ÇANKIRI KARATEKİN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DOKTORA TEZİ

ATMOSFERİK BASINÇTA VE BASINÇ ALTINDA ÜLEKSİTTEN SAF KARBONDİOKSİT VE BACA GAZI İLE SODYUM PENTABORAT ELDE EDİLMESİNİN OPTİMİZASYONU

VEYSEL SELİMOĞLU

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ÇANKIRI
2016

Her hakkı saklıdır.

ÖZET

Doktora Tezi

ATMOSFERİK BASINÇTA VE BASINÇ ALTINDA ÜLEKSİTTEN SAF CO_2

VE

BACA GAZI İLE SODYUM PENTABORAT ELDE EDİLMESİNİN

OPTİMİZASYONU

Veysel SELİMOĞLU

Çankırı Karatekin Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. M.Muhtar KOCAKERİM

Üleksit ülkemizin en önemli bor cevherlerinden biridir. Halen bazı ülkelerde üleksitin sülfürik asitle reaksiyonundan borik asit üretilmektedir. Bu cevherden diğer bor bileşiklerinin de elde edilmesi önem arz etmektedir.

Bu çalışmada üleksitin karbondioksitle sulu ortamda çözünmesinin optimum şartları incelenmiştir. Bu amaçla saf karbon dioksit ve sentetik baca gazı ile atmosferik şartlarda orijinal ve 160^oC de kalsine edilmiş üleksitin sulu ortamda çözünmesinin optimizasyonu ve basınç altında orijinal üleksit cevherinin sulu ortamdaki çözünmesinin optimizasyonu incelenmiştir.

Atmosferik şartlarda saf karbon dioksit ve sentetik baca gazı ile yapılan çalışmalarda sıcaklık, tane boyutu, katı/sıvı oranı ve reaksiyon süresi parametre olarak kullanılmıştır. Basınç altında saf karbon dioksitle yapılan çalışmalarda sıcaklık, tane boyutu, katı/sıvı oranı, reaksiyon süresi ve basınç parametre olarak kullanılmıştır.

Atmosferik şartlarda orijinal cevherle saf CO_2 kullanılarak yapılan çözünme denemelerinde optimum şartlar; sıcaklık için 70$^oC(A_3)$, tane boyutu için -250µm(B_1), süre için 120 dak(C_3) ve katı/sıvı oranı için 125g/500 g su (D_1) bulunmuştur. Teorik tahmini değer %94,65, gözlemlenen değer %92,36 ve güven aralığı %94,65 ±8,94 olarak belirlenmiştir.

Atmosferik şartlarda 160^oC de kalsine edilmiş cevherle saf CO_2 kullanılarak yapılan çözünme denemelerinde optimum şartlar; sıcaklık için 90$^oC(A_4)$, tane boyutu için -75 µm(B_3), süre için 60 dak(C_1) ve katı/sıvı oranı 100g/500 g su(D_1) bulunmuştur. Teorik tahmini değer %95,42, gözlemlenen değer 93,45, güven aralığı %95,42 ± 13,86 olarak belirlenmiştir.

Atmosferik şartlarda orijinal cevherle sentetik baca gazı kullanılarak yapılan çözünme denemelerinde optimum şartlar; sıcaklık için 55^{o}C(A_2), tane boyutu için -125 µm (B_4), süre için 150 dak(C_4) ve katı/sıvı oranı için 165 g/500 g su (B_2) bulunmuştur. Teorik tahmini değer %73,55, gözlemlenen değer %71,1 ve güven aralığı %73,55± 23,61 olarak belirlenmiştir.

Basınç altında original cevherle saf CO_2 kullanılarak yapılan çözünme denemelerinde optimum şartlar; katı/sıvı oranı için 75 g/300 g su (A_1), basınç için 15 bar(B_3), sıcaklık için 80^{o}C(C_1), süre için 60 dak(D_3) ve tane boyutu için -150 µm(E_1) olarak bulunmuştur. Teorik tahmini değer %100, gözlemlenen değer 97,45 ve güven aralığı 100± 3,18 olarak belirlenmiştir.

Basınç altında saf karbon dioksit ile yapılan çalışmalardan elde edilen çözeltiler ya püskürtmeli bir kurutucuda kurutulmuş, ya da çözelti, yoğunluğu 1,25 g/mL ye kadar konsantre edildikten sonra soğutularak kristallendirilmiştir. Püskürtmeli kurutucuda %69 B_2O_3 içeren ve $Na_2B_{10}O_{16}.6H_2O$ ya tekabül eden, konsantre çözeltiden elde edilen ürünün ise %59 B_2O_3 içeren ve $Na_2B_{10}O_{16}.10H_2O$ ya tekabül eden ürünler olduğu görülmüştür.

2016, 141 sayfa

Anahtar Kelimeler: Üleksit, karbon dioksit, bacagazı, sodyum pentaborat, optimizasyon, Taguchi

ABSTRACT

Phd Thesis

OPTIMIZATION OF PRODUCTİON OF SODIUM PENTABORATE
FROM ULEXITE WITH PURE CARBON DIOXIDE
AND FLUE GAS UNDER PRESSURE
AND AT ATMOSPHERIC PRESSURE

Veysel SELİMOĞLU

Cankiri Karatekin University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemical Engineering

Supervisor: Prof. M.Muhtar KOCAKERİM

Ulexite is one of the most important boron ores of our country. Presently, boric acid is produced by reaacting ulexite with sulphuric acid in some countries. To produce another boron compounds from this ore is important, too.

In this study, optimum conditions of dissolution of ulexite have been investigated in water saturated with CO_2. For this purpose, optimization of dissolution of original ulexite ore and ulexite ore calcined at 160^oC have been examined in water saturated with CO_2 at atmospherical pressure. Also, this optimization has been realised for dissolution of original ulexite ore in aqueous media under CO_2 pressure.

Temperature, particle size, solid to liquid ratio and reaction time have been chosen as parameters in the experiments carried out with pure CO_2 and synthetical flue gas at atmospherical pressure. The parameters chosen for studies under pure CO_2 pressure are temperature, particle size, solid to liquid ratio, reaction time and pressure, too.

In experiments carried out with original ore using pure CO_2 under the atmospherical conditions, optimum conditions of dissolution have been found out 70^oC for temperature(A_3), -250 μm for particle size(B_1), 120 min for time(C_3) and 125 g/500 g su for solid to liquid ratio(D_1). Theoretical estimation value is 94.65%, observed value, 92.36% and confidence limit, 94.65% ±8.94.

In experiments carried out with ore calcined at 160^oC using pure CO_2 under the atmospherical conditions, optimum conditions of dissolution have been found out 90^oC for temperature(A_4), -75 μm for particle size(B_3), 60 min for time(C_1) and 100 g/500 g su for solid to liquid ratio(D_1). Theoretical estimation value is 95.42%, observed value, 93.45% and confidence limit, 95.42% ±13.86.

In experiments carried out with original ore using flue gas prepared synthtically under the atmospherical conditions, optimum conditions of dissolution have been found out 55^{o}C for temperature(A_2), -125 μm for particle size(B_4), 150 min for time(C_4) and 165 g/500 g su for solid to liquid ratio(D_2). Theoretical estimation value is 73.55 %, observed value, 71.1% and confidence limit, 73.55% ±23.61.

In experiments carried out with original ore using pure CO_2 under pressure, optimum conditions of dissolution have been found 75 g/300g water for solid to liquid ratio(A_1), 15 bar for pressure(B_3), 80^{o}C for temperature(C_1), 60 min for time(D_3) and -150μm for particle size(E_1). Theoretical estimation value is 100,00 %, observed value, 97.45% and confidence limit, 100,00% ±3.18.

The solutions from experiments with pure CO_2 under pressure were dried in spray drier or after it was concentrated up to 1.25 g/mL of density, was crystallized. A product including 69% B_2O_3, $Na_2B_{10}O_{16}.6H_2O$ was obtained in spray drier and a product including 59% B_2O_3, $Na_2B_{10}O_{16}.10H_2O$ was obtained.

2016, 141 pages

Keywords: Ulexite, carbon dioxide, flue gas, sodiyum pentaborate, optimization, Taguchi

TEŞEKKÜR

Tüm akademik çalışma sürecimde beni çalışmaya yönelten ve bana rehberlik yapan, ilgi ve desteğini hiçbir zaman esirgemeyen, çalışmanın her aşamasında değerli görüşleriyle bana katkıda bulunan, kısacası varlığıyla bu çalışmanın teoriden gerçeğe dönüşmesini sağlayan ve ülkemizde alanında otorite kabul edilen saygıdeğer danışman hocam Sayın Prof. Dr. M. Muhtar KOCAKERİM' e en derin şükranlarımı ve en kalbi teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarıma katkıda bulunan ve bana çalışma sürecimde bana yol gösteren Çankırı Karatekin Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Dekanı Sayın Prof. Dr. Ahmet Yartaşı'na ve Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Başkanı Sayın Prof. Dr. Osman Nuri ŞARA'ya, teşekkürü bir borç bilirim.

Çalışmanın laboratuvar aşamasında bana verdikleri özverili destekleri hiçbir zaman unutamayacağım Uzman Sayın Haluk Korucu ve Kimya Yüksek Mühendisi Sayın Mücahit Uğur kardeşlerime en içten teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca Doktora Tez çalışmama finansal destek ve laboratuvar imkânı sağlayan ETİ Maden A.Ş. yetkililerine de teşekkür ederim.

Yüksek Lisans, Doktora yapmam ve akademik hayatta devam etmem konusunda beni hep teşvik eden, başım her sıkıştığında yanına koştuğum, beni her zaman ama her konuda desteklemiş, son derece yoğun iş yüküne ve temposuna rağmen bana hep zaman ayırmış, artık ailemden biri olarak bir ağabeyim olarak kabul ettiğim değerli büyüyüm Danıştay üyesi ve Adalet Akademisi Başkanı Hakim Sayın Yılmaz Akçil Beyefendiye en içten ve en kalbi teşekkürlerimi sunarım.

Akademik hayata atılmama vesile olan, her konuda her zaman maddi ve manevi desteğini hiçbir zaman esirgememiş Atatürk Üniversitesi Diş Hekimliği Fakültesi Ortodonti Anabilim Dalının değerli öğretim üyesi saygıdeğer dayım Prof.Dr. İsmail Ceylan Beyefendiye teşekkürlerimi sunarım.

Hayata başladığım andan bu yana maddi manevi yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyen, her zaman sonsuz hoşgörü ve özveriyle beni destekleyen ve hakları asla ödenemeyecek olan değerli babama, anneme ve kardeşime her şey için sonsuz teşekkürlerimi arz ederim.

Evlendiğimiz günden beri iyi günde kötü günde hep yanımda olan, varlığıyla hayatımın her anında sığınılacak güvenli bir liman olarak hissettiğim, iş yoğunluğundan belki de çoğu zaman ihmal ettiğim ancak sevgilerini her daim kalbimin en müstesna yerinde sakladığım sevgili eşim ve biricik kızıma en içten ve en kalbi teşekkürlerimi ve sevgilerimi sunarım.

Veysel SELİMOĞLU

Çankırı, 2016

İÇİNDEKİLER

ÖZET i
ABSTRACT iii
İÇİNDEKİLER vi
SİMGELER DİZİNİ ix
ŞEKİLLER DİZİNİ x
ÇİZELGELER DİZİNİ xiii
1. GİRİŞ 1
1.1. Bor Cevherleri 1
1.1.1. Bor kimyası 1
1.1.2. Borun tarihçesi 2
1.1.3. Borun dünyadaki görünümü 3
1.1.4. Borun Türkiye'deki durumu 5
1.2. Borun Kullanım Alanları 7
1.2.1. Tarımda bor 8
1.2.3. Evde bor 9
1.2.4. Deterjanlarda bor 9
1.2.5. Seramiklerde bor 10
1.2.6. Fiberglaslarda bor 11
1.2.7. Cam sanayiinde bor 11
1.2.8. Polimer katkı maddelerinde bor 11
1.2.9. Ahşap malzemelerinde bor 12
1.2.10. Nişasta tutkallarında bor 12
1.2.11. Nükleer uygulamalarda bor 12
1.2.12. Enerjide bor 13
1.2.13. Diğer kullanım alanları 14
1.3. Bor ticareti 15
1.4. Bor cevherlerinin sınıflandırılması 17
1.4.1. Konsantre bor cevherleri 17
1.4.1.1. Kernit (Rasorit) 18
1.4.1.2. Üleksit 18
1.4.1.3. Probertit 19
1.4.1.4. Hidroborasit 20
1.4.1.5. Tinkal (Doğal boraks) 20
1.4.1.6. Kolemanit 20
1.4.2. Rafine bor bileşikleri 21
1.4.2.1. Sodyum pentaborat 21
1.4.2.2. Sodyum tetraborat pentahidrat (Boraks dekahidrat) 24
1.4.2.4. Susuz sodyum tetraborat 25
1.4.2.5. Borik asit 25
1.4.2.6. Bor trioksit 25
1.4.3. Özel bor kimyasalları 25
1.4.3.1. Amorf bor 26
1.4.3.2. Kristalin bor 26
1.4.3.3. Bor karbür 26
1.4.3.4. Bor nitrür 27
1.4.3.5. Hekzagonal bornitrür 27

1.4.3.6. Kübik bor nitrür 27
1.5. Karbondioksitin özellikleri 28
1.6. Sera Etkisi ve Küresel Isınma 29
1.6.1. Sera etkisi ve küresel ısınmaya karşı uluslararası çalışmalar 35
1.7. Karbondioksit Gazının Zararlı Etkileri 37
1.8. Karbondioksit Giderim Yöntemleri 38
1.9. Optimizasyon Teknikleri 40
1.9.1. Tam faktöriyel deney tasarımı 42
1.9.2. Kesikli faktöriyel deney tasarımı 43
1.9.3. Taguchi deney tasarımı 43
1.10. Üleksit İle İlgili Yapılan Çalışmalar 47
2. MATERYAL VE YÖNTEM 51
2.1. Materyallerin Temini Ve Hazırlanması 51
2.3. Deneylerin Yapılışında Kullanılan Düzenekler 55
2.3.1. Deneylerde kullanılan düzenek 55
2.3.2. Deney sonrası filtrasyon işleminde kullanılan düzenek 56
2.4. Deney Tasarımı Ve Analizi 56
2.5. Deneyin Yapılışı 61
2.6. Kristalizasyon Çalışmaları 63
2.7. Analiz Metodları 64
2.7.1. B_2O_3 analizi 65
2.7.2. CaO ve MgO analizi 67
2.8. Hesaplamalar 67
2.8.1. Suda çözünen B_2O_3 ün hesaplanması 67
2.8.2. Asitte çözünen B_2O_3 ün hesaplanması 67
2.8.3. Çözünmeyen B_2O_3 ün hesaplanması 68
2.8.4. Çözeltiye geçen B_2O_3 oranının hesaplanması 68
3. BULGULAR VE TARTIŞMA 69
3.1. Üleksitin Sulu Ortamda Saf CO_2 Gazı İle Çözündürülmesi 69
3.2. 160^0C 'de Kalsine Edilmiş Üleksitin Sulu Ortamda Saf CO_2 Gazı İle Çözündürülmesi 70
3.3. Sulu Ortamda Üleksitin Baca Gazı İle Çözündürülmesi 71
3.4. Sulu Ortamda ve Basınç Altında Üleksitin Saf CO_2 İle Çözündürülmesi 73
3.5. Sulu Ortamda ve Basınç Altında Üleksitin Saf CO_2 İle Çözündürülmesi (2. Optimizasyon Çalışması) 74
3.6. Elde edilen Çözeltilerden Sodyum Pentaboratın Kristallendirilmesi 75
3.6.1. Çözeltilerin püskürtmeli kurutucu ile kurutulması 75
3.6.2. Çözeltilerin buharlaştırılması ve derişik çözeltiden kristallendirilmesi 75
4. SONUÇ 76
4.1. Üleksitin Saf CO_2 Gazı İle Çözündürülmesine Ait Deney Tasarım Sonuçları 76
4.1.1. Çözünmeye ait marijinal ortalama değerler 76
4.1.2. Parametrelerin performans istatiği üzerine etkileri 80
4.1.3. Gözlemlenen ve tahmin edilen çözünen B_2O_3 miktarları 83
4.2. Sulu Ortamda 160^0C de Kalsine Edilmiş Üleksitin Saf CO_2 Gazı İle Çözündürülmesine Ait Deney Tasarım Sonuçları 84
4.2.1. Çözünmeye ait marijinal ortalama değerler 84
4.2.2. Parametrelerin performans istatiği üzerine etkileri 87
4.2.3. Gözlemlenen ve tahmin edilen çözünen B_2O_3 miktarları 89

4.3. Sulu Ortamda Üleksitin Baca Gazı İle Çözündürülmesine Ait Deney Tasarım Sonuçları 90
4.3.1. Çözünmeye ait marijinal ortalama değerler 90
4.3.2. Parametrelerin performans istatiği üzerine etkileri 94
4.3.3. Gözlemlenen ve tahmin edilen çözünen B_2O_3 miktarları 96
4.4. Sulu Ortamda Basınç Altında Üleksitin CO_2 Gazı İle Çözündürülmesine Ait Deney Tasarım Sonuçları 98
4.4.1. Çözünmeye ait marijinal ortalama değerler 98
4.4.2. Parametrelerin performans istatiği üzerine etkileri 102
4.4.3. Gözlemlenen ve tahmin edilen çözünen B_2O_3 miktarları 104
4.5. Sulu Ortamda Basınç Altında Üleksitin CO_2 Gazı İle Çözündürülmesine (2.Deney Optimizasyon Çalışması) 106
4.5.1. Çözünmeye ait marijinal ortalama değerler 106
4.5.2. Parametrelerin performans istatiği üzerine etkileri 109
4.5.3. Optimum çalışma şartlarında gözlemlenen ve tahmin edilen çözünen B_2O_3 miktarları 110
4.6. Kristallendirme Çalışmaları 112
4.6.1. Püskürtmeli kurutucu ile yapılan çalışmalar 112
4.6.2. Buharlaştırma ile yapılan çalışmalar 113
5.1. Reaksiyonlar 115
5.2. Sulu Ortamda Orijinal Üleksitin ve Kalsine Üleksitin Saf CO_2 veya Baca Gazı ile Çözünmesi 115
5.3. Sulu Ortamda Basınç Altında Üleksitin Çözünmesi 115
5.4. Kütle Denkliği 116
KAYNAKLAR 119
ÖZGEÇMİŞ 122
EK-1 123
EK-2 141

SİMGELER DİZİNİ

Mohs	Sertlik ölçüm birimi
µg	Mikrogram
µm	Mikrometre
ºC	Santigrat derece
Ω(db)	Çözünme yüzdesinin omega dönüşümü karşılığı
dF	Serbestlik derecesi
e_i	Deneysel hata
$F_{\alpha;1;SD}$	F tablosu değeri
$X_{i\,j}$	Bir parametrenin i seviyesindeki çözünme kesri
N	i seviyesindeki deney sayısı
İ	Parametre seviyesi
J	i seviyesindeki deney numarası
M	Molarite
MS_e	Hata kareler ortalaması
N	Normalite
n_i	i. deney için tekrar sayısı
SD	Serbestlik derecesi
S_e	Tahmin hatası için güven aralığı
SN	Performans istatistiği (Sinyal/Görüntü oranı)
MS	Karaler Ortalaması
SS_i	Kareler Toplamı
DF	Serbestlik Derecesi
X_i	i. deneyde kullanılan parametre seviyelerinin toplam etkinlik boyutu
Y	Performans değeri
Y_i	i. deneyin tahmin edilen performans değeri
Y_m	Marjinal ortalama
cfs	Pik şiddeti

Kısaltmalar

dev/dak	Devir/dakika
KH	Karıştırma hızı
KS	Katı/sıvı oranı
AAS	Atomik Absorbsiyon Spektrofotometresi
TB	Tane boyutu
XRD	X-Işını Kırınımı (X-Ray Diffraction)

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Dünya bor üretiminin bölgelere göre dağılımı, (B_2O_3 bazda, %) 5
Şekil 1.2. Türkiye toprakları bor haritası 7
Şekil 1.3. Bor tüketiminin nihai kullanım alanlarına göre dağılımı 8
Şekil 1.4. 2000-2014 yıllarına ait bor ürünlerini kapsayan ihracat rakamları 16
Şekil 1.5. 2014 yılı ihracatının bölgelere göre dağılımı 16
Şekil 1.6. Üleksit minerali 19
Şekil 1.7. Pentaborat iyonu 22
Şekil 1.8. Sodyum boratların çözünürlüğü 23
Şekil 1.9. Sodyum borat hidratların sıcaklık aralıkları 24
Şekil 1.10. Geleneksel yöntem ile yapılan deney tasarımı 42
Şekil 2.1. Çalışmalarda kullanılan üleksitin XRD grafiği 51
Şekil 2.2. Deney düzeneği 55
(1-CO_2 tüpü, 2-Gaz regülatörü, 3-pH metre, 4-Mekanik karıştırıcı, 5-Ceketli reaktör, 6-Sabit sıcaklık sirkülatörü) 55
Şekil 2.3. Filtrasyon düzeneği 56
Şekil 2.4. Atmosferik basınç çalışmalarda kullanılan deney sistemi 62
Şekil 2.5. Basınç altındaki çalışmalarda kullanılan deney sistemi 63
Şekil 2.6. Kristalizasyon çalışmalarında kullanılan sprey kurutucu 64
Şekil 4.1. Üleksitin sulu ortamda saf CO_2 ile çözünmesinde reaksiyon sıcaklığının B_2O_3'ün çözünürlüğüne etkisi 77
Şekil 4.2. Üleksitin sulu ortamda saf CO_2 ile çözünmesinde tane boyutunun B_2O_3'ün çözünürlüğüne etkisi 77
Şekil 4.3. Üleksitin sulu ortamda saf CO_2 ile çözünmesinde reaksiyon süresinin B_2O_3'ün çözünürlüğüne etkisi 78
Şekil 4.4. Üleksitin sulu ortamda saf CO_2 ile çözünmesinde katı-sıvı oranının B_2O_3'ün çözünürlüğüne etkisi 78
Şekil 4.5. Üleksitin sulu ortamda saf CO_2 ile çözünmesinde elde edilen katının XRD si 79
Şekil 4.6. Üleksitin sulu ortamda saf CO_2 ile çözünmesinde reaksiyon sıcaklığının performans istatiği üzerine etkisi 81
Şekil 4.7. Üleksitin sulu ortamda saf CO_2 ile çözünmesinde tane boyutunun performans istatiği üzerine etkisi 81
Şekil 4.8. Üleksitin sulu ortamda saf CO_2 ile çözünmesinde reaksiyon süresinin performans istatiği üzerine etkisi 82
Şekil 4.9. Üleksitin sulu ortamda saf CO_2 ile çözünmesinde katı/sıvı oranının performans istatiği üzerine etkisi 82
Şekil 4.10. 160^0C sıcaklıkta kalsine edilmiş üleksitin sulu ortamda saf CO_2 ile çözünmesinde reaksiyon sıcaklığının B_2O_3'ün çözünürlüğüne etkisi 85
Şekil 4.11. 160^0C sıcaklıkta kalsine edilmiş üleksitin sulu ortamda saf CO_2 ile çözünmesinde tane boyutunun B_2O_3'ün çözünürlüğüne etkisi 85
Şekil 4.12. 160^0C sıcaklıkta kalsine edilmiş üleksitin sulu ortamda saf CO_2 ile çözünmesinde reaksiyon süresinin B_2O_3'ün çözünürlüğüne etkisi 86

Şekil 4.13. 160^0C sıcaklıkta kalsine edilmiş üleksitin sulu ortamda saf CO_2 ile çözünmesinde katı-sıvı oranının B_2O_3'ün çözünürlüğüne etkisi 86
Şekil 4.14. Sulu ortamda 160^0C de kalsine edilmiş üleksitin saf CO_2 gazı ile çözünmesinde reaksiyon sıcaklığının performans istatiği üzerine etkisi 88
Şekil 4.15. Sulu ortamda 160^0C de edilmiş üleksitin saf CO_2 gazı ile çözünmesinde tane boyutunun performans istatiği üzerine etkisi 88
Şekil 4.16. Sulu Ortamda 160^0C de kalsine edilmiş üleksitin saf CO_2 gazı ile çözünmesinde reaksiyon süresinin performans istatiği üzerine etkisi 89
Şekil 4.17. Sulu Ortamda 160^0C de kalsine edilmiş üleksitin saf CO_2 gazı ile çözünmesinde katı/sıvı oranının performans istatiği üzerine etkisi 89
Şekil 4.18. Üleksitin sulu ortamda baca gazı ile çözünmesinde reaksiyon sıcaklığının B_2O_3'ün çözünürlüğüne etkisi 92
Şekil 4.19. Üleksitin sulu ortamda baca gazı ile çözünmesinde tane boyutunun B_2O_3'ün çözünürlüğüne etkisi 92
Şekil 4.20. Üleksitin sulu ortamda baca gazı ile çözünmesinde reaksiyon süresinin B_2O_3'ün çözünürlüğüne etkisi 93
Şekil 4.21. Üleksitin sulu ortamda baca gazı ile çözünmesinde katı-sıvı oranının B_2O_3'ün çözünürlüğüne etkisi 93
Şekil 4.22. Sulu ortamda üleksitin baca gazı ile çözünmesinde reaksiyon sıcaklığının performans istatiği üzerine etkisi 95
Şekil 4.23. Sulu ortamda üleksitin baca gazı ile çözünmesinde tane boyutunun performans istatiği üzerine etkisi 95
Şekil 4.24. Sulu ortamda üleksitin baca gazı ile çözünmesinde reaksiyon süresinin performans istatiği üzerine etkisi 96
Şekil 4.25. Sulu ortamda üleksitin baca gazı ile çözünmesinde katı/sıvı oranının performans istatiği üzerine etkisi 96
Şekil 4.26. Üleksitin sulu ortamda ve basınç altında saf CO_2 ile çözünmesinde katı/sıvı oranının B_2O_3'ün çözünürlüğüne etkisi 99
Şekil 4.27. Üleksitin sulu ortamda ve basınç altında CO_2 gazı ile çözünmesinde basıncın B_2O_3'ün çözünürlüğüne etkisi 99
Şekil 4.28. Üleksitin sulu ortamda ve basınç altında CO_2 gazı ile çözünmesinde reaksiyon sıcaklığının B_2O_3'ün çözünürlüğüne etkisi 100
Şekil 4.29. Üleksitin sulu ortamda ve basınç altında CO_2 gazı ile çözünmesinde reaksiyon süresinin B_2O_3'ün çözünürlüğüne etkisi 100
Şekil 4.30. Üleksitin sulu ortamda ve basınç altında CO_2 gazı ile çözünmesinde tane boyutunun B_2O_3'ün çözünürlüğüne etkisi 101
Şekil 4.31. Üleksitin sulu ortamda ve basınç altında saf CO_2 ile çözünmesinde katı/sıvı oranının performans istatiği üzerine etkisi 102
Şekil 4.32 Üleksitin sulu ortamda ve basınç altında saf CO_2 ile çözünmesinde basıncın performans istatiği üzerine etkisi 103
Şekil 4.33 Üleksitin sulu ortamda ve basınç altında saf CO_2 ile çözünmesinde reaksiyon sıcaklığının performans istatiği üzerine etkisi 103
Şekil 4.34 Üleksitin sulu ortamda ve basınç altında saf CO_2 ile çözünmesinde reaksiyon süresinin performans istatiği üzerine etkisi 104

Şekil 4.35 Üleksitin sulu ortamda ve basınç altında saf CO_2 ile çözünmesinde tane boyutunun performans istatiği üzerine etkisi 104
Şekil 4.36. Üleksitin sulu ortamda ve basınç altında saf CO_2 ile çözünmesinde basıncın B_2O_3'ün çözünürlüğüne etkisi (2. Optimizasyon çalışması) 107
Şekil 4.37. Üleksitin sulu ortamda ve basınç altında CO_2 gazı ile çözünmesinde reaksiyon sıcaklığının B_2O_3'ün çözünürlüğüne etkisi(2. Optimizasyon çalışması) 107
Şekil 4.38. Üleksitin sulu ortamda ve basınç altında CO_2 gazı ile çözünmesinde reaksiyon süresinin B_2O_3'ün çözünürlüğüne etkisi (2. Optimizasyon çalışması) 108
Şekil 4.31. Üleksitin sulu ortamda ve basınç altında saf CO_2 ile çözünmesinde basıncın performans istatiği üzerine etkisi (2.optimizasyon çalışması) 109
Şekil 4.32 Üleksitin sulu ortamda ve basınç altında saf CO_2 ile çözünmesinde reaksiyon sıcaklığının performans istatiği üzerine etkisi (2.optimizasyon çalışması) 110
Şekil 4.33 Üleksitin sulu ortamda ve basınç altında saf CO_2 ile çözünmesinde reaksiyon süresinin performans istatiği üzerine etkisi (2.optimizasyon çalışması) 110
Şekil 4.34. Basınç altında üleksitin CO_2 ile çözünmesinde elde edilen çözeltinin sprey kurutucuda kurutulması ile elde edilen katının XRD grafiği 113
Şekil 4.35. Basınç altında üleksit'in CO_2 ile çözünmesinde elde edilen çözeltinin buharlaştırılması ve daha sonra soğutularak kristallendirilmesinde elde edilen katının XRD grafiği 114
Şekil 5.1. Üleksit ve karbon dioksitten sulu ortamda sodyum pentaborat üretimi için akış diyagramı 118

