite Ore and Methanol. Journal Chemical Engineering Communications, 202, 1528-1534.

Kurtbaş, A., Kocakerim, M.M., Küçük, Ö. and Yartaşı, A., 2006, Dissolution of Colemanite in Aqueous Solutions Saturated with Both Sulfur Dioxide(SO2) Gas and Boric Acid. Industrial Engineering Chemistry Research. 45, 1857-1863.

Levenspiel, O. 1999. Chemical Reaction Engineering. John wiley & Sons, Toronto

Nyvlt, J. 2001. Solubilities of magnesium sulfites. Journal Thermal Analysis and Calorimetry, 66, 509-512.

Korucu, H. 2010. Kükürt dioksit ile doyurulmuş sularda kolemanitin çözünürlüğünün optimizasyonu. Yüksek lisans tezi. Atatürk Üniversitesi, Erzurum.

Kocakerim, M. M. ve Alkan, M. 1988. Dissolutions kinetics of colemanite in SO_2-saturated water. Hydrometallurgy, 19, 385-392.

Özmetin, C., Kocakerim. M. M., Yapıcı, S. And Yartaşı, A. 1996. A semi-empirical kinetic model for dissolution of Colemanite in aqueous CH_3COOH solution. Industrial & Engineering Chemistry Research, 35, 2355-2359.

Küçük, N. 2013. Kükürt dioksit ile doyurulmuş sularda flaş kalsine kolemanitin çözünürlüğünün optimizasyonunda Taguchi yönteminin uygulanması. Yüksek lisans tezi. Kırgızistan Türkiye Manas Üniversitesi, Bişkek.

Küçük, Ö., Kocakerim, M. M., Yartaşı, A. and Çopur, M. 2002. Dissolution of kestelek's colemanite containing clay minerals in water saturated with sulphur dioxide. Industriel & Engineering Chemistry Researces. 41, 12, 2853-2857.

Özmetin, C., Aydın, Ö., Kocakerim, M.M., Korkmaz, M. and Özmetin, E. 2009. An empirical kinetic model for calcium removal from calcium impurity-containing saturated boric acid solution by ion exchange technology using Amberlite IR–120 resin. Chemical Engineering Journal, 148, 420–424.

Porslu, K. ve Arslan, İ.H. 1995. Dünya bor mineralleri ve bileşikleri üretiminde Türkiye'nin yeri. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, s. 33-42.

Sis, H., Bentli, İ., Demirkıran, N. and Ekmekyapar, A. 2017. Dissolution kinetics of colemanite in HCl solutions by measuring particle size distributions. Separation Science and Technology, 53.

Şimşek, H. M., Guliyev, R. and Beşe, A. V. 2018. Dissolution kinetics of borogypsum in di-ammonium hydrogen phosphate solutions. International Journal of Hydrogen Energy, 1-9.

Şirvancı, M. 1997. Kalite için deney tasarımı 'Taguchi yaklaşımı', Literatür yayınları, 110 s., İstanbul.

Tai, C.Y. and Chen, P.C. 1995. Crystal Growth and Agglomeration of Calcium Sulfite Hemihydrate Crystals. Industrial Engineering Chemistry Research, 34, 1342-1351.

Wisemann, J. 1950. Process for the manufacture of boric acid, US Patent No: 2, 531, 182

Yeşilyurt, M. 2004. Determination of the optimum conditions for the boric acid Extraction from colemanite ore in HNO_3 solutions, Chemical Engineering and Processing, 43, 1189–1194.

Zdanovskii, A.S. and Imamutdinova, V.M. 1963. Rate of Solution of Natural Borates in HCl Solutions, Zhurnal neorganicheskoi khimii, 36, 1675-1680