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1. Bor elementinin fiziksel özellikleri 2
Çizelge 1.2. Dünya bor rezervlerinin ülkelere göre dağılımı 3
Çizelge 1.3. Ticari ve endüstriyel önem taşıyan bor mineralleri 4
Çizelge 1.4. Ticari ve endüstriyel önem taşıyan bor mineralleri 6
Çizelge 1.5. Yurtiçi bor ürünlerine ait satış rakamları 17
Çizelge 1.6. Sodyum pentaboratın sudaki çözünürlüğü 22
Çizelge 1.7. Atmosferik basınçta CO_2 nin sudaki çözünürlüğü 29
Çizelge 2.1. Çalışmalarda kullanılan cevherin kimyasal analizi 51
Çizelge 2.2. Çalışmalarda kullanılan çeşitli fraksiyonların kimyasal analizi 51
Çizelge 2.3. Çalışmalarda kullanılan 160^0C de kalsine olmuş üleksitin çeşitli fraksiyonların kimyasal analizi 52
Çizelge 2.4. Kalsine olmamış üleksit örnekler kullanılarak saf CO_2 ile yapılan denemelerde kullanılan parametreler ve değerleri 52
Çizelge 2.5. 160°C de kalsine olmuş üleksit örnekleriyle saf CO_2 gazı kullanılarak yapılan denemelerde kullanılan parametreler ve değerleri 52
Çizelge 2.6. Kalsine olmamış üleksit örnekleri ve sentetik olarak hazırlanmış baca gazı ile yapılan denemelerde kullanılan parametreler ve değerleri 53
Çizelge 2.7. Kalsine olmamış üleksit örnekleri kullanılarak basınç altında saf CO_2 gazı ile yapılan denemelerde kullanılan parametreler ve değerleri 53
Çizelge 2.8. Kalsine olmamış üleksit örnekleri kullanılarak basınç altında saf CO_2 gazı ile yapılan ikinci optimizasyonda kullanılan parametreler ve değerleri (katı/sıvı oranı 150 g üleksit/300g su, tane boyutu -45 μm olarak alınmıştır) 53
Çizelge 2.9. Atmosferik basınçta yapılan çalışmalarda kullanılan deney planı 53
Çizelge 2.10. 54
Çizelge 2.11. Kalsine olmamış üleksit örnekleri kullanılarak basınç altında saf CO_2 gazı ile yapılan ikinci optimizasyon çalışmalarında kullanılan 54
Çizelge 3.1. Sulu ortamda saf CO_2 ile üleksitin çözündürülmesi deneylerinin sonuçları 69
Çizelge 3.2. Kalsine olmamış üleksitin sulu ortamda saf CO_2 çözünmesinde çözeltideki CaO ve MgO seviyeleri 69
Çizelge 3.3. 160^0C de kalsine edilmiş üleksitin sulu ortamda saf CO_2 ile çözünmesinde çözeltiye geçen B_2O_3 oranları 70
Çizelge 3.4. 160 ^{0}C de kalsine edilmiş üleksitin sulu ortamda saf CO_2 ile çözünmesinde çözeltiye geçen CaO ve MgO seviyeleri 71
Çizelge 3.5. Üleksitin sulu ortamda baca gazı ile çözünmesinde çözeltiye geçen B_2O_3 oranları 72
Çizelge 3.6. Üleksitin sulu ortamda baca gazı ile çözünmesinde çözeltiye geçen CaO ve MgO seviyeleri 72
Çizelge 3.7. Sulu ortamda ve basınç altında üleksitin saf CO_2 ile çözünmesinde çözeltiye geçen B_2O_3 oranları 73
Çizelge 3.8. Sulu ortamda ve basınç altında üleksitin saf CO2 ile çözünmesinde çözeltiye geçen CaO ve MgO seviyeleri 73
Çizelge 3.9. Sulu ortamda kalsine olmamış üleksit kullanılarak basınç altında saf CO_2 gazı ile yapılan ikinci optimizasyonda çözeltiye geçen B_2O_3 oranları 74
Çizelge 4.1. Üleksitin sulu ortamda saf CO_2 ile çözünmesinde çözeltiye geçen B_2O_3 için marjinal ortalama değerler 76

Çizelge 4.2. Sulu ortamda saf CO_2 ile üleksitin B_2O_3 çözünürlüğünün optimizasyonu için varyans analizi 79
Çizelge 4.3. Üleksitin sulu ortamda saf CO_2 ile çözünmesine ait performans istatistiği değerleri 80
Çizelge 4.4. Üleksitin sulu ortamda saf CO_2 ile çözünmesine ait gözlemlenen ve tahmin edilen % 83
Çizelge 4.5. 160^0C kalsine üleksitin sulu ortamda saf CO_2 ile çözünmesinde çözeltiye geçen B_2O_3 için marjinal ortalama değerler 84
Çizelge 4.6. Sulu ortamda saf CO_2 ile..... 87
Çizelge 4.7. Sulu ortamda 160^0C de kalsine edilmiş 87
Çizelge 4.8. Sulu ortamda 160^0C de kalsine edilmiş üleksitin saf CO_2 gazı ile çözünmesine ait gözlemlenen ve tahmin edilen % 90
Çizelge 4.9. Üleksitin sulu ortamda baca gazı ile çözünmesinde çözeltiye geçen B_2O_3 için marjinal ortalama değerler 91
Çizelge 4.10. Sulu ortamda baca gazı ile üleksitin B_2O_3 çözünürlüğünün optimizasyonu için varyans analizi 94
Çizelge 4.11. Sulu ortamda üleksitin baca gazı ile çözünmesine ait performans istatistiği değerleri 94
Çizelge 4.12. Sulu ortamda üleksitin baca gazı ile çözünmesine ait gözlemlenen ve tahmin edilen % 97
Çizelge 4.13. Üleksitin sulu ortamda ve basınç altında CO_2 gazı ile çözünmesinde çözeltiye geçen B_2O_3 için marjinal ortalama değerler..... 98
Çizelge 4.14. Sulu ortamda ve basınç altında CO_2 gazı ile üleksitin B_2O_3 çözünürlüğünün optimizasyonu için varyans analizi 101
Çizelge 4.15. Sulu ortamda ve basınç altında üleksitin saf CO_2 gazı ile çözünmesine ait performans istatistiği değerleri..... 102
Çizelge 4.16. Sulu ortamda ve basınç altında üleksitin saf CO_2 gazı ile çözünmesine ait gözlemlenen ve tahmin edilen % 105
Çizelge 4.17. Üleksitin sulu ortamda ve basınç altında CO_2 gazı ile çözünmesinde çözeltiye geçen B_2O_3 için marjinal ortalama değerler (2.optimizasyon çalışması)..... 106
Çizelge 4.18. Sulu ortamda ve basınç altında CO_2 gazı ile üleksitin B_2O_3 çözünürlüğünün optimizasyonu için varyans analizi (2.optimizasyon çalışması) 108
Çizelge 4.19. Sulu ortamda ve basınç altında üleksitin saf CO_2 gazı ile çözünmesine ait performans istatistiği değerleri (2.optimizasyon çalışması)..... 109
Çizelge 4.20. Sulu ortamda ve basınç altında üleksitin saf CO_2 gazı ile çözünmesine ait gözlemlenen ve tahmin edilen % 111
Çizelge 4.21. Sulu ortamda basınç altında yüksek sıcaklıkta kalsine edilmiş üleksitin..... 112
Çizelge 4.22. Sulu ortamda basınç altında üleksitin 114

1. GİRİŞ

Bor bileşikleri çağımızın modern teknolojisinde önemli bir yere sahiptir, bilhassa Avrupa ve Kuzey Amerika bölgelerinde tüketilmektedir. Kullanım alanında borun tüketiminin hızla artışı, yeni kullanım alanlarında her geçen gün çeşitlenişi, borun önemini iyice artar hale getirmiştir. Günümüzde insanoğlu farkında olmadan bor bileşikleri günlük hayatımızla iç içe girmiştir ve insanoğlu binlerce yıldır yine farkında olmadan boru kullanmaktadır (Kocakerim 2002).

1.1. Bor Cevherleri

Bor periyodik cetvelin III A grubunda yer almaktadır. Bileşiklerinde +3 değerlikli olup kütle numaraları 11 (%80.22) ve 10 (%19.78) olan iki izotopa sahiptir. Atom numarası 5, atom kütlesi 10,811, özgül ağırlığı 2,45 $g.mL^{-1}$, kaynama noktası 2550 ^{0}C, erime noktası 2300 ^{0}C'dir. Bor elementinin fiziksel özellikleri Çizelge.1 deki gibidir.

1.1.1. Bor kimyası

Sertliği 9.3 Mohs olan bor atomu yerkabuğunun %0,001 ile %0,0003'ünü oluşturmaktadır. Doğada pek çok kayacın yapısında bulunmakla beraber karalarda 1 ppm civarında iken denizlerde bu oran biraz daha fazladır. (Demir, 2005)

Bor elementinin kimyasal özellikleri; morfolojisi ve tane büyüklüğüne göre değişkenlik gösterir. Mikron ebatındaki amorf bor bazen çok kolay bazen şiddetli olarak reaksiyona girerken, kristalin bor kolay reaksiyon vermez. Yüksek sıcaklıkta su ile reaksiyon girerek borik asit ve bazı diğer yan ürünleri oluştururken mineral asitleri ile reaksiyonu, sıcaklık ve konsatrasyona bağlı olarak yavaş ve patlayıcı olabilir ve nihayetinde ana ürün olarak borik asit oluşur (Özfirat, 1995).

Çizelge 1.1. Bor elementinin fiziksel özellikleri[1]

Atomik Kütlesi	10.811	
Kaynama Noktası	4275 K - 4002°C - 7236°F	
Termal Genleşme Katsayısı	0.0000083 cm/cm/°C (0°C)	
Kondüktivite	Elektriksel: 1.0E -12 106/cm	Termal: 0.274 W/cmK
Yoğunluk:	2.34 g/cc @ 300K	
Görünüş	Sarı-Kahverengi ametal kristal	
Elastik Modülü	Bulk: 320/Gpa	
Atomizasyon Entalpisi	573.2 kJ/mole @ 25°C	
Füzyon Entalpisi	22.18 kJ/mole	
Buharlaşma Entalpisi	480 kJ/mole	
Sertlik	Mohs: 9.3	Vickers: 49000 MN m^{-2}
Buharlaşma Isısı	489.7kJ/mol	
Ergime Noktası	2573 K - 2300°C - 4172°F	
Molar Hacmı	4.68 cm_3/mole	
Fiziksel Durumu	(20°C & 1 atm): Katı	
Spesifik Isısı	1.02 J/gK	
Buhar Basıncı	0.348 Pa@2300°C	

Borun çok çeşitli bileşik yapma potansiyeli ve nötronları absorbe etme özelliğinden kaynaklı sanayinin vazgeçilmez hammaddelerinden birisidir. Metallerle ametaller arasında yarı iletkenlik özelliğine sahip bir elementtir.

1.1.2. Borun tarihçesi

Borun kelime kökeni Arapça buraq/baurach ve Farsça'da burah olup, ağırlıklı olarak ametal davranışı gösterir. Farklı kullanım alanları bulunan bor, uygarlığın ilk zamanlarından itibaren kullanılmaya başlanmıştır (Anonim, 2003).

Bor madesinin geçmişi 6 bin yıl öncelerine dayanır. Eski çağlarda Babiller, Mısırlılar, Çinliler, Tibetliler ve Araplar tarafından farklı amaçlar için kullanılmıştır. Borun en çok kullanılan türü olan boraks, bundan yaklaşık 4000 yıl öncesinde Babilliler tarafından ziynetlerin kaynak yapılışında kullanılmış, Mısırlılar ve Mezopotamya Uygarlıkları tarafından kimi hastalıkların tedavisi ve ölülerin mumyalanmasında, Çinliler tarafından porselenlerinin cilalanmasında, Babiller de ise kıymetli metallerin ergitilmesinde boraks kullanıldığı yapılan çeşitli çalışmalar neticesinde tespit edilmiştir (Ölçen, 2001).

[1] boren.gov.tr

Modern bor endüstrisi ise boraksın Marco Polo tarafından 13. y.y.'da Tibet'ten Avrupa'ya getirilmesi ile başlamıştır. 1771 yılında, İtalya'nın Tuscani bölgesinde bulunan sıcak su kaynaklarında Sassolit bulunduğu anlaşılmıştır. Tarihte endüstriyel olarak ilk boraks madenciliği 1852'de Şili'de başlamıştır. Nevada, California, Kramer ve Caliko Mountain yöresindeki bor yataklarının bulunup işletilmesiyle ABD Dünya bor ihtiyacını karşılayan birinci ülke olmuştur (Sertkaya, 2007).

1.1.3. Borun dünyadaki görünümü

Doğada yaklaşık 230'dan fazla bor minerali mevcuttur. Bu bor minerallerinin bazıları ticari öneme sahiptir. Bunların başlıcaları; tinkal, üleksit, kolemanit ve kernittir. Dünya çapında önemli bor yatakları 4 bölgede toplanmakta olup bunlar; Güney Amerika'da And Kemeri, ABD'nin Kaliforniya eyaletinin güneyinde bulunan Mojava Çölü, Doğu Rusya ve Türkiye'nin de içinde bulunduğu Güney-Orta Asya Orojenik kemeridir.

Bugünki tüketimler dikkate alındığında dünyadaki toplam bor rezervi yüzyıllarca bor cevheri sıkıntısının yaşanmayacağını göstermektedir. Dünya bor rezervlerinin ülkelere göre dağılımı Çizelge 1.2'de verilmektedir. Bir takım madencilik yöntemleri ile çıkarılan bor mineralleri, fiziksel olarak zengileştirilerek konsantre bor haline getirilip kimyasal süreçlerden sonra bor kimyasallarına dönüştürülmektedir. Ticari önemi olan bor mineralleri, bunların kimyasal formülü ve yüzdesel olarak B_2O_3 içerikleri Çizelge 1.3'de gösterilmektedir.

Çizelge 1.2. Dünya bor rezervlerinin ülkelere göre dağılımı[1]

Ülkeler	Toplam Rezerv (Bin ton B_2O_3)	% Dağılım
Türkiye[2]	953.300	72,8
A.B.D[3,4]	80.000	6,1
Rusya[3]	100.000	7,6
Çin[3]	47.000	3,6
Arjantin[3,4]	9.000	0,7
Bolivya[4,5]	19.000	1,5

[1] Bor Sektör Raporu, 2014
[2] Türkiye'nin bor rezervi 31.12.2014 tarihi itibariyle güncellenmiştir
[3] USGS Mineral Commodity Summariers, January 2009'dan alınmıştır
[4] Roskill 2015

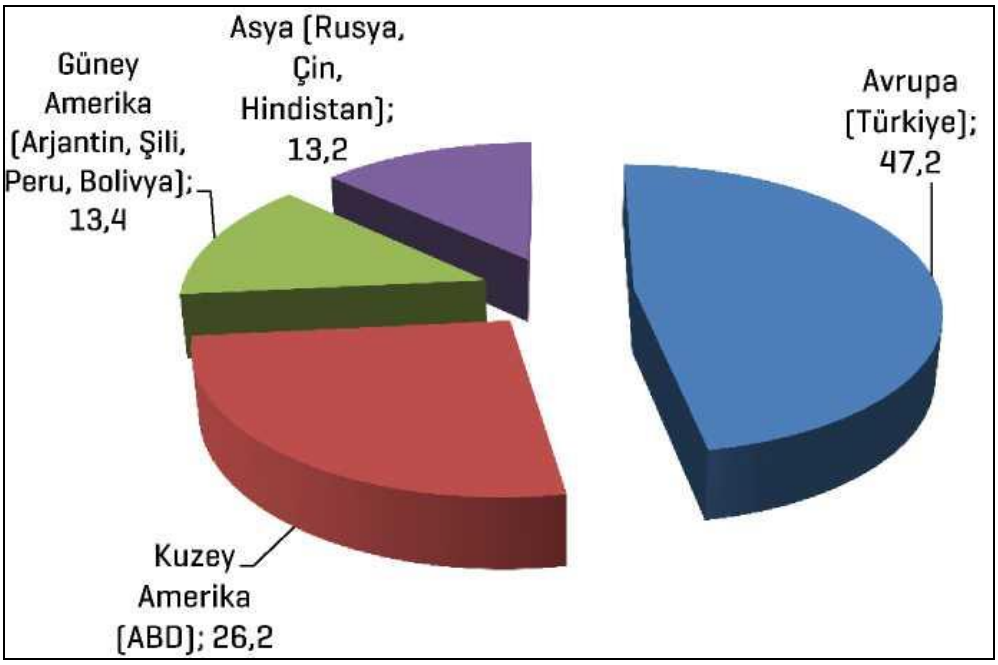
Ülkeler	Toplam Rezerv (Bin ton B_2O_3)	% Dağılım
Şili[4,5]	41.000	3,1
Peru[3]	22.000	1,7
Kazakistan[1,2,7]	15.000	1,1
Sırbistan[3]	24.000	1,8
TOPLAM	1.310.300	100

Dünyada 2014 yılında yaklaşık olarak 4,6 milyon ton (2,13 milyon ton B_2O_3) bor üretilmiştir. B_2O_3 bazında bor üretiminde Türkiye %47,2'lik pay ile birinci sırada yer almaktadır. Dünya bor üretiminin bölgelere göre dağılımı Şekil 1.1'de verilmektedir.

Çizelge 1.3. Ticari ve endüstriyel önem taşıyan bor mineralleri[4]

Mineralin Adı	Formülü	% B_2O_3
Kolemanit	$Ca_2.B_6O_{11}.5H_2O$	50,8
Kernit	$Na_2B_{14}O_7.4H_2O$	51.0
Üleksit	$NaCaB_5O_9.8H_2O$	43.0
Kolemanit	$Ca_2B_6O_{11}.5H_2O$	50,8
Pandermit	$Ca_4B_{10}O_9.7H_2O$	49,8
Hidroborasit	$CaMgB_6O_{11}.6H_2O$	50,5
Tinkal	$Na_2B_4O_7.10H_2O$	36,5

[1] USGS Mineral Commodity Summariers, January 2002'dan alınmıştır
[2] Marching Ahead Borates Look to High Priced Future, Asian Glass, December/ January 2012
[3] Rio Tinto'nun Jadar bor havzası
[1] Bor sektör raporu, 2014



Şekil 1.1. Dünya bor üretiminin bölgelere göre dağılımı, (B_2O_3 bazda, %)[1]

1.1.4. Borun Türkiye'deki durumu

Borun Türkiye'de 1861 yılında çıkartılan "Maadin Nizannamesi" uyarınca 1865 yılında bir Fransız şirketine işletme imtiyazı verilmesiyle ilk işletmesinin başladığı bilinmektedir.

1950 yılında Bigadiç ve 1952 yılında Mustafa Kemal Paşa yöresindeki kolemanit yatakları bulunmuştur.

1956 yılında Kütahya Emet Kolemanit, 1961 yılında Eskişehir Kırka Boraks yataklarının bulunması ve işletilmeye başlatılmasıyla Türkiye dünya bor üretimi içinde 1955 yıllarında %3 olan payını 1962'de %15, 1977 de %39 düzeyine yükseltmiş ve giderek artan üretimiyle de günümüzde ABD'nin en önemli rakibi haline gelmiştir (Korucu, 2010)

Uzun yıllar yabancı şirketler tarafından işletilen bor madenlerimiz, 1968 yılında yabancı şirketlerin imtiyazlarının devlete devredilmesi ile Etibank ve bir kısım küçük ölçekli yerli şirket tarafından işletilmeye başlanmıştır.

[2] Bor sektör raporu, 2014

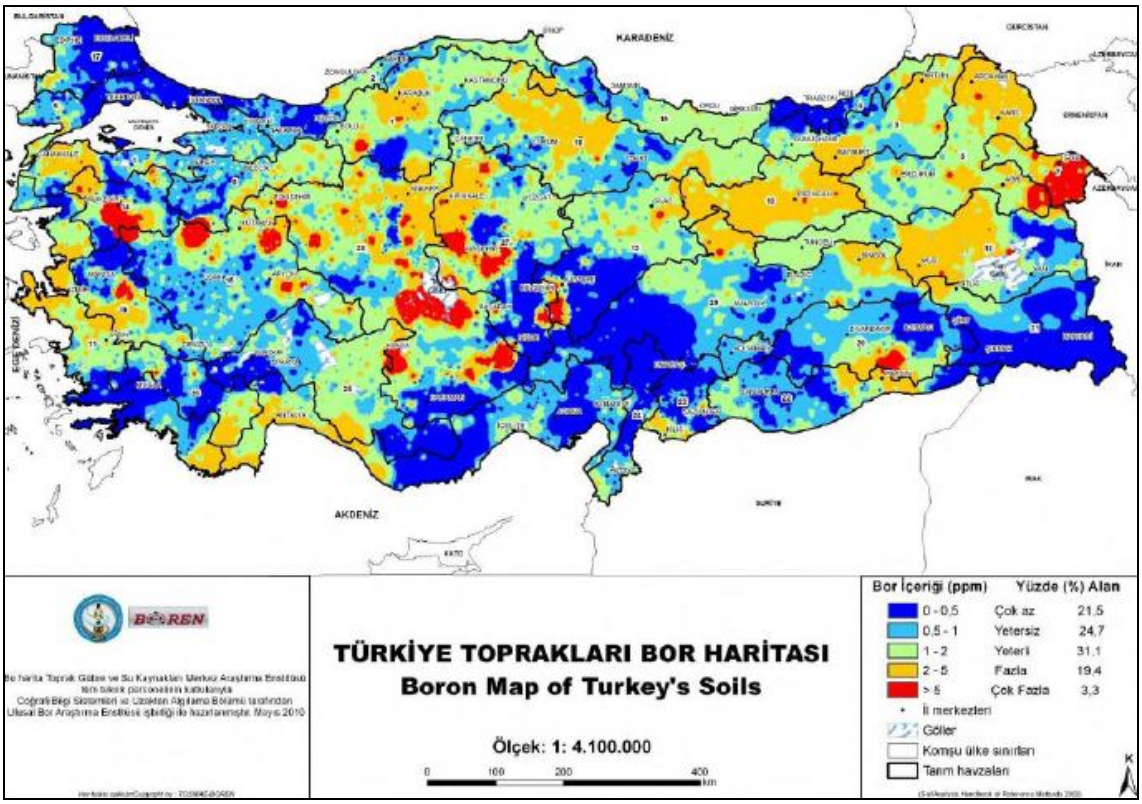
1978 yılında bor madenlerinin devletçe işletilmesi kararından itibaren de madencilik, yatırım, üretim ve pazarlama konusundaki tüm aktiviteler 2840 sayılı Kanun ile Etibank (bugünkü Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü) tarafından yerine getirilmektedir.

Türkiye'nin bilinen bor rezervleri Kırka/Eskişehir, Kestelek/Bursa, Bigadiç/Balıkesir ve Emet/Kütahya'da bulunmaktadır. Türkiye'de yaygın bulunan bor mineralleri ise; tinkal, kolemanit, ve üleksittir. Bu mineraller sırasıyla sodyum, kalsiyum ve sodyum&kalsiyum bazlı bor bileşikleridir. Bu mineraller öncelikle fiziksel işleme tabi tutularak zenginleştirilir akabinde rafine edilir ve bir takım bor kimyasallarına dönüştürülür. Türkiye'de tinkal yatakları Kırka'da, kolemanit yatakları ise Bigadiç, Emet ve Kestelek'te bulunmakta olup ilaveten Bigadiç'te üleksit rezervi ve Kestelek'te ise kolemanit yanında zaman zaman üleksit yan ürün olarak elde edilmektedir. Türkiye'de rezerv miktarları açısından mineral bazında bor miktarları Çizelge 1.4'de bor cevherlerinin bulunduğu alanlar ise Şekil 1.2'de verilmektedir. (Anonim, 2015).

Çizelge 1.4. Ticari ve endüstriyel önem taşıyan bor mineralleri[1]

Havza Adı	**Miktar (ton)**
EMET (Kolemanit-Üleksit)	1.815.291.000
KIRKA (Tinkal]	832.676.000
BİGADİÇ [Kolemanit-Üleksit]	631.865.000
KESTELEK (Kolemanit)	5.255.000
TOPLAM	3.285.087.000

[1] Bor sektör raporu, 2014

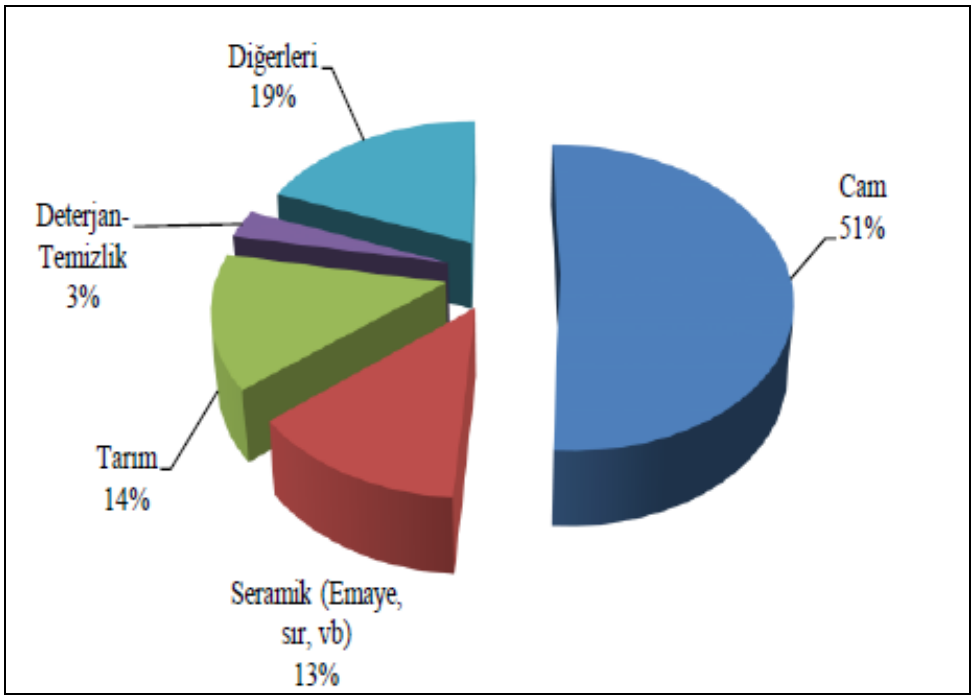


Şekil 1.2. Türkiye toprakları bor haritası[1]

1.2. Borun Kullanım Alanları

Endüstri, ziraat ve ulaştırma dahil, kısaca hayatın hemen hemen her alanında insanların temel gereksinimlerini karşılamakta ve bu gereksinim her geçen gün artmaktadır. Başta cam, seramik, emaye, sabun metalürji, deterjan sanayi ve tarım sektörü olmak üzere çok geniş bir kullanım alanına sahip olan borun dünya genelinde bor tüketiminin nihai kullanım alanlarına göre dağılımı Şekil 1.3. teki gibidir.

[1] Bor sektör raporu, 2014



Şekil 1.3. Bor tüketiminin nihai kullanım alanlarına göre dağılımı[1]

1.2.1. Tarımda bor

Bor; bitkiler için bir mikrobesi elementi olup çiçek açmayı, polen üretmeyi, filizlenmeyi ve meyve gelişmesini kontrol etmek için gereklidir. Aynı zamanda yaşlı yapraklardan bitkinin yeni gelişen kısımlarına ve köklerine kadar şeker taşınmasına yardım eder ve bir yakıt pompası gibi iş görür. Böylece bor içeriği yetersiz olan topraklara bor gübresi verilmektedir. Yapılan araştırmalar gösteriyor ki birçok bitki toprağı bor içeriğinden önemli ölçüde etkilenmektedir. Özellikle pamuk, mısır, yonca ve soya fasulyesi gibi bitkiler diğerlerine göre daha fazla bora ihtiyaç duymaktadırlar. Dünyanın her tarafında ekin rekolteleri, gıda kalitesi topraktaki bor yetersizliğinden dolayı düşmektedir. Bu yetersizlikler çiftçilerin değişen ihtiyaçlarını ve uygulamalarını göz önüne almak yoluyla bor gübreleri ile telafi edilebilir. (Küçük 2003a).

1.2.2. Gıdalarda bor

Yapılan araştırmalar gösteriyor ki değişik kültürlerdeki insanlar, aldıkları gıdalar ve içtikleri su ile günde yaklaşık 1-3 mg bor tüketmekteler.

[1] Bor sektör raporu, 2014

Yaşam için insanların bora gereksinim duydukları ispat edilememişse de borun insan sağlığı için önemli olduğu bir çok WHO (dünya sağlık organizasyonu) raporunda da kabul görmüştür.

1.2.3. Evde bor

Bor evlerimizde ve günlük kullandığımız birçok eşyamızda vazgeçilmez bir bileşendir. Ahşap ve plastik türü ev ve inşaat malzemelerinin boratlarla muamele edilmesi; onları küflenmeden, mantar ve böceklerden korur, onları yanmaya karşı güçlendirir. Çatı malzemeleri, duvar kaplamaları, fiberglas ve selüloz izolasyon malzemeleri gibi kötü hava şartlarına karşı bizleri muhafaza eden yapı malzemeleri de bor içermektedir. (Korucu, 2010)

Evlerimizin içinde taban ve duvarlardaki seramik ve fayansarda, lavabo ve diğer sıhhi tesisat malzemelerinde bor kullanılmaktadır. Mutfaklarımızda yemek yediğimiz cam ve emaye kaplar, banyolarımızda kullandığımız sabunlar, yüz losyonları, soğuk kremler, traş kremleri, kontak lens solüsyonları, saç bakım ürünleri, göz damlaları ve ayak yıkama solüsyonları, diş protez temizleyicileri de bor içermektedir. (Korucu, 2010)

Pamuklu kumaşların hazırlandığı pamuğun lif verimini artırmak adına, tarlada gübre olarak ve naylonun proseslenmesi için boratlar kullanılmaktadır. Çamaşırları temizlemede kullandığımız deterjanlarda, yıkama yardımcı maddelerinde ve ağartıcılarda, temizlik ürünlerinin ambalajlanmasında kullanılan yapıştırıcılarda da boratlar kullanılmaktadır. (Korucu, 2010)

1.2.4. Deterjanlarda bor

Temizleyici maddeler klorlu veya peroksit içeren bileşiklerdir. Deterjanların ağırlığının %20 ila 25'i sodyum perborattır. En önemli rakip mallar sodyum hidroksit, hidrojen peroksit ve sodyum hipoklorittir. Bulaşık deterjan üretiminden çok çamaşır deterjanı üretiminde tercih edilmektedir. Perborat ürününün %90'nı çamaşır deterjanı üretiminde kullanılmaktadır.

Ancak bilinçsiz ve aşırı deterjan kullanımı nedeniyle, atık suların içerisindeki bor oranı yükseldiğinden çevre kirlenmesine sebep olmakta ve günümüzde bu konuda yoğun tartışmalar yapılmaktadır. Özellikle balıklarda manfaka hastalığı olarak bilinen bir hastalığın bordan kaynaklandığı bilinmektedir (Sertkaya 2007e).

1.2.5. Seramiklerde bor

Boratlar, yüzyıllardan beridir seramik sırlarının temel bileşenidir. Aynı şekilde seramik bünyelerinin de en önemli bileşenlerinden biri olmuştur. Seramik bünyelerinde boratların kullanılması, üretici firmalara daha geniş bir kil kullanma aralığı, daha yüksek bir verim ve enerji tasarrufu sağlamaktadır. Kullanılan bor bileşikleri boraks pentahidrat, susuz boraks, borik asit ve boraks dekahidrattır. (Korucu, 2010)

Sır ve emayeler tabak, kase, porselen malzeme, demlik, tava ve benzeri malzemelerdeki metaller ve seramikler üzerinde ince ve camsı bir kaplama olarak kullanılmaktadır. Burada kullanılan boratlar şu işlevlere sahiptirler:

-Cam oluşumunu başlatıp viskozitesini düşürürler

-Düz bir yüzey oluşumuna yardım ederler

-Termal genleşmeyi azaltırlar

-Sır veya emaye ile malzeme arasındaki uyumu sağlarlar

-Kırılma indisini veya parlaklığı artırırlar

-Kimyasallara karşı kararlılığı ve direnci artırırlar

-Renk verici maddelerin çözünmesine yardım ederler

1.2.6. Fiberglaslarda bor

Boratlar; hem izolasyon fiberglasının ve hem de baskılı devreden sörfbordlara kadar her yerde kullanılan tekstil fiberglasının en önemli bileşenlerindendir. Her iki üründe de boratlar güçlü bir flaks maddesi ve cam erime sıcaklığını düşürme görevini yapar. Gelecekte fiberglas sanayinin en büyük kullanıcı olacağı tahmin edilmektedir. Ayrıca bor oksit pek çok organik reaksiyonun katalizörüdür. Pek çok bor bileşiğinde başlangıç maddesidir, örneğin bor halojenürler, bor esterler, bor karbürler, bor nitrürler ve metalik borürler bunlardandır (Sertkaya 2007c).

1.2.7. Cam sanayiinde bor

Borosilikat camı ısıya dirençli cam uygulamaları, halojen lambalar ve Pyrex tencerelerden katot tüplerine ve likit kristal ekranlarına kadar çeşitli ürünlerin esasıdır. Kullanılan bor bileşikleri boraks pentahidrat, boraks dekahidrat, borik asit, susuz boraks ve bor trioksittir. Borosilikat %5-30 B_2O_3 içeren camı ifade eder. Boratlar borosilikat camına birçok özellik katarlar. (Korucu, 2010)

1.2.8. Polimer katkı maddelerinde bor

Çinko boratlar plastik ve kauçuk uygulamalarında alevlenmeyi geciktirici olarak görev yapmaktadır. Bunlar aynı zamanda dumanı bastırıcı özelliğe de sahiptir. Çinko boratlar borakstan üretilir ve yüksek sıcaklıklarda bile kristal suyunu muhafaza ederler. Bu özellikleri sayesinde yüksek sıcaklıklarda proseslenmeleri gereken polimerlerde kullanılabilmektedir. Ayrıca, kırılma indisleri de bir çok polimere benzediğinden dolayı daha az pigment kullanılarak yarı şeffaflık önemli derecede korunur. Çinko boratlar aynı zamanda, tel ve kablo, konveyör kayışları, duvar kaplamaları, elektrik parçaları, kaplamalar ile otomobil ve uçakların iç parçalarının üretiminde de kullanılır. Kullanılan bor bileşikleri çeşitli çinko boratlarıdır. Polimerin yanması esnasında, materyalin çinko bileşeni çapraz bağlanmayı ve çar oluşumunu hızlandırmak için halojen kaynağının parçalanmasını katalize eder. Borat bileşeni çarı daha ileri oksitlemeden korumak için çar üzerinde camsı bir tabaka oluşturur. Bu oluşan güçlü çar alevlenmeyi önleyebilir. Çıkan su alevi soğutabilir ve izole edici çarın oluşumunu hızlandırabilir (Korucu, 2010).

1.2.9. Ahşap malzemelerinde bor

Kerestelerin boratlarla muamele edilmesi, onları tahrip eden mikroorganizmalara karşı emniyetli ve uzun ömürlü olmalarını sağlayan bir metottur. Tahtaları, tahta kompozitlerini ve bina içinde tahtadan yapılmış diğer malzemeleri muamele etmek için kullanılan birkaç borat çeşidi vardır. Bunlar çinko boratlar, boraks pentahidrat, borik asit, boraks okta hidrattır. Boratlarla muamele edilmiş ahşap malzemeler 50 yılı aşkın bir süreden beri (örneğin Yeni Zelanda'da) kullanılmaktadır. Yer altı karıncaları çok tahrip edici olan Formoza'da da boratlar bu böceklere karşı başarıyla kullanılmıştır. ABD'de bu amaçlı kullanım giderek artmaktadır. Boratlar fungal bozulmayı önler, karınca ve hamamböcekleri yedikleri zaman metabolizmaları bozulur ve ölürler. Yaşayanları ise boratla muamele edilmiş ahşaptan uzaklaşırlar (Korucu, 2010).

1.2.10. Nişasta tutkallarında bor

Nişasta doğal polimerik bir üründür ve hemen hemen her bitkide bulunur. Günümüzde ticari nişastalar mısır, patates ve buğdaydan elde edilir. Nişastadan elde edilen yapıştırıcıların özellikleri borat ilavesiyle iyileştirilir ve yapıştırıcının viskozitesi artar. Daha kolay yapışır ve daha iyi akış özelliklerine sahip olur. Nişasta molekülünün kimyasal olarak değiştirilmesi ile daha iyi bir yapıştırıcı elde edilir. Birçok endüstriyel uygulamalar için nişastanın yapışması çok yavaş ve viskozitesi çok düşüktür. Nişasta sodyum karbonat veya sodyum hidroksit+bir borat çözeltisi ile muamele edildiğinde kimyasal değişmeler meydana gelir. Borat anyonunun yapısından dolayı boratla nişasta arasında bağlar oluşur ve nişastanın fiziksel özelliklerinde arzu edilen değişiklikler meydana gelir. Böylece, nişastadan viskozitesi, yapışması ve akış özellikleri daha iyi olan daha büyük moleküllü ve oldukça dallanmış zincirli bir polimer oluşur (Korucu, 2010).

1.2.11. Nükleer uygulamalarda bor

Nükleer reaktörlerde radyoaktif maddelerin vizyonunda ısı ile birlikte alfa ve beta tanecikleri, gama ışınları ve nötronlar oluşur. Nötronlara karşı zırh olarak en etkili maddeler bor (bilhassa B10), hidrojen, lityum, polietilen ve sudur.

Bu zırh maddelerinin çoğu ikincil gama ışınları oluştururlar ve bunlar da ısı giderimini ve ikinci bir zırhı gerektirirler. Bor termal nötronları absorbe edebilmesi, sadece etkisiz bir gama ışını ve kolayca absorbe edilebilen bir alfa taneciği oluşturabilmesi yönünden emsalsiz bir maddedir. Gama ışınları kurşun, çelik ve beton gibi yoğun maddeler tarafından etkili bir şekilde absorbe edilirler. Alfa ve beta tanecikleri ise ince metal tabakalarıyla tutulurlar. Bor izotopu arzu edilen nötron yakalama özelliğine sahiptir. Bor triflorür veya bor triflorür dimetil eter kompleksinin fraksiyonlu distilasyonuyla ve iyon değiştirici ile muamelesi ile elde edilebilir. B_{11} bakımından zenginleştirilmiş bor triflorür dimetil eter kompleksi kolonun altından alınır ve kolonun üstünden ise %90 dan daha zengin B_{10} elde edilir. B_{10}, KBF_4 şeklinde çöktürüldükten sonra, B_2O_3, borik asit, ferrobor veya elementel bora dönüştürülebilir. Bor karbür de nötron absorplayıcı madde olarak yaygın şekilde kullanılır ve kontrol çubuklarında kullanılmak üzere paslanmaz çelik borularda peletler şeklinde veya zırh olarak kullanma amacıyla dökme alüminyum arasında bir çekirdek veya biriket şeklinde bulunur. Bor karbürün nötrona karşı kalkan olabilme kabiliyeti ve yüksek erime noktası, kullanılmış yakıtın taşınmasını ve depolanmasını da mümkün kılar. Boratlar (örneğin kolemanit) nötron absorplama kabiliyetini artırmak için betona veya yapı seramiklerine ilave edilebilir (Korucu, 2010).

1.2.12. Enerjide bor

Elementel bor oksitlendiği zaman büyük bir enerji açığa çıkarır ve B_2O_3 oluşur. Bu şekilde bordan enerji üretilebilir ve elementel bor fiziksel, kimyasal ve termodinamik bakımdan bugün enerji kaynağı olarak kullanılan birçok maddeden daha iyi özelliklere sahiptir. Diğer taraftan sodyum bor hidrür de katalitik olarak su ile reaksiyon verebilme ve yakıt pilinde kullanılabilme imkanları ile iyi bir hidrojen taşıyıcısıdır ve geleceğin enerji kaynağı olarak bakılmaktadır. Üzerinde çalışılan bir diğer husus da B_{11} izotopunun protonla nükleer reaksiyonudur:

$$H^{1}_{1} + B^{11}_{5} \rightarrow 3He_{2}^{4}$$

Bu reaksiyon gerçekleştirilebildiği takdirde zararlı radyasyonlar olmaksızın büyük bir nükleer enerjinin elde edilebileceği düşünülmektedir (Küçük 2003a).

1.2.13. Diğer kullanım alanları

Endüstriyel Akışkanlarda Kullanılan Boratlar; boraks dekahidrat, boraks pentahidrat, borik asit, bor trioksit, potasyum tetraborat, potasyum pentaborat, sodyum metaborat tetrahidrat, sodyum metaborat oktahidrattır. Boratlar lubrikant, antifriz, fren akışkanları, metal işleme akışkanları, su arıtma kimyasalları ve yakıt katkı maddeleri olarak da kullanılır. Bu akışkanlara boratlar şu özellikleri kazandırır; korozyonu önler, tampon etkisi yapar, donma noktasını düşürür, kaynama noktasını yükseltir, kaydırıcı etki yapar, termal oksidasyona karşı direnci artırır, çamur oluşumunu önler, neme hassasiyeti azaltır. Glikol esaslı antifrizler otomotiv soğutma sistemlerinde korozif organik asitler oluşturmak suretiyle oksitlenebilirler. Boratlar tamponlama etkileriyle ve pH'yı 7'nin üzerinde tutarak asit oluşumunu önleyip korozyonu durdurur. Lubrikantlar kaydırıcı özelliği olan maddelerdir. Lubrikantlardaki borat polioller ve poliaminler yük taşıyan metal yüzeylerinde son derece kararlı bir film oluşturup yüklenme kapasitesini artırır, metalin aşınmasını veya yırtılmasını önler. Mikro küreciklerinin kararlı dağılımından dolayı yüksek basınç kaydırmalarında potasyum boratlar kullanılır. Fren sıvıları neme hassastırlar. Suyun sistem tarafından absorpsiyonunu azaltıp akışkanın kaynama noktasını düşürür ve buhar tıkanmasına neden olabilirler. Böylece fren sıvılarına ilave edilen boratlar bu tıkanmayı önler. Metal işleme sıvılarında bakteriyostatik olarak iş yapar. Ayrıca, korozyonu yavaşlatırlar. Borik asit esterleri yüksek kalitede suda çözünen metal kesme sıvıları elde edilmesinde kullanılır. Bu emülsiyonlar uzun ömürlüdür. Madencilikte amonyum nitrat patlayıcıları bakır cevherinin çıkarıldığı bölgelerde kararsızdırlar. Çünkü sülfür mineralleri kararsızlıklarını artırır. Bu durum basınçlı hava deliklerinden amonyum borat çözeltileri püskürtülerek bertaraf edilir. Boraks dekahidrat, boraks pentahidrat, borik asit, bor trioksit, potasyum pentaborat, potasyum tetraborat, amonyum pentaborat. Bu boratlar, çelik, demir dışı metaller, alaşımlar, nadir toprak magnetleri, amorf metaller, kaynak akışkanları ve kaplama bileşikler üretiminde kullanılırlar. Çelik ve demir dışı metallerde boratlar, eritme işleminde ve daha sonra, cürufla giderilen metalik oksit safsızlıklarını çözme işlemi esnasında bir akışkanlaştırıcı olarak iş yapar. Aynı zamanda, hava oksidasyonundan metalleri korumak amacıyla bir kaplama akışkanı olarak da kullanılır.

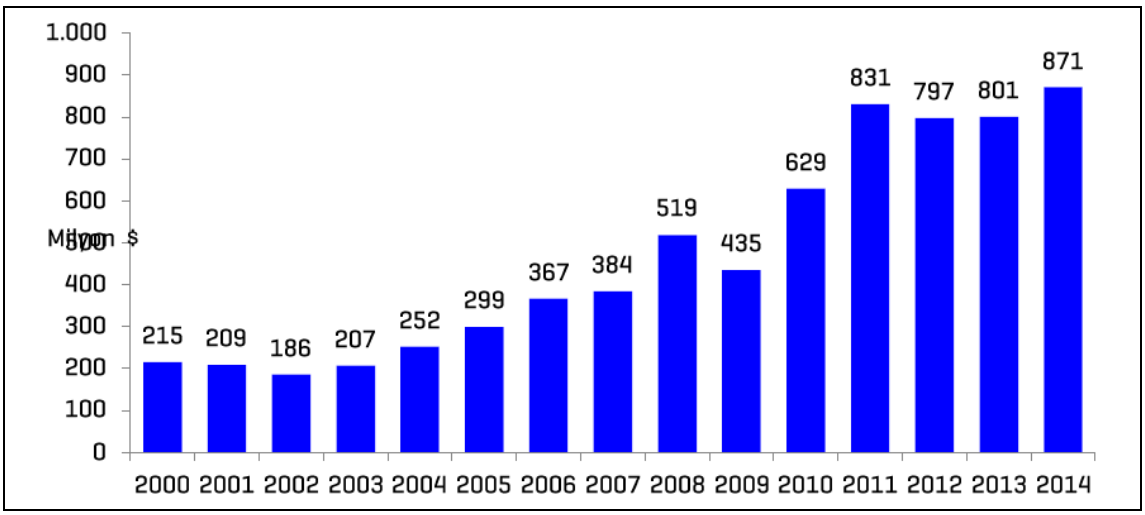
Kıymetli metal kazanımında boratlar kıymetli metal kaybını minimum yapmak ve ergitme ekipmanının aşınma ve yırtılmasını azaltmak amacıyla kullanılır ve düşük sıcaklıklarda metal oksit safsızlıkları ile birleşir. Amorf metal alaşımlarından yapılmış yumuşak magnetik nüveler kullanılarak, elektrik transformotörlerinde enerji kaybı %85 e kadar azaltılabilir. Bor içeren bu alaşımlar, gereken amorf kalitesini elde edebilmek için eriyiği hızlı bir şekilde soğutarak elde edilir. Nadir toprak metali-demir alaşımları, bağlı magnetler için magnet tozları olarak ve kalıcı magnet materyalleri olarak üstün magnetik özellikler gösterirler. Bunların üretiminde ferrobor kullanılır. Endüstriyel uygulamalarda nişasta ve yapıştırıcı endüstrisi, nişastaya boratların ilavesiyle kazanılan özelliklere bağlı olarak değişik ürünlerin elde edilmesinde ve değişik proseslerde kullanılır. Bu ürün ve proseslerin bazıları şunlardır; kağıt torbalar, karton kutular, boru sargı malzemeleri, laminat kağıt kaplama, yapıştırıcı bant, yapışkan kağıt, tekstilde haşıl maddesi. Bor nitrür dikkate değer özelliklere sahiptir ve elmas kadar sert malzeme yapımında kullanılır. Bu nitrür, ayrıca bir elektrik izolatörü gibi davranır, fakat bir metal gibi de ısıyı iletir. Bor, grafite benzer kaydırıcı özelliklere sahiptir. Bor hidrürler önemli ölçüde enerji oluşturarak kolayca oksitlenirler. Bor flamanlarına olan ilgide giderek artmaktadır. Bu flamanlar çok sağlam ve hafif materyaller olup, esas itibariyle gelişmiş uzay araçlarında kullanılırlar. Bor, karbon gibi binlerce bileşik oluşturur. Elementel bor ve boratların zehirli olmadığı ve kullanılırken özel bir dikkat gerektirmediği ifade edilmektedir. Bununla birlikte, bazı bor hidrojen bileşiklerinin zehirli oldukları bilinmektedir ve kullanırken dikkatli olunmalıdır (Küçük 2003a).

1.3. Bor ticareti

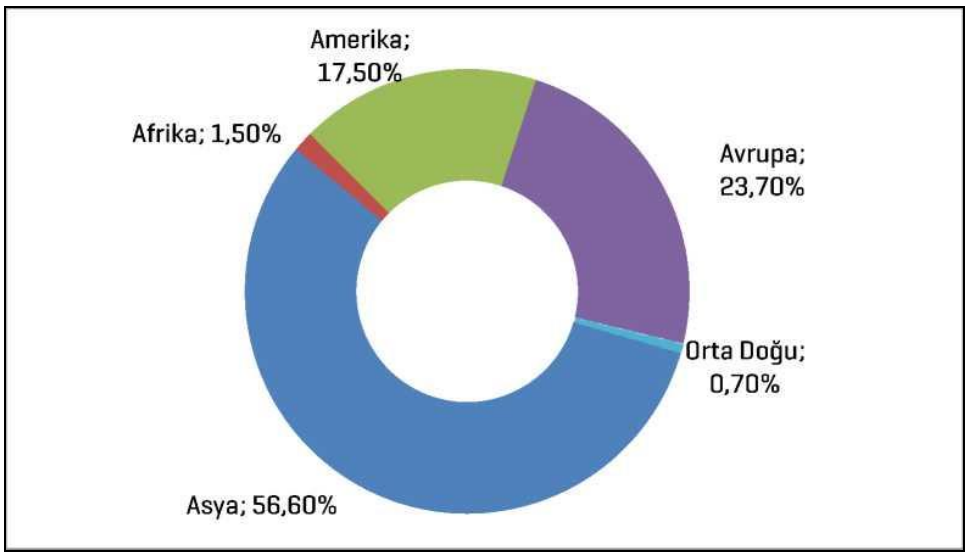
Türkiye dünyanın en büyük bor rezervlerine sahiptir ve bunun karşılığında da dünyanın en yüksek bor üretimini gerçekleştirmektedir. Tabiatı ile iç piyasanın bor talebinin tamamı karşılanmaktadır. Dünya bor talebinin ise %47'si Türkiye tarafından karşılanmaktadır (Korucu, 2010).

İhraç edilen bor ürünleri; boraks pentahidrat, borik asit, boraks dekahidrat, kalsine tinkal, susuz boraks, bor oksit, öğütülmüş üleksit, zirai bor ve öğütülmüş kolemanittir. Bor ihracatında en yüksek paya sahip ürün Kırka'da üretilen ve ticari adı Etibor-48 olan boraks pentahidrattır. İkinci sırada ise borik asit gelmektedir (Korucu, 2010).

Türkiye'nin bor ihracatı 2014 yılında 871 milyon dolar olarak gerçekleşmiştir. Şekil 1.4'de 2000-2014 yıllarını kapsayan bor ürünlerine ait ihracat tutarları verilmektedir. (Korucu, 2010).



Şekil 1.4. 2000-2014 yıllarına ait bor ürünlerini kapsayan ihracat rakamları[1]



Şekil 1.5. 2014 yılı ihracatının bölgelere göre dağılımı[1]

İç piyasada ve ihracatta bor ürünleri talebinin tamamı Eti Maden tarafından karşılanmaktadır. Ayrıca bor ürünlerinin ithalatı yapılmamaktadır.

2014 yılında yurtiçi bor ürünleri satışı 72 bin ton olarak gerçekleşmiş olup yeni bor temizlik ürünü olan Eti Matik'in 2 bin ton satışı gerçekleşmiştir.

[1] Bor sektör raporu, 2014

Yurt içi satışlarının sektörel bazda dağılımı göz önüne alındığında cam ve firit sektörü yaklaşık %50 pay ile ilk sıralarda yer almaktadır.

Çizelge 1.5. Yurtiçi bor ürünlerine ait satış rakamları[1]

Sektör	**Yurtiçi Bor Satış Miktarı**	
	Miktar (ton)	**Pay (%)**
Cam	16.555	23,01
Seramik	8.580	11,92
Firit	17.080	23,74
Demir Çelik	1.877	2,61
Tarım	1.997	2,78
Temizlik	2.156	3
Yalıtım	7.119	9,89
Solar Tüp	4.197	5,83
Kimya	2.427	3,37
Maden	208	0,29
Diğer	9.763	13,56
Toplam	71.959	100

1.4. Bor cevherlerinin sınıflandırılması

Bor mineralleri yapısındaki kristal suyunun ve kalsiyum, sodyum ve magnezyum gibi elementlerin bulunma oranlarına göz önünde bulundurularak kategorize edilmesine rağmen birçok bor mineralinin kristal sisteminin tespit edilememiş olması sebebiyle sistematik bir sınıflandırma yapılamamıştır.

1.4.1. Konsantre bor cevherleri

Cevher hazırlama ve zenginleştirme işlemine (kırma, öğütme, eleme, yıkama, sınıflandırma) tabi tutulan bor cevherinden, gang minerallerinin (ekonomik değeri olmayan mineraller) uzaklaştırılması ve B_2O_3 içeriğinin yükseltilmesiyle teknolojik olarak doğrudan veya dolaylı olarak kullanılabilir duruma getirilmesi sonucunda elde edilen üründür. Örnek olarak konsantre tinkal, konsantre kolemanit, konsantre üleksit, öğütülmüş kolemanit (Korucu, 2010).

[1] Bor sektör raporu, 2014

1.4.1.1. Kernit (Rasorit)

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

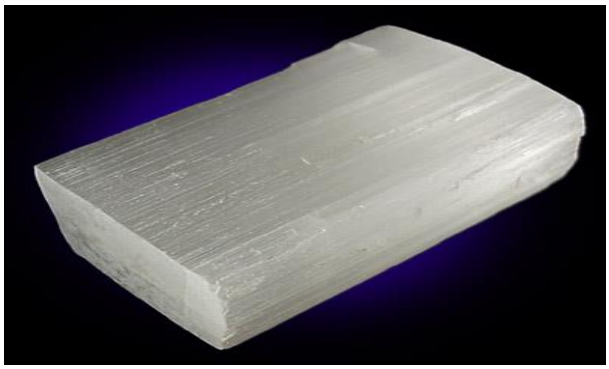
1.4.1.2. Üleksit

Üleksit; tek tek büyük kristallerden ziyade ipek gibi lif demetlerinden oluşur. Beyaza çalan şeffaf bir mineral olup, görünüşüne de uygun olarak pamuk gülü diye adlandırılır. Üleksit soğuk suda az, sıcak suda daha fazla asit içinde kolayca erir. Borik asit üretim prosesinde H_2SO_4 ile reaksiyona girerek borik asit, jips ve sodyum sülfata dönüşür. B_2O_3 içeriği %43'tür.[1]

Üleksit Türkiye'de Bigadiç'te üretilmektedir. Ayrıca Emet bor yataklarında kolemanit ve hidroborasti ile, Kırka bor yataklarında ise boraks yanında inyoit ile, kil tabakaları içinde de kurnalkovit ve inderit ile birlikte az miktarda da olsa rastlanmaktadır (Dursun, 2007). Söz konusu bu cevher Bigadiç'te komenatil ile birlikte çıkarılır. Yataklarda az miktarda da olsa stronsiyum, sülfat ve magnezyum bulunmaktadır. Yatakların içerdiği kil mineralleri smektit[2] gruptandır ve dominant olarak montmorillonit, klorit ve biraz da illit içerir. Depozitin merkezinde az bir miktar tüf zeolite dönüşmüştür (Garrett, 1998).

Üleksit $NaCaB_5O_9.8H_2O$ kimyasal formülüne ve triklinik kristal sistemine sahiptir. Sertliği 2,5 Mohs, yoğunluğu 1,955 g/cm^3 ve özgül ağırlığı 1,96'dır. Beyaz renksiz, ipeksi ve camsı bir yapıya sahip olan üleksit kırılgan bir yapıya sahiptir. Saf halde bünyesinde % 42,95 B_2O_3 ve % 9,89 Ca ihtiva eder (Sarı, 2008).

[1] www.mta.gov.tr
[2] şişme-büzülme olaylarının en fazla olduğu kil minerali çeşididir.



Şekil 1.6. Üleksit minerali

Üleksit cevherinden boraks üretiminin incelendiği başka bir çalışmada, tabii ve kalsine edilmiş üleksitin (Na_2CO_3+$NaHCO_3$) çözeltilerindeki çözünürlükleri kıyaslamalı bir şekilde araştırılmış olup kalsine edildiği zaman aktivite kazandığı ve çözeltideki B_2O_3 konsantrasyonunun daha yüksek olduğu bulunmuştur.

Üleksit minerallerinin %98-99 B_2O_3 ve 150 g/L B_2O_3 konsantrasyonuna karşılık gelen çözünme için 390^oC de bir ön kalsinasyonun gerekli olduğu ve böylece çözünmeden %90-96 boraks elde etmek için bu kalsinasyonun yeterli olduğu tespit edilmiştir (Demircioğlu 1977).

Üleksitin en önemli kullanım alanları, yalıtkan ve ateşe dayanıklı kimyasal maddelerin üretim sanayileridir. Ayrıca cam elyafı üretiminde de kullanılmaktadır (Göncü 1982).

1.4.1.3. Probertit

Kirli beyaz, açık sarımsı renklerde olup ışınsal ve lifsi şekilli kristaller şeklinde bulunur. Kristal boyutları 5 mm ile 5 cm arasında değişir. B_2O_3 içeriği % 49,6'dır. Kestelek yataklarında probertit ikincil mineral olarak gözlenir.

Ancak Emet'te tekdüze tabakalı birincil olarak ve Doğanlar, İğdeköy bölgesinde kalın tabakalı olarak oluşmuştur (http://www.mta.gov.tr).

1.4.1.4. Hidroborasit

Bir merkezden ışınsal ve iğne şeklindeki kristallerin rasgele yönlenmiş ve birbirini kesen kümeler halinde bulunur. Türkiye'de Emet, Kırka, Bigadiç borat yataklarında oldukça sık görülür. B_2O_3 içeriği % 50,5'dir. Kolemanit, Üleksit bazen Tünelit ve Veaçit-A ile birlikte rastlanır. İğne şeklinde kristalleri koni biçiminde topluluklar oluşturur. Ayrıca ışınsal dokulu yumrular ve bunların rastgele konumları ile oluşan topluluklar gösterir (Sertkaya 2007b).

1.4.1.5. Tinkal (Doğal boraks)

Monoklinal kristal yapısındadır. Dilinimi nadiren iyi, gevrek ve konkodial kırılarak ezilir. Yeni kesilmiş saf boraks temizdir ve cam gibidir. Fakat birçok numuneler tebeşir beyazıdır (Ertuğrul 2004b).

1.4.1.6. Kolemanit

Kimyasal bileşimi $Ca_2B_6O_{11}.5H_2O$ olan kolemanit monoklinal sistemde kristallenir. Sertliği 4-4,5, özgül ağırlığı 2,42'dir. Bor içeriği %15,7, B_2O_3 içeriği %50,8'dir. Başka bor minerallerinin egemen olduğu yataklarda olduğu kadar, kolemanit yataklarında da killer içinde ve cevher boşluklarında iri, parlak ve saydam kristal kümeleri şeklinde bulunur. Tıkız yumrular şeklinde cevher oluşturduğunda, yumrular, çekirdekten dışa doğru yayılan ışınsal kristallerden oluşabilir veya düzensiz mineral kümeleri şeklinde görülebilir. Suda çok yavaş, fakat sıcak HCl içinde oldukça hızlı çözülür, soğuyan çözeltide bor, borik asit (H_3BO_3) olarak ayrılır. Kolemanit ısıtıldığında suyunu kaybederek toz şekline dönüşür. Bu da kolemanitin, ısıtılıp elenmesi ile içindeki ısıdan etkilenmeyen yabancı maddelerden (özellikle killerden) temizlenmesine yardımcı olur. Klinopinakoit yüzeyine göre dilinimli, renksiz, cam parıltılıdır. Üfleçte kısmen erir (Korucu, 2010).

Ekonomi bakımından kısmen önemli olan yatağı California'da Death Valley, Iryoeo idi, bugün ise Anadolu'da Balıkesir, Kütahya, Eskişehir ve Bursa illerinde birçok yerde bulunmaktadır.

Burada neojen yaşlı kalker, marn, kil ve tüf tabakaları içerisinde çoğunlukla 2-3 m kalınlığındaki damarlar şeklinde killerle karışık olarak bulunur (Korucu, 2010).