EK 1 Kinetik Çalışmalarında Kullanılan Modeller ve Formülleri

Kinetik modelleri			**Formül**	**r**
Sabit boyutlu taneciklerde reaksiyon vermemiş nüve modeli	**Akışkan filminden difüzyon kontrollü**	**Yassı plaka**	$\mathbf{X= 8.10^{-5}.(K/S)^{-0,24}.(TB)^{-0,6}.e^{(8590/(8,314xT))}.t}$	0,16
		Silindir	$\mathbf{X= 8.10^{-5}.(K/S)^{-0,24}.(TB)^{-0,6}.e^{(8590/(8,314xT))}.t}$	0,16
		Küre	$\mathbf{X= 8.10^{-5}.(K/S)^{-0,24}.(TB)^{-0,6}.e^{(8590/(8,314xT))}.t}$	0,16
	Üründen difüzyon kontrollü	**Yassı plaka**	$\mathbf{X^2= 3,0.10^{-3}.(KH)^{-1,5}.(K/S)^{-0,5}.(TB)^{-1,6}.e^{(15181/(8,314xT))}.t}$	0,85
			$\mathbf{X^2= 4.10^{-7}.(K/S)^{-0,49}.(TB)^{-1,6}.e^{(15181/(8,314xT))}.t}$	0,85
		Silindir	$\mathbf{X+(1-X)Ln(1-X) = 5.10^{-8}.(K/S)^{-0,6}.(TB)^{-2}.e^{(17300,9/(8,314xT))}.t}$	0,89
		Küre	$\mathbf{1-3.(1-X)^{2/3}+2.(1-X) = 2.10^{-8}.(K/S)^{-0,7}.(TB)^{-2,2}.e^{(18183,4/(8,314xT))}.t}$	**0,91**
	Kimyasal reaksiyon kontrollü	**Yassı plaka**	$\mathbf{X= 8.10^{-5}.(K/S)^{-0,2}.(TB)^{-0,65}.e^{(8590/(8,314xT))}.t}$	0,16
		Silindir	$\mathbf{1-(1-X)^{(1/2)}= 1,3.10^{-5}.(K/S)^{-0,3}.(TB)^{-0,86}.e^{(10494/(8,314xT))}.t}$	0,58
		Küre	$\mathbf{1-(1-X)^{(1/3)}= 6.10^{-7}.(K/S)^{-0,4}.(TB)^{-0,95}.e^{(11186/(8,314xT))}.t}$	0,66
İlerleyen dönüşüm modeli	**Akışkan filminden difüzyon kontrollü**	**Küçük partikül (stokes rejimi)**	$\mathbf{1-(1-X)^{(2/3)}= 3.10^{-5}.(K/S)^{-0,3}.(TB)^{-0,8}.e^{(9829/(8,314xT))}.t}$	0,49
		Büyük partikül	$\mathbf{1-(1-X)^{(1/2)}= 1.10^{-5}.(K/S)^{-0,3}.(TB)^{-0,86}.e^{(10494/(8,314xT))}.t}$	0,59
	Kimyasal reaksiyon kontrollü	**Küçük partikül (stokes rejimi)**	$\mathbf{1-(1-X)^{(1/3)}= 6.10^{-6}.(K/S)^{-0,4}.(TB)^{-0,95}.e^{(11186/(8,314xT))}.t}$	0,66
		Büyük partikül	$\mathbf{1-(1-X)^{(1/3)}= 6.10^{-6}.(K/S)^{-0,4}.(TB)^{-0,95}.e^{(11186/(8,314xT))}.t}$	0,66
Diğer modeller		**Avrami**	$\mathbf{(-ln(1-X))= -9337,25.(K/S)^{0,9}.(TB)^{0,3}.e^{(11312,9/(8,314xT))}.t^{-0,9}}$	0,91
		1.Mertebe yalancı homojen	$\mathbf{(-ln(1-X))= 7.10^{-6}.(K/S)^{-0,5}.(TB)^{-1}.e^{(12464/(8,314xT))}.t}$	0,76
		2.Mertebe yalancı homojen	$\mathbf{1/(1-X)= 3.10^{-5}.(K/S)^{0,93}.(TB)^{-0,97}.e^{(11367,7/(8,314xT))}.t}$	0,55

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Mustafa DAĞ

Doğum Yeri : İskenderun

Doğum Tarihi : 09.09.1983

Medeni Hali : Bekar

Yabancı Dili : İngilizce

Adres : Çankırı Karatekin Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Kat:1 No:111

Tel : 05354423247

E-posta : mudag1983@gmail.com

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise : Barbaros Lisesi, 2002

Lisans : Cumhuriyet Üniversitesi, 2007

Yüksek Lisans : Selçuk Üniversitesi, 2010

Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yıl

- Çankırı Karatekin Üniversitesi, 2011-devam

Yayınları (SCI ve diğer)

1-AHMETLİ GÜLNARE, DAĞ MUSTAFA (2012). Mechanical and thermal studies on epoxy toluene oligomer modified epoxy resin marble waste composites. Polymer Composites, 33(8), 1455-1463., Doi: 10.1002/pc.22274 (Yayın No: 1375411)

2-AHMETLİ GÜLNARE, DAĞ MUSTAFA (2012). Recycling studies of marble processing waste Composites based on commercial epoxy resin. Journal of Applied Polymer Science, 125(1), 24-30., Doi: 10.1002/app.34548 (Yayın No: 1375408)

3-YALÇIN ZEHRA GÜLTEN, ÇORBACIOĞLU BURCU DİDEM, AYDOĞMUŞ ERCAN, DAĞ MUSTAFA (2018). The Study of Dehydration and Rehydration Kinetics of Phaseolus Vulgaris. Journal of Current Researches on Engineering,Science and Technology, 4(1), 1-18., Doi: 10.26579/jocrest-4.1.1 (Kontrol No: 4564532)