1.4.2. Rafine bor bileşikleri

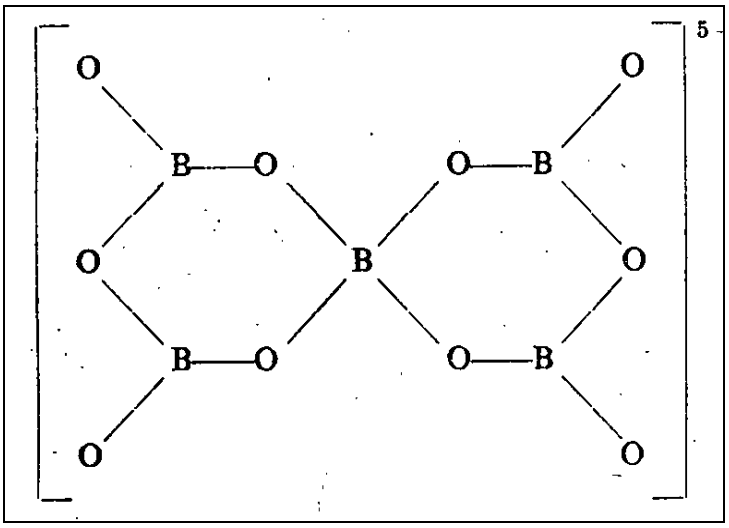
Uygun yapıdaki ham bor veya konsantre bor cevheri kullanılarak kimyasal reaksiyon yapılmadan veya yapılarak ana mineral harici maddelerin uzaklaştırılması sonucunda elde edilen veya bir kimyasal reaksiyonla girdilerdeki ve reaksiyon sonucu oluşan yabancı maddelerin uzaklaştırılmasına yönelik rafinasyon işlemleri sonucu üretilen ürünlerdir. Bu ürünler genel olarak ekonomik bazda bor sağlayıcısı (kaynağı) ve özel bor ürünlerinin (özel bor kimyasallarının) üretiminde kullanılırlar (Korucu, 2010).

Örnek olarak boraks dekahidrat, boraks pentahidrat, sodyum pentaborat, borik asit, bor oksit, susuz boraks, sodyum perborat monohidrat bunlardan bazılarıdır. Aşağıda öne çıkanları detaylandırılmıştır (Korucu, 2010).

1.4.2.1. Sodyum pentaborat

Üleksit, bir sodyum kalsiyum borat mineralidir. $Na_2O.2CaO.5B_2O_3.16H_2O$ kimyasal yapısında olup triklinal sistemde kristallenir. Kristal yapısında muhtemelen pentaborat iyonu [$B_5O_6(OH)_6^{3-}$] mevcuttur. Bu kimyasal yapıya dikkat edilecek olursa, yapıdan «2CaO» kısmı ayrıldığında kalan kısım sodyum pentaborat olacaktır.

Sodyum pentaborat dekahidrat ($Na_2O.5B_2O_3.10H_2O$) beyaz renkte ve triklinal kristal yapısındadır. Sborgite minerali olarak İtalya'nın Larderello bölgesinde bulunmuştur.



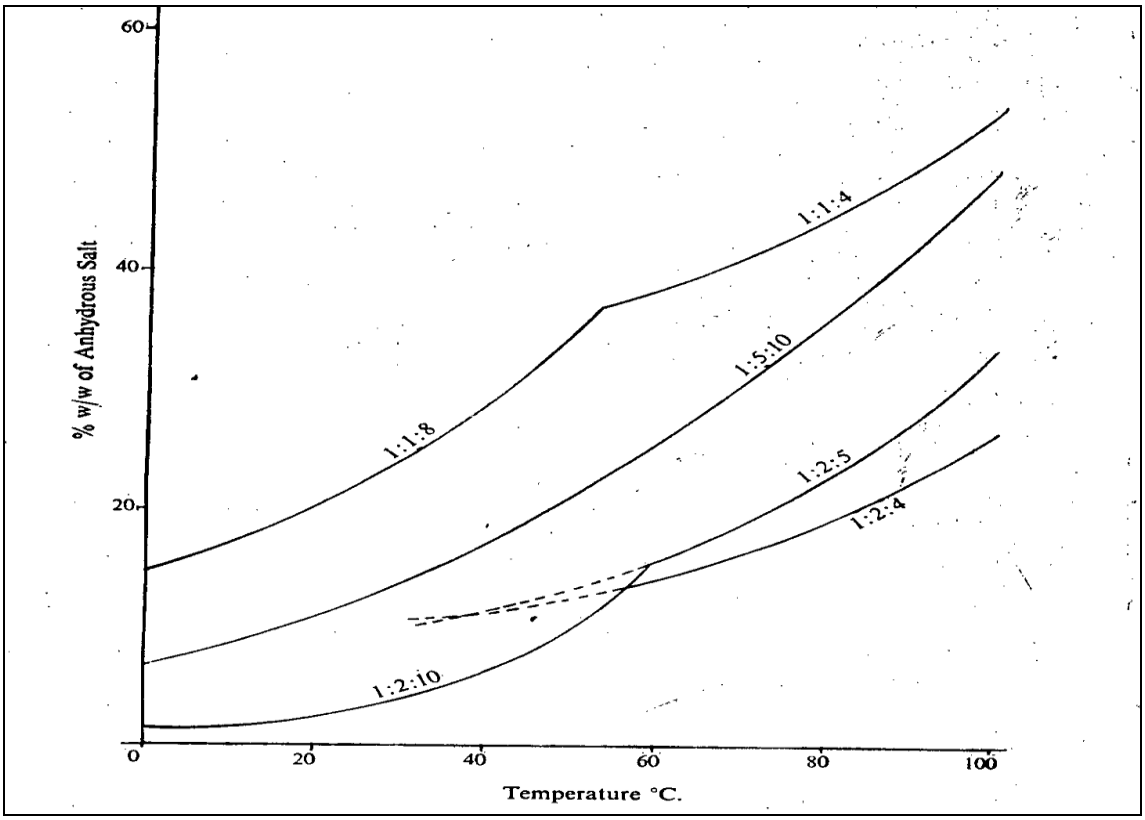
Şekil 1.7. Pentaborat iyonu

Sodyum pentaborat, atmosferik şartlarda kararlıdır. Sudaki çözeltisinin pH sı yaklaşık olarak 7,5 dir. Tarımsal mücadelede, ateşe dayanıklı karışımların hazırlanmasında, cam üretiminde ve tarımda gübre olarak kullanılmaktadır.

Sodyum pentaboratın çözünürlüğü boraks ve borik asitten daha fazladır. Kristaller muhtemelen iki halkalı poliiyon halindedir. Sudaki çözünürlüğü Çizelge 1.6 ve Şekil 1.8'de de görüldüğü üzere sıcaklıkla artar.

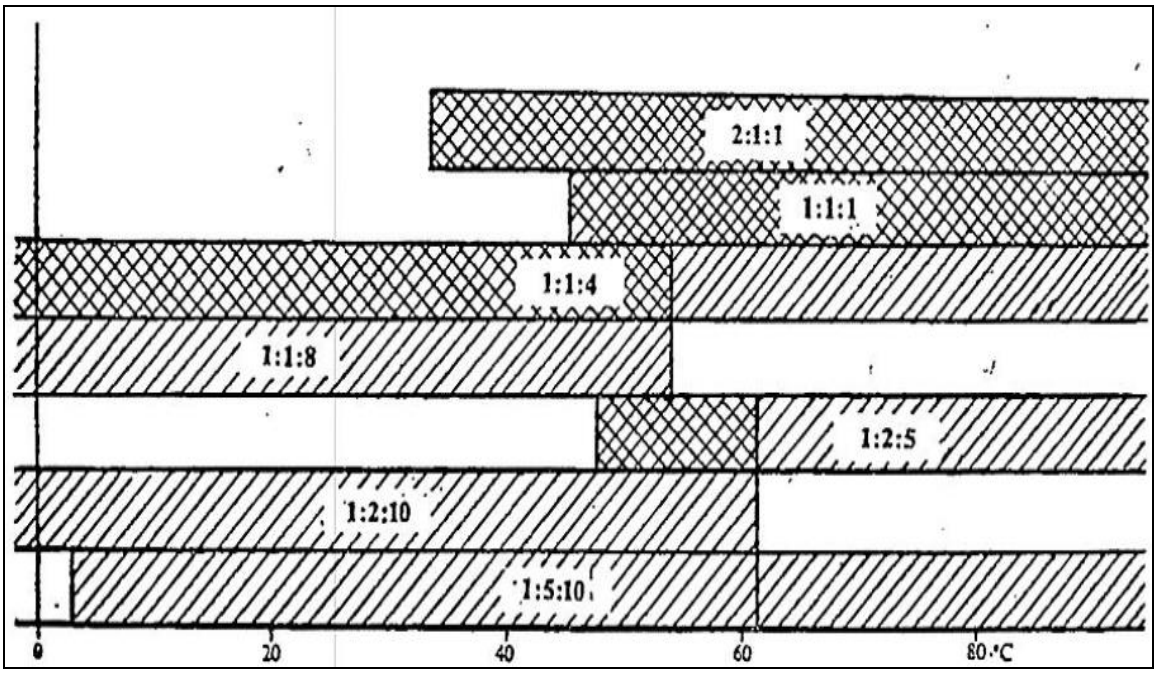
Çizelge 1.6. Sodyum pentaboratın sudaki çözünürlüğü

Sıcaklık, ^{0}C	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90
Çözünürlük g/100 g su	6,28	8,1	10,55	13,75	17,4	21,8	26,9	32,25	37,84	43,8



Şekil 1.8. Sodyum boratların çözünürlüğü

1:5 borat dekahidrat, 1:2 borat dekahidrat, 1:2 borat pentahidrat, 1:1 borat ortahidrat, 1:1 borat tetrahidrat, 1:1 borat monohidrat ve 2:1 borat monohidrat. Bunlar sadece sınırlı bir sıcaklık aralığında bir arada bulunurlar. Her bir fazın aralığı Şekil 1.9'da şematik olarak görülmektedir. Burada her bir bandın gölgeli kısımları belirtilen katı fazın mevcudiyetini göstermektedir. Koyu gölgeli kısımlar fazın kendi çözeltisiyle benzer olmadığını anlatmaktadır. Şekil 1.9 kararlı sistemi göstermekten ziyade sodyum borat çözeltilerinin kristallenmesiyle mutat olarak elde edilen fazları gösterir.



Şekil 1.9. Sodyum borat hidratların sıcaklık aralıkları

Sodyum pentaborat dekahidrat % 59,12 B_2O_3 içermektedir. Kristal suyu tamamen giderilebilirse bu oran % 84,95 olur. Ancak sodyum pentaborat 80^oC de 6 mol suyunu hızlı bir şekilde ve iki mol suyunu yavaş bir şekilde kaybeder. 200^oC de kalan iki mol suyunun birini kaybeder. Onuncu mol suyunu ise sadece yüksek sıcaklıkta kaybettiği tespit edilmiştir. 1 mol sulu halinde B_2O_3 içeriği % 81,4 olmaktadır.

1.4.2.2. Sodyum tetraborat pentahidrat (Boraks dekahidrat)

Tinkal olarak da isimlendirilen ve sodyum tetraborat dekahidrat bileşiminde olan boraks, endüstride çok kullanılan bir bor ürünü olduğu gibi, doğada da büyük rezervler halinde bulunan bir bor mineralidir. Rafine boraks, doğal halde bulunan boraks mineralinden, kernit, kolemanit, üleksit ve pandermit gibi kalsiyum boratlardan veya boraks ihtiva eden göl sularından elde edilir.

1.4.2.3. Sodyum tetraborat pentahidrat (boraks pentahidrat)

Çeşitli metodlarla boraks üretiminin kristalleşme safhasında ortamın şartları degiştirilerek sodyum tetraborat pentahidrat elde edilir. Sodyum tetraboratın, dekahidrat veya pentahidrat şeklinde kristalleşmesi öncelikle ortamın sıcaklığına bağlıdır.

Pentahidrat genellikle buharlaşma metodu ile boraks üretiminde bir yan ürün olarak alınır.

Konsantre edilmiş ve 5–6 molekül suyu uçurulmuş boraks cevheri veya konsantre kernit cevheri de ham pentahidrat olarak "Razorit 46" adı altında pazarlanabilir (Korucu, 2010).

1.4.2.4. Susuz sodyum tetraborat

Boraks hidratların kademeli olarak ısıtılıp kristal suyunun uçurulması yoluyla elde edilir.

1.4.2.5. Borik asit

Beyaz, parlak, altıgen pulcuklar halinde kristalleşen ve suda çözünen bir asittir. Borik asit, endüstride en çok kullanılan bor ürünlerinden biridir. Boraks, kernit, kolemanit, üleksit, borasitten ve boraks ihtiva eden göl sularından çesitli metotlarla elde edilir, granüle veya kristalize olarak pazarlanır (Korucu, 2010).

1.4.2.6. Bor trioksit

Renksiz, camsı yapıda, çok higroskopik bir maddedir. Kolaylıkla borik aside dönüştürülebilir. Borik asitin yüksek sıcaklıkta ısıtılarak suyunun uzaklaştırılması, elde edilen sıvı haldeki bor oksitin soğuk merdaneler üzerine dükülmesi ve daha sonra da elde edilen camsı ürünün öğütülmesi ile elde edilir (Korucu, 2010).

1.4.3. Özel bor kimyasalları

Rafine bor ürünlerinin daha ileri rafinasyona ve metalurjik veya kimyasal bir işleme tabi tutulmasıyla elde edilen spesifik bir amaç için kullanılan ürünlerdir. Örnek olarak çinko bor nitrür, borat, bor karbür, sodyum borhidrür, ferrobor, amorf bor verilebilir. Bazı özel bor ürünleri aşağıda detaylandırılmıştır (Korucu, 2010).

1.4.3.1. Amorf bor

Günümüzde askeri amaçlı olarak karakteristik yeşil renkli hedef aydınlatma malzemesi ve roketlerde ateşleyici olarak kullanılmaktadır (Korucu, 2010).

Amorf borun fiyatı 2 000 $.kg^{-1}$'dir. Yüksek Teknoloji Seramik ve Kompozitleri Araştırma Merkezi (YTSKAM) laboratuarlarında 500 kg.yıl^{-1} kapasiteli bir tesis mevcuttur (Korucu, 2010).

1.4.3.2. Kristalin bor

Metal borürlerin hazırlanmasında kullanılır. Yarı iletkenlerde dapont element olarak ve laser teknolojisinde kullanılmaktadır. Kristalin borun fiyatı 5 000 $.kg^{-1}'dir (Korucu, 2010).

1.4.3.3. Bor karbür

Parlak siyah renkli, kristal yapılı, fiziksel ve kimyasal etkenlere karşı çok dayanıklı bir malzemedir. Borun en stratejik ve ara hammaddesi niteliğinde olan bu malzemenin en önemli özellikleri, elmastan sonra ikinci sertliğe sahip olması, nötron absorbsiyon kabiliyetidir. Yüksek sıcaklığa dayanımı diğer bor bileşiklerinin sentezlenmesinde ara hammadde özelliğine sahip olmasıdır. Başlıca kullanım alanları ise, refrakter endüstrisinde antioksidan olarak, nükleer reaktörlerde kontrol çubuklarında, radyasyondan koruyucu duvarlarında, lepleme sanayinde aşındırıcı olarak, tel haddelerinde kılavuz olarak, ekstrüzyon kalıplarında, metal matrisli kompozitlerde, alüminyum matrisli kompozitlerde, katı füze yakıtlarında, yüzey borlama reaktiflerinde kullanılmaktadır. ESK-Almanya ve Mudanjiang-Çin başlıca üreticileridir. Yaygın kullanım alanı olan ve ticareti her yıl artan bu kadar önemli ve stratejik bir malzemeyi Türkiye şimdilik üretememektedir (Korucu, 2010)

1.4.3.4. Bor nitrür

21. yüzyılın maddesi olmaya şimdiden aday bir malzemedir. Grafite benzer yapıta fakat beyaz renkte hafif bir maddedir. Bor nitrür ileri teknoloji seramiğinin üretim prosesi borik asit ve karbonun amonyak ortamında katalizör eşliğinde yüksek sıcaklıkta reaksiyonu ile üretilir. Reaksiyon sonunda ortaya çıkan malzeme asit yıkama, vakum filtrasyon ve kurutma işlemlerinden geçirilir (Korucu, 2010).

1.4.3.5. Hekzagonal bornitrür

Günümüzde beyaz grafit adı ile anılmaktadır. Yüksek sıcaklığa dayanıklı oksidasyon direnci yüksek bir malzemedir. Toz olarak üretilen hekzogonal bor nitrür yüksek sıcaklıkta yağlama malzemesi olarak çok geniş kullanım alanı bulabilmektedir. Diğer bazı silikat tozları ve ilavelerle süspansiyon halinde sprey olarak satılmaktadır. Örneğin, kalıpların yağlanmasında çok yaygın olarak kullanılmaktadır. Yüksek sıcak ve basınçta presleme ile üretilen takozlar kolayca işlenebilir. Cam, metalurji sektöründe nozül olarak kullanılmaktadır. 6x6x6 cm boyutlarında bir bor nitrür takoz 3 000 USD fiyatındadır (Korucu, 2010).

1.4.3.6. Kübik bor nitrür

Elmas sertliğinde mükemmel bir malzemedir. Suni elmas olarak da anılmaktadır. Bütün aşındırıcılarda elmasın yerini almaktadır (Korucu, 2010).

İTÜ-KOSGEB ve YTSKAM ile birlikte bu malzemenin nano boyutlarında üretimi ve teknoloji transferi konusunda çalışmalar yürütülmektedir. Çalışmalarda üretilen kübik bornitrür 5-10 nanometre boyutlarındadır. 1 gramı 4 USD'dir. İleride bu malzemenin hidrojen vb. gazları taşıyıcı ortam olarak kullanılması gündeme gelecektir. Zımparalama ve cilalama işlemlerinde, sondaj başlıklarının dişlilerinde, granit ve mermer sanayinde, metallerin işlenmesinde kullanılmaktadır. Bu yüzyıl içerisinde kesici takım ucu olarak kullanılan sert metallerin yerini bor nitrür kompozitleri alacak olup, 18x12x10 mm boyutlarındaki bornitrür kompozitin fiyatı 112 USD'dir.

1.5. Karbondioksitin özellikleri

Karbondioksit, kovalent bağlı bir karbon ve iki oksijen atomundan oluşmakta olup normal koşullarda gaz halinde bulunan bileşiğin adıdır. Rengi ve kokusu yoktur. Yüksek konsantrasyonlarda ise keskin, asidik bir kokuya sahiptir. Atmosferde yaklaşık olarak %0,035 oranında bulunmaktadır. Havadan 1,5 kat ağırdır. Ortam basıncında fakat çok düşük sıcaklıklarda katı halde bulunan karbondioksit, ticari adıyla "kuru buz", kar veya buz görünümündedir. Kuru buz zehirli etkisi olmayan, yanmayan, inert, tat ve koku içermeyen bir maddedir.

Kuru buz katı halden faz atlayarak doğrudan doğruya gaz haline dönüşür. Bileşik formülü CO_2 şeklindedir. Molekül ağırlığı 44,009 g/mol'dür. Karbon içeren besin maddelerinin metabolize edilmesi sonucu oluşan bir son üründür.

CO_2 serbest gaz halinde volkanik bölgelerden çıkan gazlarda bulunur. Suda ise çözünmüş olarak maden suyunda bulunur. Dağlık ve nüfusun yoğun olduğu bölgelerde değişmek üzere atmosfer havasında ortalama %0,03-0,04 nispetinde, egzozda ise %13 nispetinde bulunur.

Solunumdaki yeri hayati açıdan önem arz etmektedir. Oksijen akciğerlere üst hava yollarını aşarak gelir ve alveolde hemoglobin ile taşınarak alveole getirilmiş olan karbondioksit ile yer değiştirir. Ardından karbondioksit oksijenin takip ettiği yolla dışarıya atılır. Bitkiler gündüz CO_2 alır, O_2 verir, gece ise O_2 alır, CO_2 verirler.

Laboratuvarda CO_2, kızdırılmış kok kömürünün hava ile muamelesinden elde edilmesine karşın yer altı kaynaklarında doğal olarak bulunmakta ve elde edilmektedir. Amonyak üretim tesislerinde baca gazı geri kazanılarak da üretilmektedir. Ayrıca endüstriyel etanol fermantasyon tesisleri, petrol rafinerileri, hidrojen reformer üniteleri ve çeşitli petro-kimya tesislerinde yan ürün olarak karbondioksit üretmektedir. CO_2 kanda belli seviyelerde vardır ve vücudumuzun tampon sistemlerinden birini oluşturur. Kanda artması halinde asidoz, azalması halinde ise alkaloz ortaya çıkar. Bu durumlar dolaylı olarak hidrojen iyonu konsantrasyonunu etkilemesi ile oluşur.

Atardamar kanında, CO_2 basıncı 120 mm Hg'ye varırsa; baş ağrısı, adale seğirmeleri, oryantasyon bozukluğu, (olmayan şeyleri gören) bir şuur bulanıklığı, konfüzyon, hatta koma meydana gelebilir.

Karbon dioksit suda oldukça çözünen bir gazdır. Sudaki çözünürlüğü sıcaklıkla azalır, basınçla artar.

Çizelge 1.7. Atmosferik basınçta CO_2 nin sudaki çözünürlüğü

Sıcaklık (^{0}C)	0	10	20	30	40	50	80	100
Çözünürlük (cm_3 CO_2/g su)	1.80	1.30	0.88	0.65	0.52	0.43	0.29	0.26

Atmosferik basınçta karbon dioksitin su ile verdiği reaksiyonlar şu şekilde ifade edilebilir:

$CO_2(g) \rightleftharpoons CO_2(aq)$

$CO_2(g) + H_2O(s) \rightleftharpoons H_2CO_3(aq)$

$H_2CO_3(aq) + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HCO_3(aq)^-$

$HCO_3(aq)^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CO_3(aq)^{2-}$

İlk eşitlikte oluşan H_2CO_3 karbonik asit olarak bilinir. Karbonik asitin su ile verdiği reaksiyonlar asidik reaksiyonlardır ve bu reaksiyonlar için asit sabiti değerleri sırasıyla $Ka_1=4{,}45x10^{-7}$ ve $Ka_2= 4{,}69x10^{-11}$ dir. Karbon dioksitin sudaki çözeltilerinin asidik özelliği, onlara bazı mineral tuzların çözünmesinde kullanım imkanı verir.

1.6. Sera Etkisi ve Küresel Isınma

Volkanizma faaliyetleri ve diğer bazı doğal etmenlere rağmen, son 200 yıldaki atmosferik değişikliklerin esas sebebi antropojen etkilerdir. Bunların başında enerji gereksinimine yönelik fosil yakıt tüketimi, endüstriyel-tarımsal uygulamalar ve ormanların çeşitli şekillerde yok edilmesi gelmektedir. Fosil yakıt kullanımı ile olağanüstü miktarda SO_2, NO_x ve CO_2 atmosfere karışmaktadır.

Yanmanın tam olmadığı durumlarda karbon monoksit (CO), is ve metanın da dahil olduğu bazı hidrokarbonlar da atmosfere verilmektedir. Maden cevherlerinin işlenmesinde olduğu gibi, bazı endüstriyel faaliyetlerle de ayrıca havaya SO_2 karışabilmektedir. Çeşitli toksik metaller ve bazı halokarbonlar da benzer nedenlerle atmosfere karışmaktadır. Ormanların tarla ve meralar açmak amacıyla yakılması, havaya büyük miktarda CO_2 ile birlikte CO, CH_4 ve NO_x katılmasına neden olmaktadır. Halokarbonlar bir yandan stratosferik ozonun parçalanmasına neden olurken, diğer yandan da başta CO_2 olmak üzere CH_4 ve N_2O gibi gazlar ile birlikte dünyamız üzerinde "sera etkisine" neden olmaktadırlar. Sera etkisi sonucu dünyamızı çevreleyen havanın önümüzdeki yıllarda ne kadar ısınacağı henüz tam olarak bilenmemektedir (Korucu, 2010).

Ancak, atmosferdeki konsantrasyonları küçümsenmeyecek oranlarda yükselen söz konusu gazlar nedeniyle bir "sera etkisi"nin belirgin şekilde ortaya çıkacağına kesin gözüyle bakılmaktadır. Bu gerçek, Mayıs 1990 da İngiltere'de Birleşmiş Milletlerin görevlendirdiği klimatologlar tarafından dünya kamuoyuna açıklanmıştır. Güneşten dünyamıza ulaşan ışınların bir bölümünün yeryüzünden yansımasından sonra geriye dönen bazı dalga boylarının yukarıda sözü edilen bazı "iz" gazlar tarafından absorbsiyonu nedeniyle atmosferde görülen ısınma doğal ve hayati bir olaydır. Eğer bu olay gerçekleşmeseydi gezegenimiz güneş sistemindeki diğer bazı gezegenler gibi çok soğuk ve yaşanmaz olurdu. Ancak, başta CO_2 olmak üzere daha önce sözü edilen bazı "iz" gazların konsantrasyonlarının atmosferdeki anormal artışı da geri dönen ışınların absorbsiyonunu olağanüstü düzeyde artırmaktadır. Söz konusu gazlardan kaynaklanan sera etkisi ve sıcaklık yükselmesi nedeniyle oluşabilecek yağış rejimi değişiklikleri, denizlerdeki muhtemel yükselmeler ve diğer etkiler henüz tam olarak hesaplanamamaktadır. Bununla birlikte çeşitli ekosistemlerde meydana gelecek değişmelerin çok hızlı olacağı ve insanların birçok bölgelerde yeni şartlara uyum sağlayamayacağı düşünülmektedir (Korucu, 2010).

Kömür, doğalgaz ve fuel gibi fosil yakıtlar, yüksek basınç altında oluşmuş ve karbon içeriği bakımından çok zengin organik maddelerdir. Bu yakıtların kullanımı sonucunda açığa çıkan CO_2 gazı, atmosfere karışır.

Normalde karbon döngüsünün bir parçası olan bu olay, fosil yakıtların kullanımının artması ile atmosferdeki CO_2 miktarının normalden yüksek seviyelere çıkmasına neden olur. Havanın başlıca iki bileşeni olan oksijen ve azot gazları, güneşin gözle görülebilen dalga boylu ışınlarını yansıtır ve morötesi ışımaların bir kısmını da absorblar. Dünya yüzeyine ulaşabilen güneş ışınları, yeryüzü tarafından soğurularak ısıya dönüştürülür. Bu ısı, yeryüzündeki atomların titreşimine ve kızılötesi ışıma yapmalarına neden olur. Bu kızılötesi ışımalar, oksijen veya azot gazı tarafından soğurulmaz. Ancak havada bulunan CO_2 ve CFC (kloroflorokarbon) gazları, kızılötesi ışımaların bir kısmını soğurarak, atmosferden dışarı çıkmalarını engeller. Bu soğurma olayı, atmosferin ısınmasına yol açar. Bunun sonucunda dünya, güneşin altına park edilmiş bir arabanın içi gibi ısınır. "Sera etkisi" adı verilen bu olay, dünya yüzeyinin ortalama sıcaklığını değiştireceği için, uzun vadede iklimlerde değişiklikler, buzulların erimesi, mevsimlerin kayması ve tarım alanlarının verimsizleşmesi gibi çok ciddi sorunlara neden olabilir. Uzun dönemde, yeryüzünün, güneşten aldığı enerji kadar enerjiyi uzaya vermesi gerekir (Korucu, 2010).

Sera etkisinin ortaya çıkma nedenlerinin yaklaşık %55'i CO_2 konsantrasyonundaki artıştan kaynaklanmaktadır. CO_2 konsantrasyonunun atmosferde çok hızlı arttığı eski ve yeni konsantrasyon değerlerinin karşılaştırılmasından açıkça görülmektedir. 100 yıl önce 290 ppm olan CO_2 konsantrasyonu bugün 350 ppm'in üzerine çıkmıştır. Artışa neden olan emisyonun %77'si fosil yakıt kökenli, %23'ü ise büyük ormanlık sahaların yok edilmesinden kaynaklanmaktadır. CO_2 atmosferde yaklaşık 100 yıl değişmeden kalabilmektedir. Günümüzdeki antropojen CO_2 emisyonu yaklaşık 80 milyon ton/gün civarındadır (Riemer, 1996).

Yeryüzündeki tüm yaşam biçimleri için vazgeçilmez bir ortam olan atmosfer, kendilerine özgü fiziksel ve kimyasal özellikleri bulunan birçok gazın karışımından oluşur. Atmosferin bileşimi durağan değildir; zamandan zamana, yerden yere değişebilir. Atmosferi oluşturan başlıca gazlar, azot (% 78.08) ve oksijen (% 20.95), temiz ve kuru hava hacminin % 99'unu oluşturur.

Bu gazlar atmosferin en bol bulunan bileşenleri ve Yerküre üzerindeki yaşam için çok önemli olmalarına karşın, hava olaylarını etkilemedeki görevleri küçüktür ya da önemsizdir. Kalan yaklaşık % 1'lik kuru hava bölümü, etkisiz bir gaz olan argon (% 0.93) ile nicelikleri çok küçük olan bazı eser gazlardan oluşur. Atmosferdeki birikimi çok küçük olmakla birlikte, önemli bir sera gazı olan CO_2, % 0.037 oranı ile dördüncü sırada yer alır (Riemer, 1996).

BM İklim Değişikliği Çerçeve Sözleşmesi (İDÇS) ve onun Kyoto Protokolü (KP) başlıca altı sera gazının (CO_2, CH_4, N_2O, hidrofluorokarbonlar, perfluorokarbonlar ve sülfür heksafluorür), kontrol altına alınmasını öngörmektedir. Stratosferdeki ozon tabakasının incelmesine neden olan kloroflorokarbonlar (CFC'ler) ise Montreal Protokolü'nce denetlenmektedirler. Özellikle atmosferdeki birikiminin büyüklüğü ve artış hızı ile yaşam süresi dikkate alındığında, öteki sera gazlarına göre CO_2'nin önemi daha iyi anlaşılır.

Sera gazı birikimlerindeki bu artışlar, Yerküre'nin daha fazla ısınmasına yol açan pozitif ışınımsal zorlamanın oluşmasını sağlar. "Yerküre/atmosfer ortak sisteminin enerji dengesine yapılan pozitif katkı", kuvvetlenmiş sera etkisi olarak adlandırılır. Bu ise, Yerküre atmosferindeki doğal sera gazları (su buharı, CO_2, CH_4, N_2O ve O_3) yardımıyla yüz milyonlarca yıldan beri çalışmakta olan doğal sera etkisinin kuvvetlenmesi anlamını taşır. Yeryüzü'nün doğal sera etkisinin kuvvetlenmesi sonucunda ortaya çıkan küresel ısınmanın etkisini zayıflatacak bir "havalandırma penceresi" yoktur. Bu nedenle, insan kaynaklı sera gazlarının salımlarının kontrol altına alınması ve azaltılması, iklim değişikliği ile mücadelenin en önemli adımlarını oluşturur (Hertsgaard, 2001).

Küresel ısınma, sera etkisiyle atmosferin periyodik olarak sıcaklığının artarak ısınması olup, doğal bir süreçtir. İnsanların aktiviteleri sonucunda atmosfere, özellikle gazların girdileri arttığından etki giderek fazlalaşmaktadır. Küresel ısınmaya yol açan karbon dioksit; temel olarak, fosil yakıtların yakılması (enerji ve çevrim), sanayi(kimyasal süreçler ve çimento üretimi), ulaştırma, arazi kullanımı değişikliği, katı atık yönetimi ve tarımsal etkinliklerden (anız yakma, çeltik üretimi, hayvancılık ve gübreleme) kaynaklanmaktadır.

Atmosfere karışan karbondioksitin %80-85'i fosil yakıtlardan, %15-20'si de canlıların solunumundan ve mikroskobik canlıların organik maddeleri ayrıştırmasından kaynaklanmaktadır (Houghton,1994).

Küresel hesaplamalara göre, atmosfere salınan insan kaynaklı sera gazı salımları nedeniyle, küresel karbon dengesi denk kapanmamaktadır. Küresel karbon döngüsünün normal akışlarına ek olarak, esas olarak arazi kullanımı değişiklikleri ve ormansızlaştırma yoluyla 1.6 milyar ton (MMt) ve fosil yakıt yanmasından 6.3 MMt olmak üzere her yıl toplam 7.9 MMt karbon (C) atmosfere salınmaktadır. Küresel karbon döngüsünün iki büyük ana bileşenini oluşturan karasal ekosistemler (ormanları da içeren tüm bitki örtüsü ve topraklar) ve okyanuslar, toplam tutarın 4.6 (2.3+2.3) MMt'lik bölümünü tutabilmektedir (Kadıoğlu, 2001).

16.02.2001 tarihinde Cenevre'de açıklanan BM Çevre Raporuna göre 21. Yüzyılda, ortalama hava sıcaklığının 1,4 ºC ile 5,3 ºC arasında artacağı, buzulların erimesiyle denizlerin 8-88 cm kadar yükseleceği, uzun vadede dünyanın fiziksel yapısında geri dönüşümü olmayan değişiklikler ortaya çıkacağı, Afrika kıtasında, tarım rekoltesinin düşeceği, ortalama yıllık yağış miktarının azalacağı, su sıkıntısı görüleceği, Asya kıtasında, kurak ve tropik bölgelerde yüksek sıcaklıklar, seller ve toprak bozulması, kuzey bölgelerinde ise tarım rekoltesinde artış görüleceği, tropik kasırgaların artacağı, Avrupa kıtasında, güney bölgelerinin kuraklığa eğilimli hale geleceği, Alp Dağları buzullarının yarısının 21. Yüzyılın sonunda yok olacağı ve tarım rekoltesinin azalacağı, Kuzey Avrupa'da ise tarım rekoltesinin artacağı, Lâtin Amerika'da kuraklık olacağı, sellerin çok sık tekrarlanacağı, tarım rekoltesinin azalacağı, sıtma ve koleranın artacağı, Kuzey Amerika'da tarım rekoltesinin artacağı, özellikle Florida ve Atlantik kıyılarında deniz seviyesinin yükseleceği, büyük dalgaların oluşacağı ve sellerin görülebileceği, sıtma ve ateşli humma gibi hastalıkların artacağı, sıcaklık ve nem artışıyla ölüm oranının artacağı, Kutup bölgelerinde buzulların eriyeceği, bitki ve hayvan türlerinin sayısının ve dağılımının etkileneceği, buzulların erimesiyle bağlantılı olarak deniz seviyesi her yıl 0.5 cm kadar yükseleceğinden, gelecek 100 yıl içersinde mercan kayalıklarının zarar göreceği, çok sayıda küçük ada ve kıyı kentlerinin sulara gömüleceği gibi öngörülere yer verilmekte ve dünyanın bilinmezlerle dolu bir geleceğe doğru yol aldığı ortaya konmaktadır.

Küresel ısınma üzerinde en etkili gaz olan karbondioksit emisyonlarını % 5 oranında azaltmak için bütün ülkelerin doğayı etkilemeyen yeni endüstri politikalarını devreye sokmak zorunda olduğu belirtilmektedir (Hertsgaard, 2001).

Bir yandan fosil yakıt kullanımının hızla artışı, öte yandan fotosentez için tonlarca karbondioksit harcayan ormanların ve bitkisel planktonların tahribi, atmosferdeki karbondioksit miktarını son 160 bin yılın en yüksek düzeyine ulaştırmıştır. Yapılan ölçmeler, bu artışın devam ettiğini göstermektedir(Houghton, 2001). Dünya sıcaklığının sürekli olarak artmasına neden olan sera gazlarının başında gelen CO_2 nin değişiminin belirlenmesi için 1958 yılından itibaren düzenli olarak ölçümler yapılmış ve atmosferdeki CO_2 değişiminin çok hızlı bir şekilde arttığı ve bu artış hızının antropojenik kaynaklardan kaynaklandığı tespit edilmiştir (Hofmann et al., 2009).

Bilim insanlarının son zamanlarda geliştirdikleri matematiksel modellere göre, CO_2 yoğunluğunun iki katına çıkması halinde küresel sıcaklığın 3°C artacağı hesaplanmıştır. Bu sonuç, karbondioksitin küresel ısınmadaki etki derecesinin ne kadar yüksek olduğu konusunda bir fikir vermektedir. Gerçekten sera gazları içinde karbondioksit, küresel ısınmada % 50 paya sahiptir. Bunun nedeni, hem miktarının çok hem de karbondioksit moleküllerinin atmosferdeki ömrünün 50 – 100 yıl gibi çok uzun olmasıdır. O nedenle küresel ısınmaya karşı alınacak önlemlerin başında karbondioksit salınımının azaltılması gelmekte ve bu hususta uluslararası düzeyde olağanüstü çabalar harcanmaktadır.

Karasal ekosistemlerin ve okyanusların tuttuğu ya da uzaklaştırdığı karbon tutarı atmosfere salınan toplam tutardan çıkarıldığında, her yıl insan kaynaklı net 3.3 MMt'nin atmosferde kaldığı bulunur. Bu yüzden, iklim değişikliğini önleyebilmenin odak noktasını, atmosfere salınan sera gazı salınımlarını sınırlandırma ve/ya da azaltmanın yanı sıra, her yıl atmosferde kalan yaklaşık 3.3 Mt'lik fazla karbonun yutaklar aracılığıyla atmosferden uzaklaştırılması ve haznelerde biriktirilmesi çabaları oluşturur (Kadıoğlu, 2001).

1.6.1. Sera etkisi ve küresel ısınmaya karşı uluslararası çalışmalar

Toplumun ilgisini son 20 yıl içinde çekmeye başlayan artan sera etkisi ve küresel ısınma, yaklaşık 100 yıldır bilinmekte ve incelenmektedir. Atmosferdeki CO_2 birikiminin değişmesine bağlı olarak, iklimin değişebilirliği ilk kez 1896 yılında Nobel ödülü sahibi İsveçli S. Arrhenius tarafından öngörülmüştür. Ancak, ilk kez 1979 yılında Dünya Meteoroloji Örgütü (WMO) öncülüğünde "Birinci Dünya İklim Konferansı" düzenlenmiş; fosil yakıtlardan ve CO_2 birikiminden kaynaklanan küresel iklim değişikliği vurgulanmıştır. Yapılan ilk ciddi konferans, 5-12 Haziran 1992 tarihindeki Rio Konferansı'dır.

Bu konferansla Rio Deklarasyonu yayımlanmış; Birleşmiş Milletler ve Avrupa Topluluğu ülkelerinin de içinde bulunduğu 184 ülkenin taraf olduğu Birleşmiş Milletler İklim Değişikliği Çerçeve Sözleşmesi 21 Mart 1994 tarihinde uygulanmaya başlamıştır. Bu sözleşmeye göre iki çalışma grubu oluşturulmuştur. Birinci çalışma grubunda ülkelerin CO_2 ve öteki sera gazı emisyonlarıyla ilgili yükümlülükler; ikinci çalışma grubunda ise yasal ve kurumsal mekanizmalar ele alınmıştır.

Çalışma gruplarının yaptığı araştırmalar sonunda, gelişmiş ülkelerin önceki süreçte atmosfere yaydığı sera gazları dikkate alınmış ve bu ülkelerin emisyonlarında derhal indirim yoluna gitmeleri belirtilmiştir. Gelişmekte olan ülkelere ise; sanayileşme süreçlerinin devam ettiği vurgulanarak gaz emisyonu indiriminde esneklik sağlanmıştır. Bu tespitlerden yola çıkılarak gelişmekte olan ülkelere tanınan sera gazı salınım esnekliğinin istenilen seviyede tutulabilmesi için gelişmiş ülkelerin, gelişmekte olan ülkelerin sanayileşmesine maddi kaynak ve teknolojik destek sağlamaları gerektiği belirtilmiştir. Birleşmiş Milletler İklim Değişikliği Çerçeve Sözleşmesi'nin en önemli amacı "Atmosferdeki sera gazı birikimlerini iklim sistemi üzerindeki tehlikeli antropojen (insan kaynaklı) etkileri önleyecek bir düzeyde durdurmak" biçiminde tanımlanmıştır. Ancak gelişmiş ülkeler ve gelişmekte olan ülkeler arasında uzlaşma sağlanamamıştır. Anlaşmazlığa yol açan ana konular şunlardır:

- CO_2 ve öteki sera gazı emisyonlarının azaltılmasına yönelik yükümlülüklerin gelişmiş ve gelişmekte olan ülkeler arasındaki paylaşımı.

-Gelişmiş ülkelerden gelişmekte olan ülkelere maddi kaynak ve teknoloji transferi

-Gelişmekte olan ülkelere yapılacak olan kaynak aktarımının biçimi.

Sonuç olarak, fikir birliği sağlanamamış ve üzerinde tartışılan konular bir sonraki toplantı için ana madde olarak belirlenmiştir. Rio Deklarasyonu sonrasında imzalanan diğer bir önemli belge de 1997 Kyoto Protokolüdür. Bu protokole göre taraf ülkeler insan kaynaklı CO_2 ve öteki sera gazı salınımlarını 2008-2012 döneminde 1990 düzeylerinin en az %5 altına indireceklerdir. Avrupa Birliği hem üye olarak hem de tek tek üye ülkeler açısından %8′lik azaltma yükümlülüğü almıştır. Protokolde Amerika Birleşik Devletlerinin belirlenmiş salınım azaltma yükümlülüğü %7′dir. Ancak dönemin Amerika Başkan Yardımcısı Al Gore bu yükümlülüğü kabul etmenin mümkün olmadığını ve kendi halkının çıkarları doğrultusunda değiştirmek için elinden geleni yapacağını açıklamıştır.

Daha sonraki süreçte ABD, Buenos Aires'te gerçekleştirilen Taraflar Konferansı'nın (COP-4) sonunda Kyoto Protokolü'nü imzaladığı ancak Çin, Hindistan gibi gelişmekte olan anahtar ülkeler sera gazı salınımlarını sınırlandırma konusunda herhangi bir yükümlülük almadıkça protokole taraf olmayacağını ilan etmiştir.

Sonuç olarak taraf ülkelerin anlaşmazlıkları sebebiyle Kyoto Protokolü herhangi bir yaptırım gücü ya da geçerliği olmayan bir metin olarak kalmıştır. Daha sonraki süreçte, küçük bünyeli çeşitli konferanslar yapılmış ancak daha önce alınan kararlar bir türlü hayata geçirilemediğinden Hollanda'da 35 ülkenin katılımıyla 13-24 Kasım 2000 tarihinde Taraflar Konferansı 6 (COP-6) düzenlenmiştir. Türkiye'nin Kyoto Protokolüne katılması 5.2.2009 tarihli ve 5836 sayılı Kanunla kabul edilmiş ve Bakanlar Kurulu'nun 7.5.2009 tarih ve 14979 sayılı kararıyla katılım gerçekleşmiştir (Anonim, 2009).

1.7. Karbondioksit Gazının Zararlı Etkileri

20. yüzyılda karbondioksit konsantrasyonunda meydana gelen değişimlere bakıldığında, son yüzelli yıldaki karbondioksit konsantrasyonu, 280 ppm'den 330 ppm'e yükselmiştir. Son otuz yılda ise 330 ppm'den 379 ppm e yükselmiştir.

Bu yükselmeler sonucunda, BM İklim Değişikliği Paneli'ne (IPCC) göre, küresel ortalama yüzey sıcaklığı son yüzyılda 0,8 °C'ye kadar yükselmiştir. Bu ısınmanın en büyük nedeni CO_2 konsantrasyonunun 379 ppm'e ulaştığı son otuz yılda meydana gelmiştir (Samur, 2005).

Son yıllarda CO_2 konsantrasyonunda gerçekleşen bu artışa paralel olarak yeryüzünün ortalama sıcaklığında da bir artmanın meydana geldiği saptanmıştır. Bu artışın, yeryüzüne yakın yerlerde ısınma ve atmosferin yukarı kısımlarında meydana gelen soğuma nedeniyle alçak ve yüksek basınç sistemlerinin etkileneceği, buna bağlı olarak ise iklim koşullarında bozulmaların meydana geleceği tahmin edilmektedir. Buna göre dünyanın bazı yerlerinde aşırı yağış ve sellerin görülmesi, yer yer şiddetli fırtınaların olması beklenmektedir. Diğer taraftan bu gibi etkiler son yıllarda oldukça sık görülmeye başlanmıştır (Türe, 2003).

CO_2 miktarı ile sıcaklık, iklim değişikliğinin sonuçları bakımından, bitkileri etkileyen iki önemli parametredir (Kapur, 2010). Sıcak hava dalgaları nedeniyle yaşanacak ölümlerin 2020 yılına kadar iki katına çıkacağı salgın hastalıklarda ve tropikal hastalıklarda artış olacağı, salgın hastalıkların, az gelişmiş ve gelişmekte olan ülkelerde daha fazla görülmesi öngörülmektedir. Ancak salgın hastalıkların yayılması, nüfus sirkülasyonu artan bugünün dünyasında gelişmiş ülkeler için de ciddi bir tehdit oluşturacaktır. Özellikle, sıtma, sarıhumma, ensefalit (beyin iltihabı) gibi ölümcül hastalıklara neden olan ve yayan sivrisinekler, risk oluşturmaktadır (Alper ve Anbar, 2007).

1.8. Karbondioksit Giderim Yöntemleri

Katı yakıt kullanılarak enerji temin edilen güç santrallerinden çıkan CO_2'nin atmosfere salınımından önce uzaklaştırılmasında absorpsiyon, adsorpsiyon ve membran teknolojileri kullanılmaktadır. Absorpsiyon sisteminde, atık gazdan CO_2 ayırımı için uygun bir solvent kullanılır.

Kimyasal absorbsiyonda en yaygın kullanılan solventler arasında monoetanolamin ve dietanolamin gibi alkanolaminler kullanılır. Fiziksel absorpsiyonda ise metanol, dimetileter, polietilen glikol ve sulfolan gibi absorbentler kullanılır. Adsorpsiyon zeolit, alumina ve aktif karbon gibi katı bir adsorbent yüzeyinde CO_2'in seçici olarak yüzeyde tutulma işlemidir. Membran ayırıma tekniği ise farklı moleküler boyuttaki gaz moleküllerinin ortamdan ayrılması şeklidir (Hossain and Lasa, 2008).

Sera gazlarının en önemli etkeni olan CO_2'nin adsorpsiyon yöntemi ile gideriminde NH_3'ün etkileri ve sistem performansına etki eden parametreler incelenmiş ve elde edilen sonuçlar belirlenmiştir. Deneysel olarak kurulan sistemde çeşitli parametrelerin etkisini incelemek için farklı şartlar altında CO_2'nin sisteme ilavesi ile birlikte gerçekleşen bir dizi reaksiyon neticesinde ortamda amonyum bikarbonatın oluştuğu ve CO_2'in başarılı bir şekilde giderildiği tespit edilmiştir (Diao et al., 2004).

Amerika'da termik santral baca gazlarının bileşiminde bulunan CO_2 gazının yakalanması ve depolanması için gerekli alt yapının oluşturulması hakkında yapılan bir çalışmada, emisyon, enerji, gerekli ekipman ve maliyet hesabında modelleme teknikleri kullanılmış ve planlanan %85-90 arasındaki başarı için ilave enerji maliyetlerinin ortaya çıkacağı ve dolayısı ile termik santral işletmesinden elde edilen enerji maliyetlerinin daha fazla artacağı tespit edilmiştir (Graham et al., 2008).

CO_2 salınımını azaltmak için kaynağında yapılan bir giderim çalışmasında, 'Electric Swing Adsorption' modeli kullanılmıştır.

Bu çalışmada, 0,26 m uzunluğunda 0,03 m çapında bir aktif karbondan yapılmış petekli bir malzeme adsorbent olarak seçilmiş, sıcaklık değişiminin adsorpsiyon kapasitesi üzerindeki etkileri incelenmiş ve sıcaklık artışının adsorplama kapasitesini yükselttiği tespit edilmiştir (Grande and Rodrigues, 2008).

Atmosferden CO_2 gideriminin giderek önem kazanması ile birlikte giderim prosesinin maliyeti giderimi sınırlayan önemli bir parametre olmaktadır.

Dolayısı ile proses maliyetleri düşünülerek en ucuz giderme yöntemlerinin geliştirilmesi gerekmektedir. Yapılan bir çalışmada, ağırlıkça %30 monoetanolamin içeren sulu çözeltilerden %90 CO_2 gideriminin gerçekleştirilebileceği metotlar matematiksel olarak incelenmiş ve CO_2 gideriminin, solvent konsantrasyonunun ve karıştırma operasyon basıncının giderim ekonomisi üzerine önemli etkilere sahip olduğu tespit edilmiştir (Mohammed et al., 2007).

Atık gazdan CO_2 giderimi için yapılan bir çalışmada poröz polivinilidenflorür (PVDF) hollow fiber modulü membran kontaktör olarak kullanılmış ve elde edilen sonuçlar konvansiyonel paket kolon adsorpsiyonu ile mukayese edilmiştir. Adsorpsiyon kolonunda gaz adsorplayıcı olarak monoetanolamin ve trietanolamin kullanılmıştır. Asimetrik por yapısına sahip olan PVDF istikrarlı bir gaz-sıvı ara yüzeyi göstermiş olup CO_2 adsorplama kapasitesinin konvansiyonel adsorpsiyon kolonununkinden 2,7 kat daha fazla olduğu bulunmuştur (Yeon et al., 2005).

Günlük CO_2 miktarı 2 ton CO_2/gün olan bir pilot tesisten çıkan CO_2 emisyonunun sulu adsorbentler yardımıyla giderimi incelenmiş olup CO_2 giderimini etkileyen parametrelerin sıcaklık, adsorbent konsantrasyonu, adsorbent akış hızı, stripperin basıncı ve sıcaklığı, atık gazın akış hızı ve sıcaklığı olduğu tespit edilmiştir. Adsorbentin akış hızı ve konsantrasyonundaki artış CO_2 giderim verimini artırmıştır. Bununla birlikte, atık gazın sıcaklığı ve akış hızındaki artış CO_2 giderim verimini azaltmıştır. CO_2 giderim verimi stripper sıcaklığındaki artışla artmış, basıncın artmasıyla birlikte azalma eğilimi göstermiştir (Lee et al., 2008).

CO_2 gideriminde adsorbent olarak CaO kullanılarak $CaCO_3$ oluşumu gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışmada karbonasyon/kalsinasyon sistemi kullanılmıştır. Güç tesisinden çıkan atık gaz karbonasyon ünitesine gönderilmiş, değişik CaO/CO_2 molar oranlarında reaksiyona sokulmuş ve $CaCO_3$ oluşumu gerçekleştirilerek CO_2 salınımı azaltılmıştır (Romeo et al., 2009).

İlk defa, 2008 yılında Almanya'da bir termik santralde baca gazından CO_2 nin ayrıldığı bir sistem kurulmuştur. 30 MW kapasitedeki kömür yakan bu güç santralinde oluşan CO_2 atmosfere atılmamakta ve baca gazından ayrılıp sıvılaştırıldıktan sonra yeraltında emniyetli bir şekilde depolamak için işleme tabi tutulmuştur (Chemanager, 2008).

1.9. Optimizasyon Teknikleri

Deneyler, araştırmacılar tarafından bir sistemi ya da belirli bir prosesi tanımlamak ve anlamakta kullanılır. Literatürde bir deney aynı zamanda bir testtir. Bir süreç ya da sistemin girdilerinde değişiklik yapılarak çıktıların gözlemlenerek analiz edilmesidir (Mongomery 2005). Deney Tasarımı ilk olarak 1920'lerde unlu İngiliz istatistikçi R.A. Fisher ve arkadaşları tarafından geliştirilmiştir. Fisher aynı zamanda gözlemlenen veri gruplarının ortalamaları arasında önemli farklılıklarının olup olmadığının ölçülmesinde kullanılan varyans analizi tekniğini de geliştirmiştir. Fisher aritmetik düzenlemenin en uygun yolunun varyans analizi olduğunu söylemiştir (Lazic 2004).

Deneyler, bir süreç ya da sistemin girdilerinde değişiklik yapılarak çıktıların gözlemlenmesi ve analiz edilmesidir. En iyi sonuçların elde edilebileceği şartları ortaya koyabilmek için öncelikle performans özelliği belirlenir ve bu özelliği etkileyen faktörler incelenir. Ardından bu faktörlerin performansı belirleyen özellik üzerindeki etkilerinin tespit edilmesi ve en uygun kombinasyonunun bulunması için kontrol edilemeyen faktörler dikkate alınarak deneyler yapılır. Yapılan deneyler sonucunda elde edilen performans göstergesi değerlendirilerek en uygun şartlar tespit edilir. Bu yaklaşım çerçevesinde yapılan deneyler, sisteme sorulan soru, deney sonuçları da sistemin verdiği cevap olarak algılanabilir. Kritik olan nokta ise doğru cevabı alabilmek için doğru sorunun sorulmasıdır (Scheffler 1997).

Geleneksel deney tasarım yöntemlerinde her bir parametrenin deney üzerindeki etkisini araştırmak için diğer bütün parametreler sabit tutularak her seferinde bir parametre denenir. Örnek vermek gerekirse 5 parametreli bir çalışmada her bir parametre 5 seviyeye sahip olursa toplam 55=3125 farklı kombinasyon denenmesi gerekmektedir. Eğer deneysel hataları azaltmak için her bir deney en az 3 sefer tekrar edilmiş olsa toplam 3125x3=9375 deney yapılması gerekmektedir.

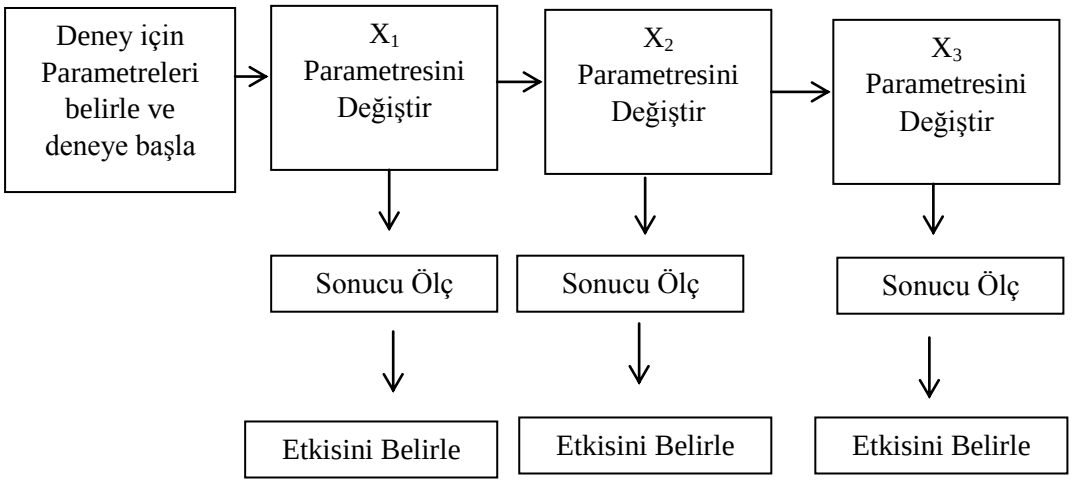
Sonuç olarak klasik ya da geleneksel yöntemlerle yapılan deney çalışmalarında eş zamanlı analiz mümkün olamamaktadır.

Geleneksel yöntem ile yapılan deney çalışmalarında, her seferinde bir parametre değiştirilir ve diğer bağımsız parametreler sabit tutulur. Bu yöntemde sistemin parametrelerin arasında o anda değiştirilen parametrenin sisteme etkisinin araştırılması yapılır.

Bu metot her bir parametre için bir başlangıç noktası ya da temel seviye seçmekle başlar. Seçilen parametre dışındaki diğer parametreler kendi temel seviyesinde sabit tutulur. Seçilen parametreler kendi aralığı içerisinde değiştirilerek deneye etkisi araştırılır (Güngör 2003) .

Şekil 1.10' da görüldüğü gibi bir ürün geliştirmede ya da üretim problemini çözmek için geleneksel yöntem ile yapılan deney tasarımında, deney için parametreler belirlenir ve deneye başlanır.

Deneyde X_1 parametresi değiştirilir, deneyin sonucu ölçülür ve deneye etkisi belirlenmeye çalışılır bu sırada diğer parametreler sabit tutulur. Geleneksel yöntem ile yapılan deney çalışmasında deneyi etkileyen dış faktörler (kontrol edilemeyen) çok fazla hesaba katılmaz.



Şekil 1.10. Geleneksel yöntem ile yapılan deney tasarımı

Klasik metodoloji ile yapılan deney çalışmasında, deneyin parametreleri niceliksel ise o zaman deneyin seviye skalasının dışındaki bir değerin deneye olan etkisi hesaplanabilir. Ancak deney parametresi niteliksel ise parametreye ait seviye skalasının dışındaki bir değeri tahmin etmek mümkün değildir.

Bütün bu problemler istatiksel deney tasarım yöntemleri ile giderilebilir, çok daha az deney ve istenilen tekrar sayısı ile çok yakın sonuçlar elde edilebilir. İstatistiksel deney tasarımında farklı yöntemler kullanılmaktadır. Bunlar;

-Tam faktöriyel

-Kesirli faktöriyel

-Taguchi metodu

1.9.1. Tam faktöriyel deney tasarımı

En az iki veya daha fazla parametre ve bu parametrelere ait en az iki veya daha seviyelerin bulunduğu deneylerde seviyelerin birbirleri ile çarpımları ile oluşan kombinasyondur. Parametre sayısı 3 ve derece sayısı 2 olan bir deney modelini ele alalım.

Bu durumda her bir parametre ve seviye kombinasyonu denendiğinde toplam 8 adet deney yapılmalıdır. Aynı şekilde 4 parametreli bir deneyde her bir parametre 3 seviyeye sahipse 3x3x3x3 = 81 adet deney yapılması gerekmektedir (Küçük, 2003).

1.9.2. Kesikli faktöriyel deney tasarımı

Tam faktöriyel deney tasarımında parametrelerin bütün seviyelerinin kombinasyonları tek-tek denendiğinden deney maliyetini arttırmakta ve çok zaman almaktadır. Yani tam faktöriyel deney tasarımında maksimum zaman ve maliyet söz konusudur. Tasarım yaparken deneyden elde edilecek veriler ile harcanan maliyet ve zaman arasındaki bağıntı çok önemlidir. Maliyetten ve zamandan kazanmak için deney sayısının orantılı olarak azaltarak kesirli faktöriyel deney tasarımı elde edilir. Örneğin 7 parametreli ve 2 şer seviyeli bir deney tam faktöriyel olarak yapıldığında 27 = 128 deney yapılması gerekir bunun 1/2 kesri yani 64 deney ya da 1/4 yani 32 ya da 1/8 yani 16 deney ile yapılabilir. Deney sayısını kesirli olarak azaltmak tamamen araştırmacıların elindedir (Küçük, 2003).

1.9.3. Taguchi deney tasarımı

Maliyetleri en düşük seviyede tutmak adına en az deney yapma prensibine dayanan metotlardan biri de Japon bilim adamı Genichi Taguchi'nin geliştirmiş olduğu "Taguchi Yöntemi" dir. Bu yöntemin öteki istatistiksel deney tasarım yöntemlerinden farkı; bir deneyi etkileyen parametreleri, kontrol edilebilen ve kontrol edilemeyen olmak üzere iki grupta incelenmesi ve çok sayıda parametreyi ikiden fazla seviyede inceleme imkânının bulunmasıdır.

Genellikle ürün veya prosesin her birinin performans karakteristiği nominal değer veya hedef değere sahip olmalıdır. Amaç, bu hedef değer etrafındaki değişebilirliği azaltmaktır. Deneysel çalışma sonunda belirlenecek optimum çalışmalarda, farklı çalışma ortamları veya farklı zamanlarda her zaman aynı veya birbirine çok yakın performans değerini verebilmelidir. Bunun için kullanılacak optimizasyon kriteri, performans değeri etrafındaki değişkenliğin minimum düzeyde tutulmasını kontrol edebilmelidir.

Taguchi'ye göre böyle bir optimizasyon kriteri performans istatistiğidir. Parametrelerin optimum seviyelerinin tespit edilmesinde aşağıdaki performans istatistiğinin formülleri kullanılmaktadır. (Küçük et al., 2004)

Daha büyük daha iyi için;

$$SN_L = -10Log\left(\frac{1}{n}\sum_{n=1}^{n}\frac{1}{y^2}\right) \quad (1.1)$$

Daha küçük daha iyi için;

$$SN_L = -10Log\left(\frac{1}{n}\sum_{n=1}^{n}y^2\right) \quad (1.2)$$

Burada; n tekrar edilen deney sayısı, y ise B_2O_3 çözünme kesrini gösterir. Bir proseste, amaç maksimum değere ulaşmak ise, SNL'yi maksimum yapan parametre seviyeleri optimumdur. Eğer amaç minimuma ulaşmaksa SNs'yi maksimum yapan parametre seviyeleri optimumdur. Taguchi yönteminde belirlenen optimum çalışma şartlarına karşılık gelen performans değeri,

$$Y_{it} = \mu + X_i + e_i \quad (1.3)$$

eşitliği yardımı ile tahmin edilebilir. Burada

Y_{it}: i. deneyin tahmin edilen performans değeri,

μ: performans değerinin genel ortalaması,

X_i: i. deneyde kullanılan parametre seviyelerinin toplam etkinlik boyutu,

e_i: deneysel hatayı gösterir.

Deneysel sonuçlara bağlı olarak hesaplanan yukarıdaki eşitliği bir nokta tahmini olduğu için doğrulama deneyi sonuçlarının ne ölçüde anlamlı olduğunu belirlemek için tahmin hatasının güven limitleri oluşturulmalıdır. Tahmin hatası deneysel y_{it} ile tahmin edilen y_{it} arasındaki farktır. Tahmin hatası için güven limiti aşağıdaki eşitlikler yardımıyla hesaplanır.

$$S_e = \pm 2\sqrt{\left[\frac{1}{n_0}\right] * \sigma_e^2 + \left[\frac{1}{n_r}\right] * \sigma_e^2} \tag{1.4}$$

$$\sigma_e^2 = \frac{\text{hatadan dolayi karelerin toplami}}{\text{hatadan dolayi serbestlik derecesi}} \tag{1.5}$$

$$\frac{1}{n_0} = \frac{1}{n} + \left[\frac{1}{n_{Ai}} - \frac{1}{n}\right] + \left[\frac{1}{n_{Bi}} - \frac{1}{n}\right] + \left[\frac{1}{n_{Ci}} - \frac{1}{n}\right] + ... \tag{1.6}$$

Burada S_e standart sapmalı güven limiti, n toplam deney sayısı, n_r 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. Bir doğrulama deneyi kontrol parametreleri arasındaki iç etkileşmelerin mevcudiyetini belirlemede güçlü bir vasıtadır. Optimum şartlardaki tahmin değeri deneysel değere uymadığı takdirde iç etkileşmelerin önemli olduğu anlaşılır. 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 (Kucuk, 2005).

Deney sonuçları yüzde olarak verilmişse Y_{it} değeri hesaplanmadan önce yüzde değerleri

$\Omega_i = -10.\text{Log}(y_i/(1-y_i))$

formülü yardımı ile debisel değerine çevrilir.

Bu formülde

$\Omega_{(db)}$: debisel değer,

y_i: i. deneyin çözünme kesridir (Korucu, 2010; Öztop, 2007).

Taguchi, kaliteyi sağlamak için yapılan faaliyetleri iki bölüme ayırmaktadır.

-Off-Line Kalite Kontrol: Off-Line kalite kontrol pazar araştırması ile ürün ve üretim prosesinin geliştirilmesi sırasında gerçekleştirilen kalite faaliyetlerini içerir. Bu faaliyetler ürüne doğrudan müdahaleler yerine, üretimin başlamasından önce gerçekleştirilen tasarım çalışmalarıdır.

-On-Line Kalite Kontrol: On-Line kalite kontrol ürünün imalatı sırasında ve imalat sonrası kalite faaliyetlerini içerir. İstatistiksel proses kontrolü ve çeşitli muayeneler, on-line kalite faaliyetlerinden biridir.

Deney tasarımı, Taguchi'nin kalite sisteminde, off-line kalite kontrol içinde yer almaktadır. Taguchi, off-line kalite kontrolü, ürün tasarımı ve proses tasarımı açısından ikiye ayırır. Kalite sağlama aşaması olarak, hem ürün tasarımı için hem de proses tasarımı için, üç kalite aşaması; sistem tasarımı, parametre tasarımı, tolerans tasarımı, olarak tanımlanır.

Taguchi'ye göre, ürünün kalitesini iyileştirmede en belirleyici çalışmaların yapılabileceği aşama, hem ürün hem de proses tasarımı için, parametre tasarımı aşamasıdır.

Ürün parametre tasarımı, ürün parametrelerinin, malzeme (çelik, lastik, plastik, kağıt vb.) formülasyon değerleri, çeşitli boyutlar, yüzey özellikleri gibi, optimal değerlerin belirlenmesi anlamına gelir. Parametre tasarımında amaç, üründe ortaya çıkabilecek farklılığı (varyasyonu) asgariye indirerek, ürünün hem imalat hem hayat boyu maliyetini azaltmak.

Proses parametre tasarımı, kontrol edilebilen imalat proses parametreleri için optimal düzey ve ayarların belirlenmesi anlamında kullanılır. Her iki parametre tasarımında da üründe ve proseste, varyasyon yaratan ve kontrol edilemeyen faktörlere karşı, kontrol edilebilen faktörlerin (parametrelerin) değerlerini optimal seçerek, ürün ve prosesteki varyasyonu minimuma indirmek amaçlanmaktadır (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 imkan sağlamasıdır. Ayrıca performans değerinin ortalamasını hedeflenen düzeye getirirken, hedef civarındaki değişkenliği minimum yapmasıdır. Bir başka farkı da laboratuar ortamında elde edilen sonuçların gerçek üretim ortamında da elde edilebilmesidir (Küçük 2003c).

1.10. Üleksit İle İlgili Yapılan Çalışmalar

Ülkemizde bor minerali üzerine yapılan ilk çalışmalar, bilinen ilk mineral olan pandermit ile başlamıştır. Bu çalışmalarda pandermitin dehidratasyonu ve sudaki çözünürlüğü üzerinde yoğunlaşılmıştır (Constabla and Tuğtepe1952; Arer 1956).

Üleksitin CO_2 ile doyurulmus amonyak çözeltilerindeki çözünme kinetiğinin araştırıldığı bir çalısmada, tane boyutu, amonyak konsantrasyonu, karıştırma hızı, katı/sıvı oranı, reaksiyon sıcaklıgı ve karbondioksit gazı akış hızı parametre alınarak incelenmiştir (Künkül 1977). Bu inceleme sonucunda üleksitin çözünme hızının birinci mertebe yalancı homojen reaksiyon modeline göre tanımlanabileceği saptanmıştır. Çözünme prosesi için aktivasyon enerjisi 55 kj.mol^{-1} olarak tespit edilmiştir. (Kocakerim et al. (1993) üleksitin CO_2 ile doyurulmuş sulardaki çözünme kinetiğini inceledikleri bir çalışmada, tane boyutunun ve sıcaklığın çözünme hızı üzerine etkisini araştırmışlardır.

Üleksitin 1500^{0}C'ye kalsine edilmesi halinde en yüksek çözünme hızına ulaşıldığını ve çözünme prosesi için aktivasyon enerjisinin 51,7 kj.mol^{-1} olduğunu rapor etmişlerdir.

(Küçük ve ark. 2005), amonyum sülfat çözeltilerindeki üleksitin optimum çözünme şartları üzerinde çalışmışlardır. Bu şartların belirlenmesinde Taguchi yaklaşımı benimsenmiştir. Deneysel parametre olarak: reaksiyon sıcaklığı 60-88^{0}C, katı/sıvı oranı 0.05-0.15 g/ml, reaksiyon zaman 5-20 dk ve partikül büyüklüğü -850+600 ile -90 μm aralıklarında alınmıştır. Bu Sartlarda optimum değerlerin 88ºC, 0.1 g/ml, -90 μm ve 20 dk olduğu belirlenmiştir. Üleksitin çözünme yüzdesinin ise sırası ile 98.60 ve 98.36 olduğu gözlenmiştir (Küçük ve Kocakerim, 2005), sülfürdioksit ile doyurulmus sulardaki kil içeren üleksitin çözünmesi üzerinde durmuşlardır. Parametre olarak partikül büyüklüğü, katı / sıvı oranı, reaksiyon sıcaklığı ve karıştırma hızı seçilmiştir. Üleksitin dönüşüm hızının artan katı/sıvı oranı ve partikül büyüklüğü ile azaldığı, artan reaksiyon sıcaklığı ile arttığı gözlenmiş, karıştırma hızının pek etkisinin olmadığı saptanmıştır. Prosesin aktivasyon enerjisinin 49.87 kj/mol olduğu ayrıca reaksiyon modelinin kimyasal reaksiyon kontrollü olduğu ortaya konmuştur (Küçük, 2003).

Orijinal üleksit cevherlerini SO_2 ile doyurulmuş sularda çözünmesini incelemiş, üleksitin SO_2 ile doyurulmuş sularda çözünmesinin optimum şartlarını belirleyerek, elde edilen çözeltileri çapraz akış filtrasyon yöntemi ile içerdiği çözünmeyen bileşenlerden ayırarak filtrasyon neticesinde ele geçen berrak çözeltiyi püskürtmeli kurutucu ile kurutmuştur. Çalışmanın amacı dünya piyasalarında önemli bir pazar payına sahip olan monosodyum pentaboratı elde etmektir.

Üleksit mineralinin farklı bir takım çözeltilerdeki çözünme kinetikleri; amonyum klorür (Tekin, 2004), sülfürik asit (Tunç vd., 2001), perklorik asit (Demirkıran and Künkül, 2007), amonyum sülfat (Künkül et al., 2003), asetik asit (Ekmekyapar et al., 2008) amonyum asetat (Demirkıran, 2008) incelenmiştir.

Üleksit ve tunellit ile ilgili yapılan çalışmada bu minerallerin saf su ve farklı derişimli asetik asit, sülfürik asit ve hidroklorik asit çözeltilerindeki çözünürlükleri incelenmiştir.

Doğal bor minerallerinin sulu ortamda çözünürlükleri üleksit ve tunellit için sırası ile %61,4 ve %46,52 iken aynı bor mineralinin 500 ^{0}C sıcaklıkta kalsine edilmesi durumunda ise sulu ortamdaki çözünürlükleri sırası ile %55,19 ve %81,50 olarak değiştiği saptanmıştır (Gedikbey vd., 2004).

Konsantre üleksitin $(NH_4)_2SO_4$ çözeltileri içerisinde çözündürülmesinin optimizasyonu, katı-sıvı oranı, reaksiyon sıcaklığı, reaksiyon süresi ve tane boyutu parametreleri seçilmesi sureti ile Taguchi metodu kullanılarak optimum deney şartları belirlenmiştir. Belirtilen bu şartlar altında optimum şartlarda tahmini çözünme %98,6 olup, deney sonucunda bu değerin % 98,36 olduğu bulunmuştur. Tahmini değerle deney sonucunda elde edilen sonucun birbirine çok yakın olması parametreler arasında bir iç etkileşimin olmadığını ve söz konusu bu modelin parametrelerin etkisini izahatta yeterli olduğunu göstermiştir (Küçük et al., 2004).

Üleksit mineralinin amonyum nitrat çözeltisindeki çözünme kinetiği ile ilgili olarak tane boyutu, konsantrasyon, karıştırma hızı, katı-sıvı oranı ve reaksiyon sıcaklığının etkileri incelenmiştir.

Yapılan çalışmalar sonucunda çözünme hızının reaksiyon sıcaklığı ve konsantrasyon ile arttığı buna karşılık katı-sıvı oranı ve tane boyutu ile azaldığı, karıştırma hızının çözünme hızına bir etkisinin olmadığı saptanmıştır. Ayrıca prosesin aktivasyon enerjisinin 58,2 kj/mol olduğu da tespit edilmiştir (Demirkıran, 2009).

Diğer bir çalışmada üleksitin amonyum karbonat çözeltisi ile çözünmesi üzerinde durulmuş, bu çalışma ile çözünme hızının amonyum karbonat konsantrasyonu ve reaksiyon sıcaklığı ile arttığı buna karşılık tane boyutu ile azaldığı, öte yandan karıştırma hızının çözünme üzerine etkisinin olmadığı saptanmıştır. Ayrıca prosesin aktivasyon enerjisi yaklaşık 53,06 kj/mol olarak bulunmuştur (Demirkıran ve Künkül, 2011).

Üleksit cevherinin karbondioksitle doyurulmuş boraks pentahidrat çözeltilerindeki liç kinetiği; reaksiyon sıcaklığı, CO_2 akış hızı, karıştırma hızı, tane boyutu ve katı/sıvı oranı parametreleri ile araştırılmış, aktivasyon enerjisinin 42,5 kj/mol olduğu ve çözünme proses hızının kimyasal reaksiyonla kontrol edildiği sonuçlarına ulaşılmıştır (Kuşlu et al., 2010).

Yine üleksit ile yapılan başka bir çalışmada okzalik asit çözeltilerindeki liç kinetiği incelenmiş; parametre olarak katı sıvı oranı, karıştırma hızı, asit konsantrasyonu, sıcaklık ve tane boyutunun seçildiği çalışmada üleksitin liç hızının karıştırma hızı, sıcaklık, asit konsantrasyonu ile arttığı buna karşın katı-sıvı oranı ve tane boyutu ile azaldığı belirlenmiş, proses için en iyi modelin kül film difüzyon kontrollü olduğu ve aktivasyon enerjisinin ise 24 kj/mol olduğu saptanmıştır (Abalı et al., 2011).

Sodyum pentaboratın eldesi ile ilgili olarak bazı patentler mevcuttur. Bu patentlerden birinde saf boraks pentahidrat ve borik asit uygun oranlarda sulu ortamda karıştırılmakta ve elde edilen çözelti püskürtmeli kurutucuda kurutularak pentaboratın elde edilmektedir (Çakal et al., 2006).

Bir başka patentte kalsine boraks uygun oranda borik asit ile birlikte bir fırını beslenmiş ve bu fırında oluşan reaksiyonla düşük hidrat sulu sodyum pentaboratın elde edilmiştir (Taylor et al., 1961).

Kelly tarafından alınan bir patentte sulu ortamda değişik bor mineralleri ortama yeteri kadar soda ilavesini müteakip basınç altında karbondioksit ile reaksiyona sokulduğu, reaksiyonun gerçekleşmesinden sonra karışımın süzüldüğü ve elde edilen süzüntüden sodyum pentaboratın kristallendirilmiştir (Kelly,1923).

Başka bir çalışmada da üleksit SO_2 ile çözündürülmüştür. Elde edilen çözeltinin sprey kurutucu ile kurutulması ile sodyum pentaboratın elde edildiği ifade edilmiştir(Küçük, 2003).

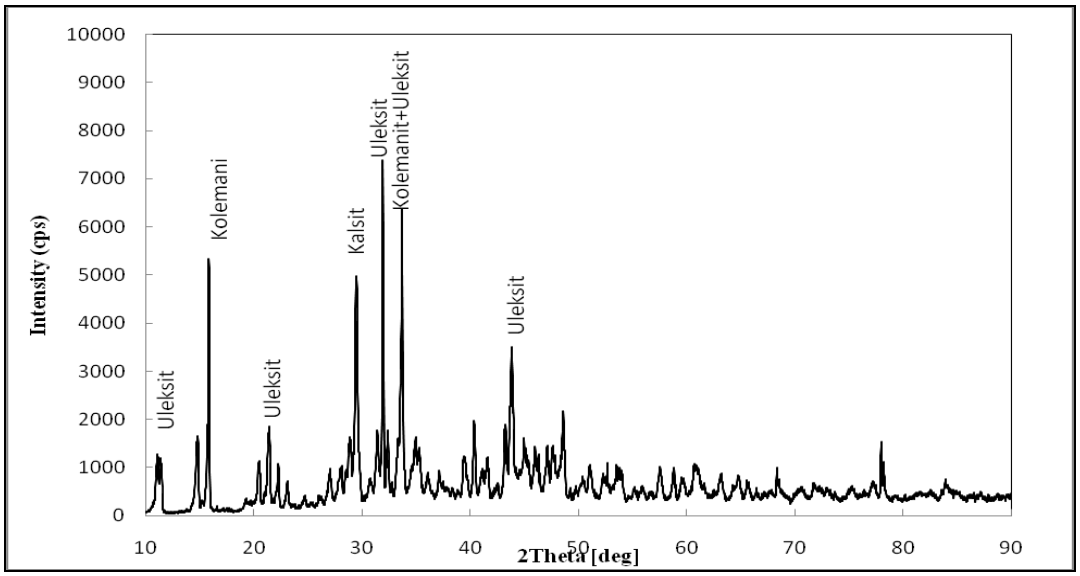
2. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. Materyallerin Temini Ve Hazırlanması

Çalışmalarda Bigadiç'ten alınan ve Çizelge 2.1. de kimyasal analizi ve Şekil 2.1. de XRD si verilen üleksit örnekleri kullanılmıştır. Bu örnekler bir laboratuar tipi öğütücü ile öğütülmüş ve standart eleklerle elenerek -250,-180,-150 ve -125 µm tane boyutuna getirilmiştir. Bu fraksiyonların kimyasal analizi Çizelge 2.2. de verilmektedir. Bir kısım çalışmalarda da Bigadiç Bor işletmesinde üretilen -45 ve -75 µm örneklerle -125 ve -150 µm örnekler bir kül fırınında 160°C de kalsine edilerek kullanılmıştır. Bu örneklerin kimyasal analizleri Çizelge 2.3. de verilmektedir.

Çizelge 2.1. Çalışmalarda kullanılan cevherin kimyasal analizi

% B_2O_3	% CaO	% Na_2O	% MgO	% Al_2O_3	% Fe_2O_3	% SiO_2	% SO_4	Nem
38,2	16,94	5,15	2,2	0,05	0,02	3,33	0,03	-



Şekil 2.1. Çalışmalarda kullanılan üleksitin XRD grafiği

Çizelge 2.2. Çalışmalarda kullanılan çeşitli fraksiyonların kimyasal analizi

Fraksiyon, µm	% B_2O_3	% CaO	% Na_2O	% H_2O	% MgO	% Al_2O_3	% Fe_2O_3	% SiO_2	% SO_4
-250	39,27	17,26	5,42	34,84	1,3	0,05	0,01	1,83	0,02
-180	39,71	18,72	5,64	32,01	1,58	0,04	0,02	2,26	0,02
-150	40,49	16,6	5,59	33,81	1,33	0,03	0,02	2,11	0,02

Fraksiyon, µm	% B_2O_3	% CaO	% Na_2O	% H_2O	% MgO	% Al_2O_3	% Fe_2O_3	% SiO_2	% SO_4
-125	38,8	16,8	5,63	34,3	1,66	0,02	0,01	2,76	0,02
-75	36,59	17,71	4,71	31,18	2,24	0,05	0,02	5,56	1,94
-45	36,94	18,7	3,5	35,75	2,5	0,04	0,04	2,28	0,25

Çizelge 2.3. Çalışmalarda kullanılan 160^0C de kalsine olmuş üleksitin çeşitli fraksiyonların kimyasal analizi

Fraksiyon, µm	% B_2O_3	% CaO	% Na_2O	% H_2O	% MgO	% Al_2O_3	% Fe_2O_3	% SiO_2	% SO_4
-150	50,61	20,75	6,99	17,25	1,66	0,04	0,03	2,64	0,03
-125	48,5	21	7,04	17,86	2,08	0,03	0,01	3,45	0,03
-75	45,74	22,14	5,89	16,36	2,8	0,06	0,03	6,95	0,03
-45	46,18	23,38	4,39	19,25	3,5	0,05	0,05	2,85	0,35

2.2. Deneylerde Uygulanan Parametreler Ve Seviyeleri

Atmosferik basınçta ve basınç altında yapılan denemelerde uygulanan parametreler ve bu parametrelerin seviyeleri önceden yapılan ön denemelerden elde edilen verilere göre belirlenmiş olup, bu parametreler katı-sıvı oranı, tane boyutu, sıcaklık ve zaman olarak saptanmıştır. Denemelerde kullanılan parametreler ve bu parametrelere ait seviyeler Çizelge 2.4-2.8.'de gösterilmektedir.

Çizelge 2.4. Kalsine olmamış üleksit örnekler kullanılarak saf CO_2 ile yapılan denemelerde kullanılan parametreler ve değerleri

Parametreler		**Parametre Değerleri**			
		1	**2**	**3**	**4**
A	Sıcaklık, °C	40	55	70	80
B	Tane Boyutu, µm	-250	-180	-150	-125
C	Süre, dak	60	90	120	150
D	Katı/Sıvı Oranı, g/500 g	125	165	250	300

Çizelge 2.5. 160°C de kalsine olmuş üleksit örnekleriyle saf CO_2 gazı kullanılarak yapılan denemelerde kullanılan parametreler ve değerleri

Parametreler		**Parametre Değerleri**			
		1	**2**	**3**	**4**
A	Sıcaklık, °C	60	70	80	90
B	Tane Boyutu, µm	-150	-125	-75	-45
C	Süre, dak	60	90	120	150
D	Katı/Sıvı Oranı,g/500 g	100	130	200	235

Çizelge 2.6. Kalsine olmamış üleksit örnekleri ve sentetik olarak hazırlanmış baca gazı ile yapılan denemelerde kullanılan parametreler ve değerleri

Parametreler		Parametre Değerleri			
		1	**2**	**3**	**4**
A	Sıcaklık, °C	40	55	70	80
B	Tane Boyutu, µm	-250	-180	-150	-125
C	Süre, dak	60	90	120	150
D	Katı/Sıvı Oranı, g/500 g	125	165	250	300

Çizelge 2.7. Kalsine olmamış üleksit örnekleri kullanılarak basınç altında saf CO_2 gazı ile yapılan denemelerde kullanılan parametreler ve değerleri

Parametreler		Parametre Değerleri			
		1	**2**	**3**	**4**
A	Katı/Sıvı Oranı, g/300 g	75	99	120	150
B	Basınç, bar	5	10	15	20
C	Sıcaklık, °C	80	90	100	110
D	Süre, dak	20	40	60	90
E	Tane Boyutu, µm	-150	-125	-75	-45

Çizelge 2.8. Kalsine olmamış üleksit örnekleri kullanılarak basınç altında saf CO_2 gazı ile yapılan ikinci optimizasyonda kullanılan parametreler ve değerleri (katı/sıvı oranı 150 g üleksit/300g su, tane boyutu -45 µm olarak alınmıştır)

Parametreler		Parametre Değerleri		
		1	**2**	**3**
A	Basınç, bar	2	3	4
B	Sıcaklık, °C	55	75	90
C	Süre, dak	5	15	20

Çizelge 2.9. Atmosferik basınçta yapılan çalışmalarda kullanılan deney planı

Deney No	Parametreler			
	A	**B**	**C**	**D**
1	1	1	1	1
2	1	2	2	2
3	1	3	3	3
4	1	4	4	4
5	2	1	2	3
6	2	2	1	4
7	2	3	4	1
8	2	4	3	2
9	3	1	3	4
10	3	2	4	3
11	3	3	1	2

Deney No	Parametreler			
	A	B	C	D
12	3	4	2	1
13	4	1	4	2
14	4	2	3	1
15	4	3	2	4
16	4	4	1	3

Çizelge 2.10. Basınç altında yapılan çalışmalarda kullanılan deney planı

Deney No	Parametreler				
	A	B	C	D	E
1	1	1	1	1	1
2	1	2	2	2	2
3	1	3	3	3	3
4	1	4	4	4	4
5	2	1	2	3	4
6	2	2	1	4	3
7	2	3	4	1	2
8	2	4	3	2	1
9	3	1	3	4	2
10	3	2	4	3	1
11	3	3	1	2	4
12	3	4	2	1	3
13	4	1	4	2	3
14	4	2	3	1	4
15	4	3	2	4	1
16	4	4	1	3	2

Çizelge 2.11. Kalsine olmamış üleksit örnekleri kullanılarak basınç altında saf CO_2 gazı ile yapılan ikinci optimizasyon çalışmalarında kullanılan deney planı

Deney No	Parametreler		
	A	B	C
1	1	1	1
2	1	2	2
3	1	3	3
4	2	1	2
5	2	2	3
6	2	3	1
7	3	1	3

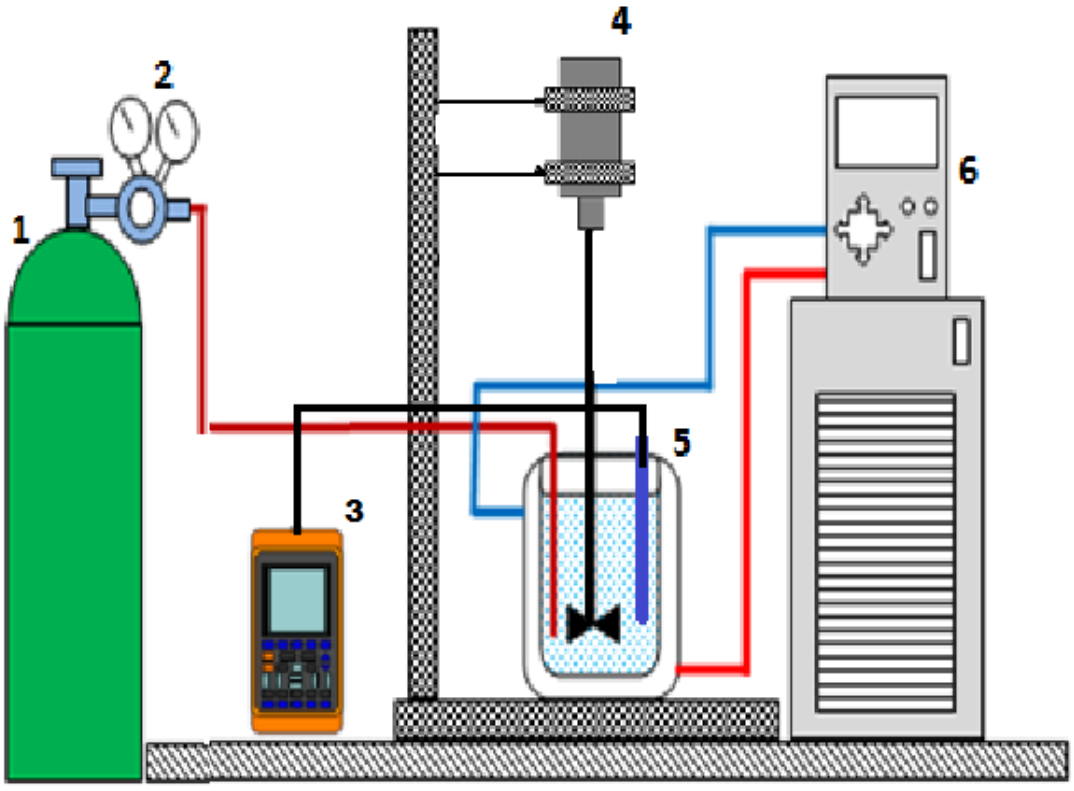
Deney No	Parametreler		
	A	B	C
8	3	2	1
9	3	3	2

2.3. Deneylerin Yapılışında Kullanılan Düzenekler

2.3.1. Deneylerde kullanılan düzenek

Atmosferik basınçtaki denemeler 1 L lik ceketli cam reaktör gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon sıcaklığını kontrol için bir sabit sıcaklık sirkülatörü, çözeltinin pH sını kontrol için bir pH metre, reaksiyon karışımını homojen bir şekilde karıştırmak için 350 dev/dak ya ayarlanmış mekanik bir karıştırıcı kullanılmıştır.

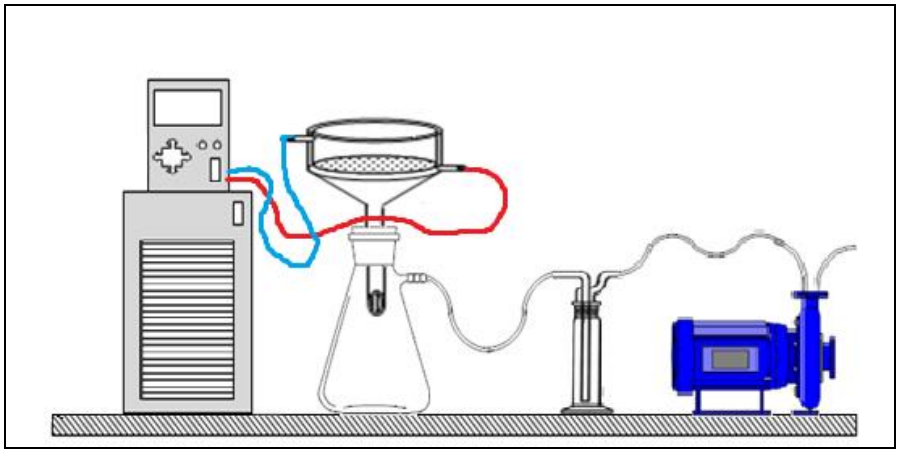
Reaksiyon ortamına sabit bir debi ile bir gaz tüpünden karbon dioksit ve sentetik baca gazı gönderilmiştir. Bu deneylerde kullanılan düzenek Şekil 2.2. de verilmektedir.



Şekil 2.2. Deney düzeneği
(1-CO_2 tüpü, 2-Gaz regülatörü, 3-pH metre, 4-Mekanik karıştırıcı, 5-Ceketli reaktör, 6-Sabit sıcaklık sirkülatörü)

2.3.2. Deney sonrası filtrasyon işleminde kullanılan düzenek

Reaksiyon süresi sonunda çözeltiler mavi bant süzgeç kâğıdından süzülmüştür. Çözeltideki sodyum pentaboratın kristallenmemesi için filtrasyon esnasında çözeltinin sıcaklığının muhafaza edilmesi gerekmektedir. Bu doğrultuda sabit sıcaklık sirkülatörüne bağlanmış ceketli buchner hunisi yardımı ile filtrasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Kullanılan filtrasyon düzeneği Şekil 2.3. de görülmektedir.



Şekil 2.3. Filtrasyon düzeneği

2.4. Deney Tasarımı Ve Analizi

Bu çalışmada, karbondioksit gazı ile üleksit cevherinin, atmosferik koşullarda ve basınç altında, çözünmesinin optimum şartlarının belirlenmesi amaçlanmıştır. Ayrıca sentetik olarak hazırlanmış baca gazı ile üleksit cevherinin, atmosferik koşullarda çözünmesinin optimum şartları da belirlenmiştir. Bu amaçla 5 farklı Taguchi faktoriyel fraksiyonel deney tasarım planı yapılmış olup, ilk tasarım için kalsine olmamış üleksit örnekler kullanılarak saf CO_2 gazı için, belirlenen parametre sayısı 4 ve her bir parametre için de 4 farklı seviyenin incelenmesi düşünülerek L_{16} (4^4) Taguchi faktöriyel fraksiyonel deney tasarımı planı yapılmıştır. İkinci tasarımda 160°C de kalsine olmuş üleksit örnekleriyle saf CO_2 gazı için belirlenen parametre sayısı 4 ve her bir parametre için de 4 farklı seviyenin incelenmesi düşünülerek L_{16} (4^4) Taguchi faktöriyel fraksiyonel deney tasarımı planı yapılmıştır.

Üçüncü tasarımda kalsine olmamış üleksit örnekleri ve sentetik olarak hazırlanmış baca gazı için belirlenen parametre sayısı 4 ve her bir parametre için de 4 farklı seviyenin incelenmesi düşünülerek L_{16} (4^4) Taguchi faktöriyel fraksiyonel deney tasarımı planı yapılmıştır. Dördüncü tasarımda kalsine olmamış üleksit örnekleri kullanılarak basınç altında CO_2 gazı için, belirlenen parametre sayısı 5 ve her bir parametre için de 4 farklı seviyenin incelenmesi düşünülerek L_{16} (5^4) Taguchi faktöriyel fraksiyonel deney tasarımı planı yapılmıştır. Beşinci tasarımda ise kalsine olmamış üleksit örnekleri kullanılarak basınç altında CO_2 gazı için, belirlenen parametre sayısı 3 ve her bir parametre için de 3 farklı seviyenin incelenmesi düşünülerek L_3 (3^3) Taguchi faktöriyel fraksiyonel deney tasarımı planı yapılmıştır.

Tasarımlara ait, parametre ve seviyeleri, Çizelge 2.4 ve Çizelge 2.8 arasındaki çizelgelerde, ortogonal deney tasarım planı Çizelge 2.9 ve 2.11'de verilmiştir.

Deneylerin sonucunda elde edilen marjinal ortalama değerler çözeltiye geçen B_2O_3 miktarına göre 2.1 eşitliği ile aşağıda gösterilmektedir.

$$Y_m = \sum_{j=1}^{n} \frac{x_{ij}}{n} \tag{2.1}$$

Y_m : Marjinal ortalama değer

x_{ij} : Bir parametrenin i seviyesindeki çözünme kesri

n : i seviyesindeki deney sayısı

i : Parametre seviyesi

j : i seviyesindeki deney numarası

Varyans analizinde test yapmanın amacı ürün veya proses değişimini kontrol etmek ve performansı etkileyen faktörleri bulup problemin çözümüne ilişkin karar vermektir. Varyans analizi test edilen parça gruplarının performansları arasındaki farklılığı göstermektedir. Varyans analizine F testi de denmektedir.

Varyans analizine ait formüller;

GKT =KTA + KTB + KTC + KTD + KTE + KTe (2.2)

$$GKT = \sum_{I=1}^{N} yi^2 - \frac{T^2}{N} \quad (2.3)$$

$$KT_A = \sum_{I=1}^{k_A} \frac{Ai^2}{n_{A_t}} - \frac{T^2}{N} \quad (2.4)$$

KTe =GKT-KTA-KTB-KTC-KTD-KTE

Burada ;

GKT = Genel Kareler Toplamı

KTA= A faktörüne ait kareler toplamı

KTe = Hata Kareler Toplamı

N = Toplam Gözlem Sayısı

Yi = i. Gözlem değeri

T = Tüm gözlemlerin toplamı

kA = A faktörünün seviye sayısı

Ai = Ai seviyesindeki gözlemlerin toplamı

nAi = Ai seviyesindeki gözlem sayısı

Varyans analizini yapabilmek için serbestlik derecesine ihtiyaç duyulmaktadır.

$$SdT = SdA + SdB + SdC + SdD + SdE + Sde \quad (2.5)$$

SdT= Toplam serbestlik derecesi

SdA= A faktörünün serbestlik derecesi

Sde= Hata serbestlik derecesi

Toplam serbestlik derecesi deneme sayısının bir eksiğidir.

$$SdT = N-1 \quad (2.6)$$

Bir faktör yada sütunun serbestlik derecesi de seviye sayısının bir eksiğidir.

$$SdA = kA-1 \quad (2.7)$$

Hata serbestlik derecesi, toplam serbestlik derecesinden tüm faktör ve etkileşimlerinin serbestlik derecelerinden çıkarılması ilke bulunmaktadır.

$$Sde = SdT-SdA-SdB-SdC-SdD-Sade \quad (2.8)$$

Denemeler tekrar edildiğinde serbestlik derecesi;

$$SdT = (\text{Deney sayısı}).(\text{Tekrar sayısı})-1 \quad (2.9)$$

Varyans değerinin hesaplanması, varyans analizi tablolarıyla yapılmaktadır. Faktörlerin varyanslar; faktörlerin kareler toplamının serbestlik derecesine bölümüdür.

$V_A = \frac{KT_A}{sD_A}$ A faktörü için örnek varyans hesabı (2.10)

Hata varyansı da hata kareler toplamının serbestlik derecesine bölümüdür. Hatayı kontrol edilemeyen faktörler ve ölçüm yanlışlıkları oluşturmaktadır.

$$V_B = \frac{KT_B}{sD_B} \quad (2.11)$$

Varyans analizi tablosu oluşturulduktan sonra, F testi hangi faktörlerin önemli olduğunu gösterir. F testi uygulanırken hesaplanan F değerleriyle, istenen güven düzeyindeki Ftablo değerleri karşılaştırılır. F değeri tablodaki değerden büyükse 1-α güvenle kabul edilir.

Varyans analizi tablosundan elde edilen F değeri, faktör ya da etkileşim varyansının hata varyansına oranıdır.

$$F_A = \frac{V_A}{V_B} \; ; \quad (2.12)$$

Ftablo= fα,v1,ve

α= anlamlılık düzeyi

v1=Faktörün serbestlik derecesi

ve= Hata serbestlik derecesi

ANOVA tamamlandıktan sonra önemli faktörler ve etkileşimler belirlenir, sonuçlar yorumlanır. Ortalamanın tahmin edilmesi, tahmin edilen ortalamanın etrafında güven aralığının belirlenmesi kullanılan metotlardır. Ortalamanın Tahmin edilmesi, kombinasyondaki faktör- seviyelerinin ortalama değerleri;

$$\mu A3,B5,C1,D1,E4 = A3+B5+C1+D1+E4-(n-1)Y\dot{I}T \quad (2.13)$$

μA3,B5,C1,D1,E4 = Tahmini hesaplanmak istenen deney parametreleri

n = Seviye sayısı

YİT = Tüm deney sonuçlarına ait ortalama değeri

2.5. Deneyin Yapılışı

Atmosfer basıncında yapılan deneylerde 500 g su istenen sıcaklığa getirildikten sonra karıştırılırken gereken miktarda cevher ilave edilmiş ve daha sonra da karbon dioksit veya sentetik baca gazı reaksiyon karışımından geçirilmiştir. Şekil 2.4. de görülen cam reaktörde gerçekleştirilen denemeler 2 litre hacminde olup cam malzemeden yapılmıştır.

Reaksiyon karışımı deneme sonunda süzülerek çözelti ve katı birbirinden ayrılmıştır. Katı yaş iken ve kurutulduktan sonra tartılmış, daha sonra öğütüldükten sonra suda çözünen B_2O_3 ve asitte çözünen B_2O_3 bakımından analiz edilmiştir. Denemeler iki defa tekrar edilmiştir.

Çözeltilerde B_2O_3, CaO, MgO, analizleri, katılarda ise suda çözünen B_2O_3, asitte çözünen B_2O_3 analizleri ile XRD analizleri yapılmıştır. Katıda yapılan B_2O_3 analizleri çözeltiye geçen B_2O_3 oranlarının hesaplanmasında kullanılmıştır.



Şekil 2.4. Atmosferik basınç çalışmalarda kullanılan deney sistemi

Basınç altındaki çalışmalar Erzurum Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü laboratuvarlarında mevcut bulunan Parr marka yüksek sıcaklık ve yüksek basınç reaktörü kullanılarak yapılmıştır. Şekil 2.5. de görülen bu reaktör 1 litre hacminde olup paslanmaz çelikten yapılmıştır. Reaktörün çalışma basıncı ve sıcaklığı kontrol edilebilmektedir.

Denemelerde 300 g su ve yeteri kadar cevher reaktöre konulduktan sonra reaktör kapağı kapatılmış, reaktöre bağlı bir CO_2 tüpünden reaktöre istenen basınçta CO_2 gönderilmiş ve reaktör içeriği çalışılacak sıcaklığa kadar ısıtılmıştır.

Deneme süresi sonunda reaktör 100°C nin altına soğutulmuş, kapağı açılmış ve içeriği süzülerek katı ve sıvı birbirinden ayrılmıştır.



Şekil 2.5. Basınç altındaki çalışmalarda kullanılan deney sistemi

Katı yaş olarak ve 50°C deki bir etüvde kurutulduktan sonra tartılmıştır. Yaş ve kuru ağırlıklar kaydedilmiş, katıda suda çözünen B_2O_3 ve asitte çözünen B_2O_3 analizleri ile XRD analizi yapılmıştır. Sıvı kısım tartılmış, yoğunluğu belirlenmiş, B_2O_3, CaO, MgO analizleri yapılmıştır.

2.6. Kristalizasyon Çalışmaları

Çözme çalışmaları sonunda elde edilen çözeltilerden sodyum pentaborat elde edilmiştir. Bu çalışmalarda iki yöntem kullanılmıştır:

-Çözelti buharlaştırılarak yoğunluğu 1,25 g/mL ye getirilmiş ve daha sonra normal sıcaklığa kadar soğutularak kristallenme gerçekleştirilmiştir.

-Elde edilen çözelti bir sprey kurutucuda kurutularak sodyum pentaborat elde edilmiştir. Bu çalışmalarda Şekil 2.6. da görülen Yamato marka ADL311 model bir sprey kurutucu kullanılmıştır.



Şekil 2.6. Kristalizasyon çalışmalarında kullanılan sprey kurutucu

2.7. Analiz Metodları

Denemeler sonunda elde edilen katılarda suda çözünen B_2O_3, asitte çözünen B_2O_3, ve nem, çözeltilerde ise B_2O_3, CaO ve MgO analizleri yapılmıştır.

CaO ve MgO analizleri için AAS[1] kullanılmıştır. Nem analizleri gravimetrik, B_2O_3 analizleri ise volumetrik, olarak yapılmıştır.

[1] Atomik absorbsiyon spektrometri

2.7.1. B_2O_3 analizi

Deney sonunda alınan numunelerde B_2O_3 tayini volumetrik yöntem kullanılarak hesaplanmıştır. B_2O_3 çözeltide sodyum pentaborat şeklinde bulunmaktadır. Borik asit sulu çözeltilerde zayıf asidik özellik gösterdiğinden, bir baz çözeltisi ile doğrudan titrasyonu yapılamadığından borik asit çözeltisine bir organik polialkol ilave edilerek kompleksleştirildikten sonra titrasyonu mümkün olmaktadır.

Bu çalışmada polialkol olarak mannitol kullanılmıştır. Borik asit iki mannitol molekülü ile kompleks yapar. Reaksiyon adımları aşağıdaki gibidir.

$$2CH_2OH(CHOH)_4CH_2OH + H_3BO_3 \rightarrow (CH_2OH(CHOH)_4CH_2)_2.BO_3H + 2H_2O$$

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

$$(CH_2OH(CHOH)_4CH_2)_2.BO_3H+NaOH \rightarrow (CH_2OH(CHOH)_4CH_2)_2.BO_3Na+H_2O$$

Katı örneklerde suda çözünen B_2O_3 analizi için 1 g katı örnek 50 mL su ile 30 dak kadar karıştırıldıktan sonra mavi band süzgeç kağıdı ile süzülmüş, yıkanmış ve elde edilen çözelti 100 mL ye tamamlanmıştır. Bu çözeltiden 10 mL alınmış ve yaklaşık 50 mL su ile seyreltildikten sonra analiz edilmiştir. Asitte çözünen B_2O_3 analizi için 1 g katı örnek 50 mL su ve 2-3 mL derişik HCl ile 30 dakika kadar karıştırıldıktan sonra mavi band süzgeç kağıdı ile süzülmüş, yıkanmış ve elde edilen çözelti su ile 100 mL ye tamamlanmıştır. Bu çözeltiden 10 mL alınarak üzerine yaklaşık 50 mL su ilave edildikten sonra analiz edilmiştir. Sıvı numunelerde 10 mL sıvı numune 100 mL lik bir balon jojede su ile 100 mL ye tamamlanmış ve bu çözeltiden 10 mL alınarak analiz edilmiştir.

Analiz çözeltilerine önce 10 damla metil kırmızısı ilave edilerek renk soğan kabuğu rengi alıncaya kadar NaOH veya HCl çözeltisi ilave edilmiştir.

Daha sonra 2-3 damla fenol ftalein indikatörü ilave edildikten sonra renk kırmızı oluncaya kadar 0,05 M NaOH çözeltisi ile titre edilmiştir. Buradan katıdaki B_2O_3 yüzdesi;

$$\%B_2O_3 = \frac{V.F}{m} x1,75$$

formülünden hesaplanmıştır. Burada;

V= 0,05 M NaOH çözeltisi sarfiyatı (mL)

F=0,05 M NaOH çözeltisinin faktörü,

m= çözülen katı örneğin g cinsinden kütlesidir.

Sıvı örnekler halinde ise B_2O_3 yüzdesi;

$$\%B_2O_3 = \frac{V.F}{\vartheta\rho} x1,75$$

formülünden hesaplanmıştır. Burada;

V= 0,05 M NaOH çözeltisi sarfiyatı (mL)

F=0,05 M NaOH çözeltisinin faktörü,

m çözülen katı örneğin g cinsinden kütlesidir. Sıvı örnekler halinde ise B_2O_3 yüzdesi;

ϑ=analiz edilen çözeltinin hacmi (mL)

ρ=analiz edilen çözeltinin g/mL olarak yoğunluğudur.

2.7.2. CaO ve MgO analizi

CaO ve MgO analizleri Eti Maden Laboratuarlarında atomik absorbsiyon spektrometresinde yapılmıştır.

Cihazın çalışma prensibi şu şekildedir: Atomik Absorbsiyon Spektrometresi eser miktardaki metallerin kantitatif analiz için kullanılmaktadır. Öncelikle analizi yapılacak örneğin çözeltisi hazırlanır. Hangi metalin analizi yapılacak ise cihaza o metalin oyuk katot lambası takılır. Standartlar hazırlanarak metalin absorbans yaptığı dalga boyunda okuma yapılarak standart eğrisi hazırlanır.

Analiz edilecek örnekte bulunan tayin edilecek elementlerin gözlenebilme sınırlarına (Deteksiyon Limitine) göre Spektrometredeki atomlaştırıcı; Alev, Grafit Fırın veya Hidrür oluşturma ünitelerinden biri kullanılmaktadır. Belirleme sınırı, ppm düzeyine kadar inebilmektedir.

2.8. Hesaplamalar

2.8.1. Suda çözünen B_2O_3 ün hesaplanması

Suda çözünen B_2O_3 ü hesaplamak için, öğütülmüş kuru katı atıktan alınan 1 g lık örneklere yaklaşık 50-60 g su ilave edilmiş yaklaşık 30 dak bir karıştırıcı ile sıcakta karıştırılmış ve daha sonra süzülmüştür. Çözünmeyen kısımlar iyi bir şekilde yıkandıktan sonra 100 mL ye tamamlanarak süzüntüde B_2O_3 tayini yapılmıştır(A).

2.8.2. Asitte çözünen B_2O_3 ün hesaplanması

Öğütülmüş kuru katı atıktan yeniden alınan 1 g lık örneğe ise 50-60 g su ve 1 mL derişik HCl ilave edildikten sonra sıcakta yaklaşık 30 dak karıştırılmış ve daha sonra süzülmüştür. Çözünmeyen kısımlar su ile iyi bir şekilde yıkandıktan sonra elde edilen süzüntü 100 mL ye tamamlanmış ve B_2O_3 tayini yapılmıştır (B).

2.8.3. Çözünmeyen B_2O_3 ün hesaplanması

Bu maksatla aşağıdaki eşitlik kullanılmıştır:

Çözünmeyen B_2O_3 miktarı(g) = (B-A)xKatı atık miktarı(g)

2.8.4. Çözeltiye geçen B_2O_3 oranının hesaplanması

Bu maksatla aşağıdaki eşitlikler kullanılmıştır.

Çözeltiye geçen B_2O_3 miktarı(g) = Başlangıçtaki B_2O_3 miktarı(g)-Çözünmeyen B_2O_3 miktarı(g)

Çözeltiye geçen B_2O_3 oranı(%)=Çözeltiye geçen B_2O_3 miktarı(g)/Başlangıçtaki B_2O_3 miktarı(g)x100

Elde edilen deneysel sonuçlar Taguchi metoduna göre değerlendirilmiştir.

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1. Üleksitin Sulu Ortamda Saf CO_2 Gazı İle Çözündürülmesi

Bu çalışmalarda dört faklı tane boyutundaki örnekler kullanılmıştır. Bu amaçla Çizelge 2.4.de verilen parametreler ve parametre değerleri kullanılarak Çizelge 2.9. daki deney planına göre deneyler yapılmış ve her bir deney iki kez tekrarlanmıştır. Çözeltiye geçen B_2O_3 oranları katı atıktaki suda çözünen ve asitte çözünen B_2O_3 değerlerine göre hesaplanmıştır. Çözeltiye geçen B_2O_3 oranları Çizelge 3.1. de ve çözeltideki CaO ve MgO seviyeleri Çizelge 3.2. de verilmektedir. Görüldüğü gibi en yüksek çözünme 14. denemede elde edilmiştir ve %87 dir.

Çizelge 3.1. Sulu ortamda saf CO_2 ile üleksitin çözündürülmesi deneylerinin sonuçları

Deney No	Parametreler				1.Seri Deney	2.Seri Deney	Ortalama
	A	B	C	D			
1	1	1	1	1	64,04	59,82	61,93
2	1	2	2	2	60,7	57,28	58,99
3	1	3	3	3	41,25	44,92	43,09
4	1	4	4	4	22,64	29,46	26,05
5	2	1	2	3	50,61	45,89	48,25
6	2	2	1	4	28,65	30,97	29,81
7	2	3	4	1	74,37	74,98	74,68
8	2	4	3	2	57,15	52,05	54,6
9	3	1	3	4	59,72	56,17	57,95
10	3	2	4	3	61,8	59,82	60,81
11	3	3	1	2	73,1	82,5	77,8
12	3	4	2	1	79,28	84,93	82,11
13	4	1	4	2	74,04	80,21	77,13
14	4	2	3	1	87,92	86,85	87,39
15	4	3	2	4	46,97	41,27	44,12
16	4	4	1	3	38,85	43,52	41,19

Çizelge 3.2. Kalsine olmamış üleksitin sulu ortamda saf CO_2 çözünmesinde çözeltideki CaO ve MgO seviyeleri

Deneme	Parametreler				CaO{ppm)		MgO(ppm)	
No	A	B	C	D	l.seri	2.seri	l.seri	2. seri
1	1	1	1	1	131	141	31	26
2	1	2	2	2	141	140	48	44

Deneme	Parametreler				CaO{ppm)		MgO(ppm)	
No	A	B	C	D	l.seri	2.seri	l.seri	2. seri
3	1	3	3	3	185	192	42	38
4	1	4	4	4	112	118	18	28
5	2	1	2	3	132	130	26	28
6	2	2	1	4	103	95	17	15
7	2	3	4	1	132	128	63	52
8	2	4	3	2	170	165	11	9
9	3	1	3	4	151	159	18	15
10	3	2	4	3	135	140	17	19
11	3	3	1	2	125	130	18	20
12	3	4	2	1	201	206	19	18
13	4	1	4	2	240	239	16	15
14	4	2	3	1	192	199	18	15
15	4	3	2	4	203	208	11	13
16	4	4	1	3	289	282	16	20

3.2. 160^0C 'de Kalsine Edilmiş Üleksitin Sulu Ortamda Saf CO_2 Gazı İle Çözündürülmesi

Bu çalışmalarda dört faklı tane boyutundaki örnekler kullanılmıştır. Bu amaçla Çizelge 2.5.de verilen parametreler ve parametre değerleri kullanılarak Çizelge 2.9. daki deney planına göre deneyler yapılmış ve her bir deney iki kez tekrarlanmıştır. Çözeltiye geçen B_2O_3 oranları 2.8.1. başlığındaki gibi hesaplanmıştır. Çözeltiye geçen B_2O_3 oranları Çizelge 3.3. de, CaO ve MgO seviyeleri de Çizelge 3.4. de verilmektedir. Görüldüğü gibi en yüksek çözünme 14. denemede elde edilmiştir ve yaklaşık %87 dir.

Çizelge 3.3. 160^0C de kalsine edilmiş üleksitin sulu ortamda saf CO_2 ile çözünmesinde çözeltiye geçen B_2O_3 oranları

Deneme No	Parametreler				CaO(ppm)		MgO(ppm)	
	A	B	C	D	1 .seri	2.seri	1 .seri	2.seri
1	1	1	1	1	76,37	75,35	75,86	73,35
2	1	2	2	2	64,87	58,93	61,9	63,28
3	1	3	3	3	69,12	65,12	67,12	64,59
4	1	4	4	4	51,15	53,8	52,48	52,11
5	2	1	2	3	60,34	55,88	58,11	55,69
6	2	2	1	4	75,23	75,65	75,44	72,25
7	2	3	4	1	79,41	81,39	80,4	78,38
8	2	4	3	2	67,13	72,46	69,8	71,48

Deneme No	Parametreler				CaO(ppm)		MgO(ppm)	
	A	B	C	D	1 .seri	2.seri	1 .seri	2.seri
9	3	1	3	4	76,51	64,09	70,03	69,48
10	3	2	4	3	78,87	62,03	70,45	68,25
11	3	3	1	2	71,55	80,19	75,87	73,49
12	3	4	2	1	78,23	81,12	79,68	81,20
13	4	1	4	2	73,73	84,03	78,88	77,58
14	4	2	3	1	84,15	85,54	84,85	86,66
15	4	3	2	4	80,77	80,6	80,69	77,58
16	4	4	1	3	80,4	74,17	77,29	79,65

Çizelge 3.4. 160 ^{0}C de kalsine edilmiş üleksitin sulu ortamda saf CO_2 ile çözünmesinde çözeltiye geçen CaO ve MgO seviyeleri

Deneme No	Parametreler				CaO(ppm)		MgO(ppm)	
	A	B	C	D	1 .seri	2.seri	1 .seri	2.seri
1	1	1	1	1	80	81	12	22
2	1	2	2	2	83	80	33	38
3	1	3	3	3	58	84	16	12
4	1	4	4	4	90	41	13	14
5	2	1	2	3	72	71	13	11
6	2	2	1	4	79	99	23	29
7	2	3	4	1	45	52	18	14
8	2	4	3	2	111	121	15	11
9	3	1	3	4	268	204	9	11
10	3	2	4	3	317	354	15	25
11	3	3	1	2	236	286	5	8
12	3	4	2	1	332	308	5	5
13	4	1	4	2	297	300	8	6
14	4	2	3	1	316	321	14	13
15	4	3	2	4	193	202	6	6
16	4	4	1	3	193	213	5	6

3.3. Sulu Ortamda Üleksitin Baca Gazı İle Çözündürülmesi

Bu çalışmalarda dört faklı tane boyutundaki örnekler kullanılmıştır. Bu amaçla Çizelge 2.6. da verilen parametreler ve parametre değerleri kullanılarak Çizelge 2.9. daki deney planına göre deneyler yapılmıştır. Çözeltiye geçen B_2O_3 oranları Çizelge 3.5. de, çözeltideki CaO ve MgO seviyeleri de Çizelge 3.6. da verilmektedir. Görüldüğü gibi en yüksek çözünme 8. denemede elde edilmiştir ve %70 dir.

Çizelge 3.5. Üleksitin sulu ortamda baca gazı ile çözünmesinde çözeltiye geçen B_2O_3 oranları

Deney No	Parametreler				1.Seri Deney	2. Seri Deney	Ortalama
	A	B	C	D			
1	1	1	1	1	37,45	35,45	36,45
2	1	2	2	2	48,88	50,55	49,71
3	1	3	3	3	46,65	42,20	44,42
4	1	4	4	4	67,06	60,32	63,69
5	2	1	2	3	39,73	41,85	40,79
6	2	2	1	4	35,39	30,39	32,89
7	2	3	4	1	56,79	62,23	59,51
8	2	4	3	2	68,78	72,46	70,62
9	3	1	3	4	35,55	39,93	37,74
10	3	2	4	3	38,51	35,32	36,91
11	3	3	1	2	55,61	59,63	57,62
12	3	4	2	1	52,63	50,21	51,42
13	4	1	4	2	40,67	45,55	40,61
14	4	2	3	1	48,96	42,23	45,59
15	4	3	2	4	40,72	38,23	39,47
16	4	4	1	3	62,56	65,46	64,01

Çizelge 3.6. Üleksitin sulu ortamda baca gazı ile çözünmesinde çözeltiye geçen CaO ve MgO seviyeleri

Deneme No	Parametreler				CaO(ppm)		MgO(ppm)	
	A	B	C	D	1 .seri	2.seri	1 .seri	2.seri
1	1	1	1	1	70	79	19	21
2	1	2	2	2	85	88	24	20
3	1	3	3	3	115	125	61	70
4	1	4	4	4	95	102	53	50
5	2	1	2	3	88	77	16	25
6	2	2	1	4	120	112	26	18
7	2	3	4	1	125	109	9	12
8	2	4	3	2	91	100	14	19
9	3	1	3	4	100	86	13	9
10	3	2	4	3	111	122	10	14
11	3	3	1	2	129	149	20	17
12	3	4	2	1	98	87	10	8
13	4	1	4	2	185	198	14	12
14	4	2	3	1	216	236	10	14
15	4	3	2	4	101	123	12	10
16	4	4	1	3	215	209	13	9

3.4. Sulu Ortamda ve Basınç Altında Üleksitin Saf CO_2 İle Çözündürülmesi

Bu çalışmalar Şekil 2.5. de görülen yüksek basınç ve yüksek sıcaklık reaktörü ve Çizelge 2.7.'de verilen parametreler ve parametre değerleri kullanılarak Çizelge 2.10. daki deney planına göre yapılmıştır. Bu denemelerde kullanılan parametreler katı/sıvı oranı (A), basınç (B), sıcaklık (C), süre (D), tane boyutu (E) dir. Çözünme işlemi sonunda çözeltiye geçen B_2O_3 oranları ilgili deneysel veriler Çizelge 3.7 de, çözeltiye geçen CaO ve MgO seviyeleri ise Çizelge 3.8. de verilmektedir. Görüldüğü gibi bütün çözünme değerleri %95 in üzerindedir.

Çizelge 3.7. Sulu ortamda ve basınç altında üleksitin saf CO_2 ile çözünmesinde çözeltiye geçen B_2O_3 oranları

Deneme No	Parametreler					1.Seri Deney	2. Seri Deney	Ortalama
	A	B	C	D	E			
1	1	1	1	1	1	99,8	98,93	99,36
2	1	2	2	2	2	98,87	98,96	98,91
3	1	3	3	3	3	98,83	98,8	98,81
4	1	4	4	4	4	99,43	99,24	99,33
5	2	1	2	3	4	99,35	98,81	99,08
6	2	2	1	4	3	99,05	99	99,02
7	2	3	4	1	2	99,12	99,03	99,07
8	2	4	3	2	1	99,31	98,28	98,79
9	3	1	3	4	2	98,38	97,63	98,00
10	3	2	4	3	1	99,08	98,31	98,69
11	3	3	1	2	4	98,62	99,19	98,90
12	3	4	2	1	3	97,9	97,58	97,74
13	4	1	4	2	3	95,08	96,94	96,01
14	4	2	3	1	4	96,75	99,15	97,95
15	4	3	2	4	1	98,74	98,79	98,76
16	4	4	1	3	2	99,39	98,97	99,18

Çizelge 3.8. Sulu ortamda ve basınç altında üleksitin saf CO2 ile çözünmesinde çözeltiye geçen CaO ve MgO seviyeleri

Deneme No	Parametreler					CaO (ppm)		MgO(ppm)	
	A	B	C	D	E	1. Seri	2.Seri	1. Seri	2. Seri
1	1	1	1	1	1	264	186	19	18
2	1	2	2	2	2	190	219	36	25
3	1	3	3	3	3	226	202	31	25
4	1	4	4	4	4	150	138	49	36

Deneme No	Parametreler					CaO (ppm)		MgO(ppm)	
	A	B	C	D	E	1. Seri	2.Seri	1. Seri	2. Seri
5	2	1	2	3	4	153	136	36	22
6	2	2	1	4	3	175	183	24	29
7	2	3	4	1	2	168	151	38	32
8	2	4	3	2	1	185	197	34	38
9	3	1	3	4	2	125	131	32	34
10	3	2	4	3	1	103	112	34	34
11	3	3	1	2	4	177	175	30	32
12	3	4	2	1	3	145	157	35	39
13	4	1	4	2	3	211	222	25	23
14	4	2	3	1	4	213	246	21	28
15	4	3	2	4	1	155	162	47	47
16	4	4	1	3	2	215	221	44	52

3.5. Sulu Ortamda ve Basınç Altında Üleksitin Saf CO_2 İle Çözündürülmesi (2. Optimizasyon Çalışması)

Bölüm 3.4'te Çizelge 3.7. de verilen çözünürlük değerlerinin %95 in üzerinde olması ve çoğunluk değerlerin %99 olarak belirlenmesi nedeniyle parametrel değerleri üzerinde değişiklik yapılarak bir seri deney daha yapılmıştır. Bu maksatla Şekil 2.5' de görülen yüksek basınç ve sıcaklık reaktörü ve Çizelge 2.8' de verilen parametreler ve parametre değerleri kullanılarak Çizelge 2.11'deki deney planına göre deneyler yapılmıştır. Bu denemelerde kullanılan parametreler basınç(A), sıcaklık(B) ve süre(C) olup Bölüm 3.4'te kullanılanlara göre daha düşük aralıkta üç seviye seçilmiştir. Denemelerde katı/sıvı oranı 150 g üleksit/300g su, tane boyutu ise -45 μm olarak alınmıştır. Çözünme işlemi sonunda çözeltiye geçen B_2O_3 oranları Çizelge 3.9 da verilmektedir.

Çizelge 3.9. Sulu ortamda kalsine olmamış üleksit kullanılarak basınç altında saf CO_2 gazı ile yapılan ikinci optimizasyonda çözeltiye geçen B_2O_3 oranları

Deneme No	Parametreler			1.Seri Deney	2.Seri Deney	Ortalama
	A	B	C			
1	1	1	1	76,08	74,42	75,25
2	1	2	2	74,88	72,65	73,76
3	1	3	3	74,88	76,56	75,72
4	2	1	2	77,27	75,53	76,40
5	2	2	3	79,66	75,91	77,79

Deneme No	Parametreler			1.Seri Deney	2.Seri Deney	Ortalama
	A	B	C			
6	2	3	1	79,66	81,22	80,44
7	3	1	3	76,08	77,58	76,83
8	3	2	1	79,66	78,89	79,28
9	3	3	2	73,30	74,24	73,77

3.6. Elde edilen Çözeltilerden Sodyum Pentaboratın Kristallendirilmesi

Bu çalışmalarda basınç altında CO_2 ile yapılan çalışmalarda ve atmosferik basınçta yapılan çalışmalarda elde edilen çözeltiler kullanılmıştır. Bu çalışmalar iki şekilde yapılmıştır.

3.6.1. Çözeltilerin püskürtmeli kurutucu ile kurutulması

Bu çalışmalar Şekil 2.6. da görülen Yamato marka ve ADL 311 model bir püskürtmeli kurutucu ile gerçekleştirilmiş, giriş sıcaklığı 170^0C ve çıkış sıcaklığı 100^oC alınmıştır. Elde edilen kuru maddenin kimyasal analizi yapılmış ve XRD grafiği alınmıştır.

3.6.2. Çözeltilerin buharlaştırılması ve derişik çözeltiden kristallendirilmesi

Bu çalışmalarda basınç altında CO_2 ile elde edilen çözeltilerin yoğunluğu 1,25 g/mL ye getirilmiş, daha sonra soğutularak kristallendirme gerçekleştirilmiş ve elde elden kristal-çözelti süspansiyonu süzülerek kristaller çözeltiden ayrılmıştır. Elde edilen çözelti ve kurutulan kristaller kimyasal analize tabi tutulmuş ve kristallerin XRD grafiği alınmıştır.

4. SONUÇ

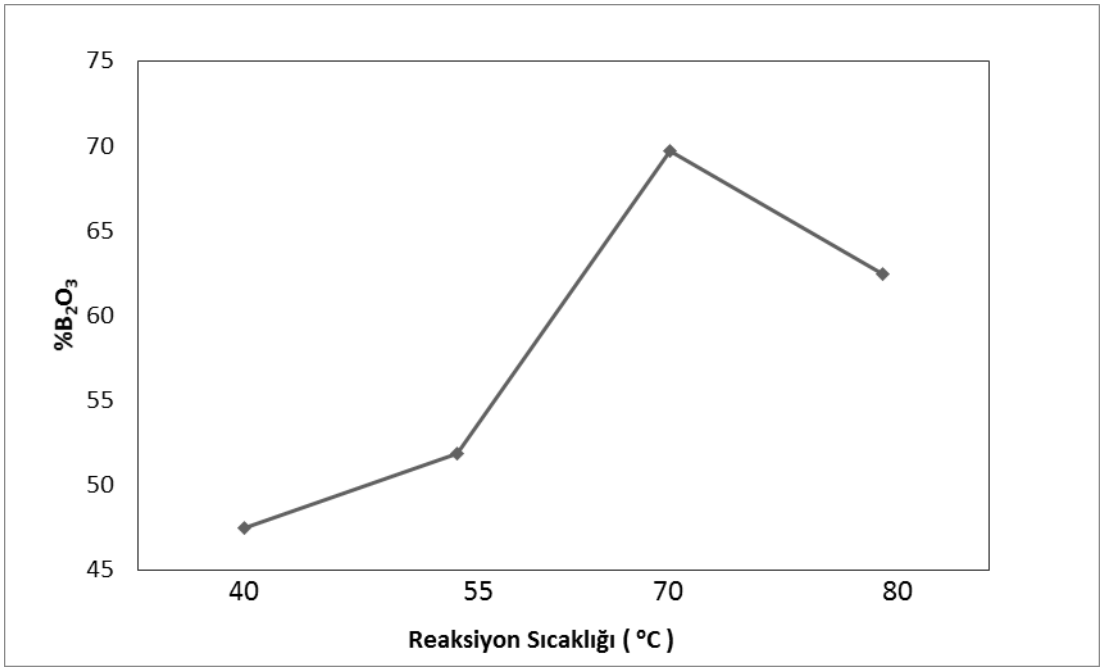
4.1. Üleksitin Saf CO_2 Gazı İle Çözündürülmesine Ait Deney Tasarım Sonuçları

4.1.1. Çözünmeye ait marijinal ortalama değerler

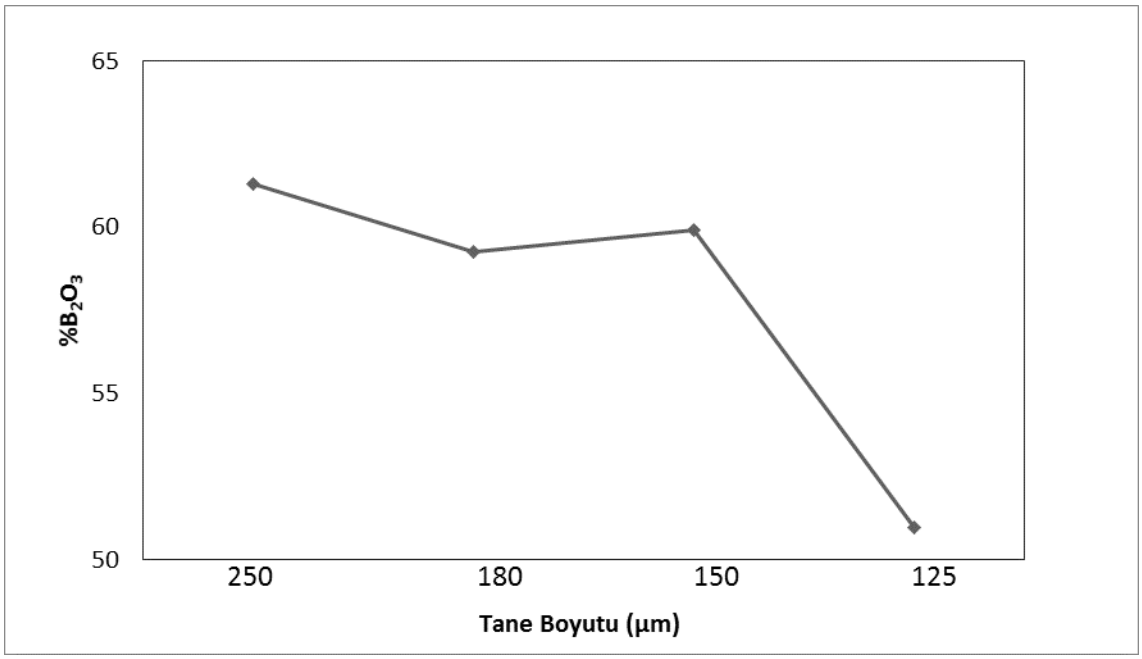
Çizelge 3.1. de çözeltiye geçen B_2O_3 miktarına göre (2.1) eşitliği ile hesaplanan, parametrelerin marjinal ortalama değerleri (Y_m), Çizelge 4.1'de verilmektedir. En iyi en yüksek marjinal ortalama değerine göre her bir parametrenin etkisi Şekil 4.1. ile Şekil 4.4. arasındaki şekillerde verilmektedir. Bu grafiklere göre optimum şartlar sıcaklık için 70°C, tane boyutu için -250 μm, süre için 120 dak ve katı/sıvı oranı için 125 g üleksit/ 500 g sudur.

Çizelge 4.1. Üleksitin sulu ortamda saf CO_2 ile çözünmesinde çözeltiye geçen B_2O_3 için marjinal ortalama değerler

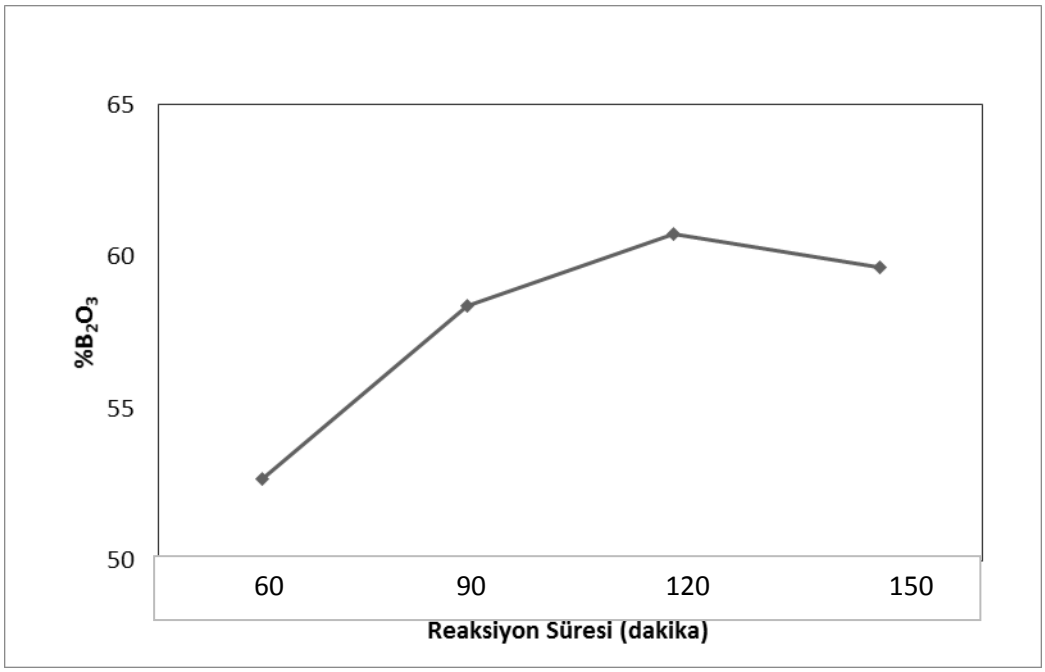
Parametreler	**Seviyeler**	**Y_m**
A: Reaksiyon Sıcaklığı (^oC)	1	47,51
	2	51,83
	3	69,66
	4	62,45
B:Tane Boyutu (μm)	1	61,31
	2	59,25
	3	59,92
	4	50,98
C: Süre (dak)	1	52,68
	2	58,37
	3	60,75
	4	59,66
D: Katı/Sıvı Oranı (g/mL)	1	76,52
	2	67,12
	3	48,33
	4	39,48



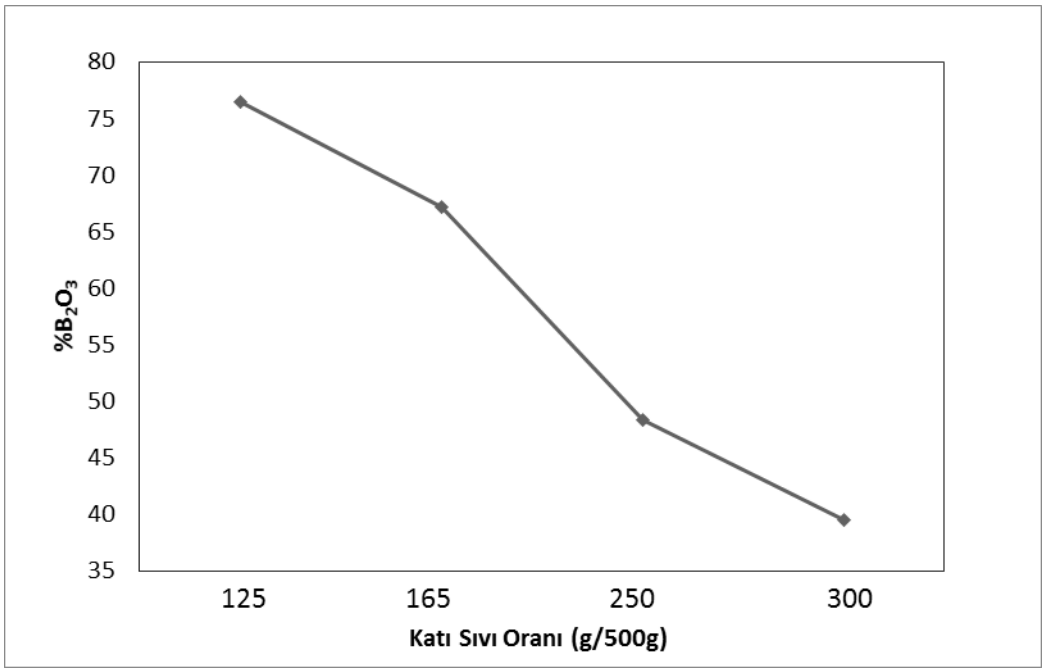
Şekil 4.1. Üleksitin sulu ortamda saf CO_2 ile çözünmesinde reaksiyon sıcaklığının B_2O_3'ün çözünürlüğüne etkisi



Şekil 4.2. Üleksitin sulu ortamda saf CO_2 ile çözünmesinde tane boyutunun B_2O_3'ün çözünürlüğüne etkisi



Şekil 4.3. Üleksitin sulu ortamda saf CO_2 ile çözünmesinde reaksiyon süresinin B_2O_3'ün çözünürlüğüne etkisi



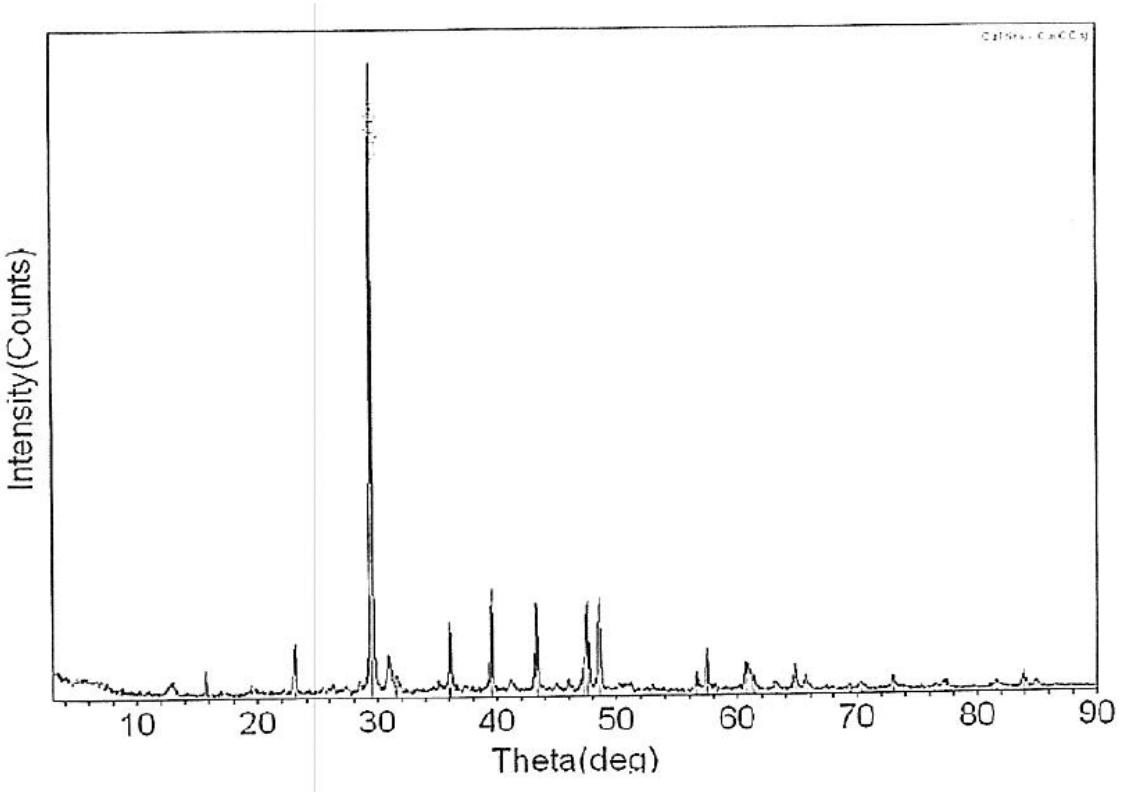
Şekil 4.4. Üleksitin sulu ortamda saf CO_2 ile çözünmesinde katı-sıvı oranının B_2O_3'ün çözünürlüğüne etkisi

Varyans analizine göre Çizelge 4.2. deki F değerleri çözeltiye geçen B_2O_3 için her bir parametrenin etkinliğini göstermektedir. Buna göre bu denemelerde en etkin parametre katı/sıvı oranıdır. Onu sırasıyla, sıcaklık, tane boyutu ve süre takip etmektedir.

Çizelge 4.2. Sulu ortamda saf CO_2 ile üleksitin B_2O_3 çözünürlüğünün optimizasyonu için varyans analizi

Parametre	**Kareler Toplamı (SS_i)**	**Serbestlik Derecesi (SD_i)**	**Kareler Ortalaması (MS_i)**	**F**
(A) Sıcaklık, ^{0}C,	2430,57	3	810,19	56,96
(B) Tane Boyutu, μm	522,86	3	174,29	12,25
(C) Süre, dak	309,66	3	103,22	7,26
(D) K/S Oranı	6902,37	3	2300,79	161,77
Hata	270,24	19	14,22	-
Toplam	10435,7	31	-	-

Ek-1 ve Ek-2 deki tablo değerleri kullanarak, $F(3,19)_{0,99}$=5,01 / $F(3,19)_{0,95}$=3,13 olduğu görülür. Çizelge 4.2 deki F değerleri Ek-1 ve Ek-2 de bulunan F değerlerinden büyük olduğundan tüm parametreler etkindir. Parametrelerin etkinlik sırası ise katı/sıvı oranı, tane boyutu ve süredir.



Şekil 4.5. Üleksitin sulu ortamda saf CO_2 ile çözünmesinde elde edilen katının XRD si

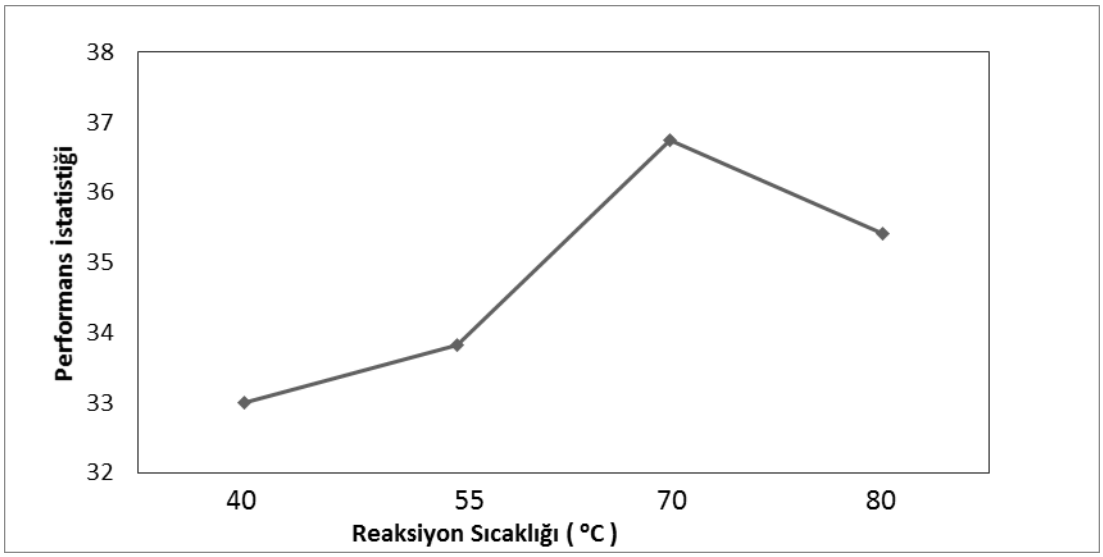
Deneme sonunda elde edilen katı atığın XRD si alınmış olup grafiği Şekil 4.5. de verilmiştir. Sulu ortamda CO_2 ile üleksit arasındaki reaksiyonun aşağıdaki şekilde gerçekleştiği Şekil 4.5.'den anlaşılmaktadır.

$Na_2O.5B_2O_3.16H_2O + 2CO_2 \rightarrow Na_2B_{10}O_{16}.10H_2O + 2CaCO_3+6H_2O$

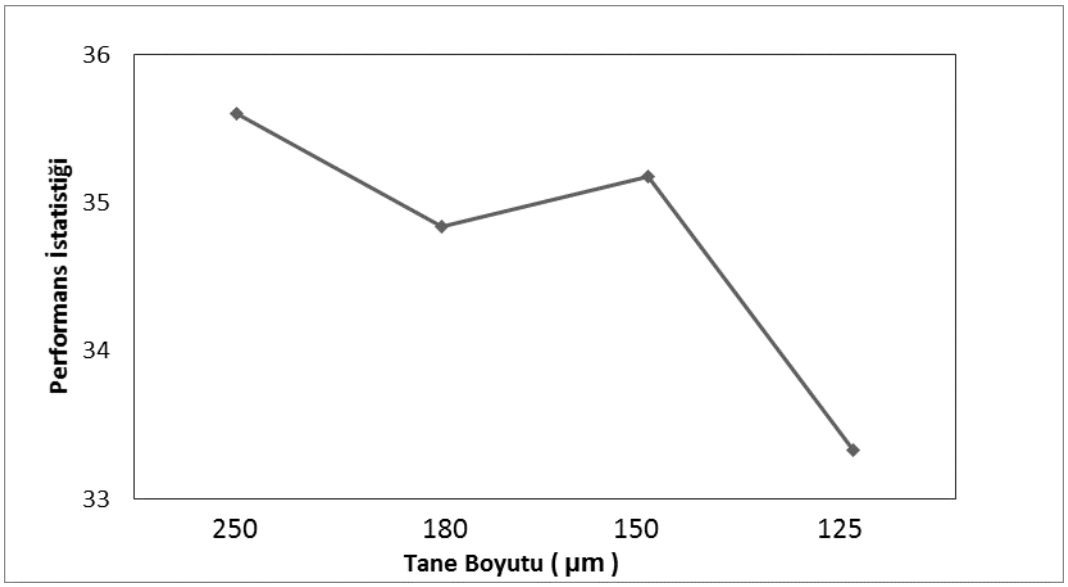
4.1.2. Parametrelerin performans istatiği üzerine etkileri

Çizelge 4.3. Üleksitin sulu ortamda saf CO_2 ile çözünmesine ait performans istatistiği değerleri

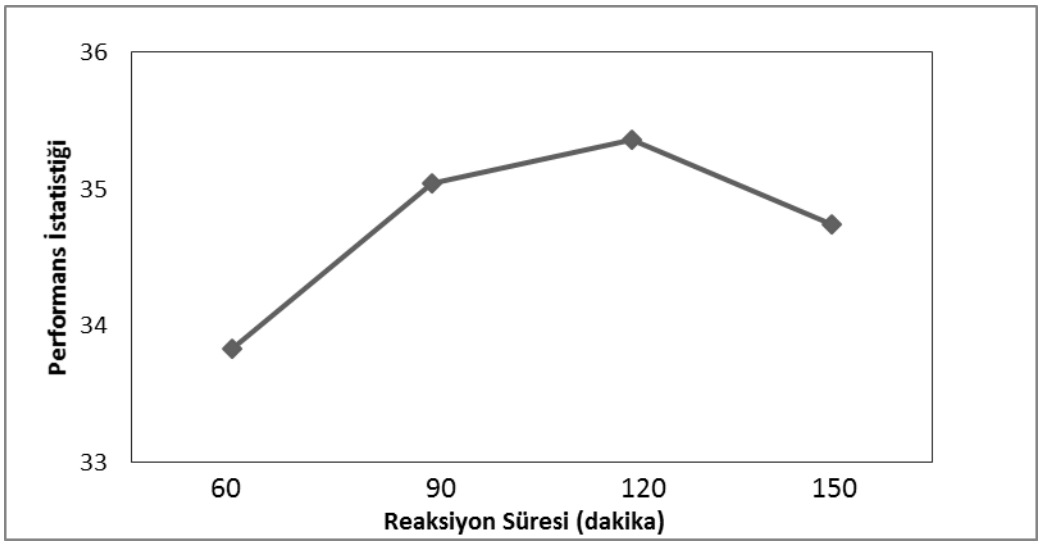
Parametreler	Seviyeler	Y_m
A: Reaksiyon Sıcaklığı (^oC)	1	32,99
	2	33,82
	3	36,74
	4	35,41
B:Tane Boyutu (µm)	1	35,6
	2	34,84
	3	35,18
	4	33,33
C: Süre (dak)	1	33,83
	2	35,04
	3	35,36
	4	34,74
D: Katı/Sıvı Oranı (g/mL)	1	37,6
	2	36,4
	3	33,56
	4	31,41



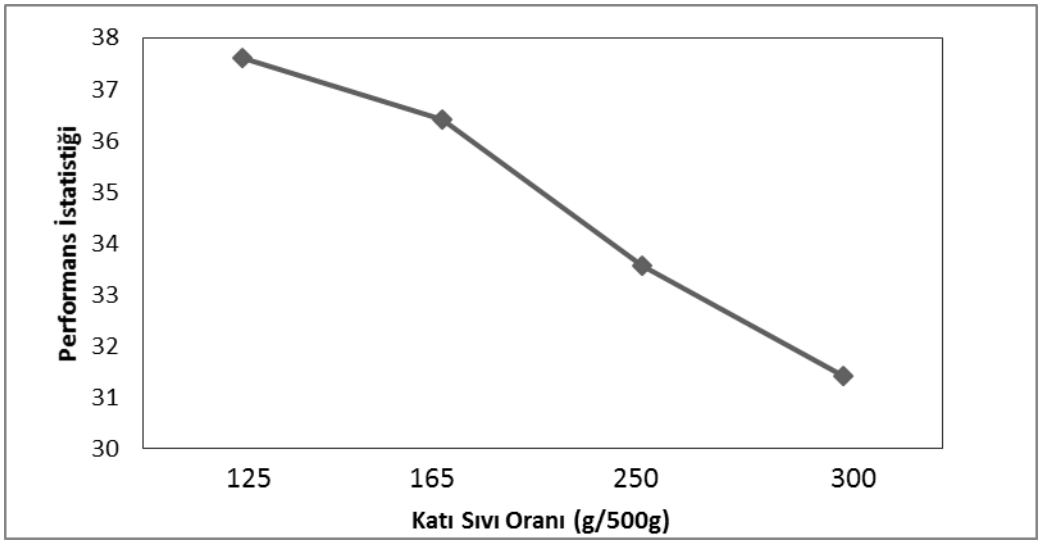
Şekil 4.6. Üleksitin sulu ortamda saf CO_2 ile çözünmesinde reaksiyon sıcaklığının performans istatiği üzerine etkisi



Şekil 4.7. Üleksitin sulu ortamda saf CO_2 ile çözünmesinde tane boyutunun performans istatiği üzerine etkisi



Şekil 4.8. Üleksitin sulu ortamda saf CO_2 ile çözünmesinde reaksiyon süresinin performans istatiği üzerine etkisi



Şekil 4.9. Üleksitin sulu ortamda saf CO_2 ile çözünmesinde katı/sıvı oranının performans istatiği üzerine etkisi

Diğer taraftan, Şekil 4.6 - Şekil 4.9. ve Çizelge 4.3. sonuçlarına göre seçilen optimum şartlar; 70°C sıcaklık, 250 µm tane boyutu, 120 dk süre ve 125 g üleksit/ 500 g su olarak belirlenmiştir.

4.1.3. Gözlemlenen ve tahmin edilen çözünen B_2O_3 miktarları

Marjinal ortalama ve performans istatistik değerlerini maximum yapan parametre seviyeleri A3, B1, C3 ve D1 olduğu görülmektedir. (1.4) numaralı eşitlik kullanılarak elde edilen değer bir nokta tahmin değeridir. Çalışmanın güven aralığını ve elde edilen modelin yeterli olup olmadığını belirlemek için doğrulama deneyi yapılmıştır. Optimum şartlarda ve farklı parametre seviyelerinde yapılan çalışmalar ve deney sonuçları Çizelge 4.4'de verilmektedir. Buna göre güven aralığı için S_e (tahmin hatası için güven aralığı) değeri 8,94 olarak hesaplanmıştır. Optimum şartlar altında tahmin edilen çözeltiye geçen B_2O_3 miktarı %94,65 ve deneysel olarak bulunan değerde çözeltiye geçen 2 denemeye ait ortalama B_2O_3 %92,36 dır.

Çizelge 4.4. Üleksitin sulu ortamda saf CO_2 ile çözünmesine ait gözlemlenen ve tahmin edilen $\%B_2O_3$ miktarı

Parametreler		**Değer**	**Seviye**
A	Sıcaklık (^oC)	70	3
B	Tane Boyutu (mm)	-250	1
C	Süre (dk)	120	3
D	Katı/sıvı oranı (g/500 g)	125	1
Gözlemlenen değer (2 deneye ait ortalama) $(\%)B_2O_3$		92,36	
Tahmin edilen değer $(\%)B_2O_3$		94,65	
Güven aralığı		94,65±8,94	

Elde edilen sonuçlara göre tahmin edilen değerin deneysel değerle uyumlu olduğu görülmektedir. Doğrulama deneyi sonuçları ile modelden hesaplanan değerlerin uyumlu olması ve doğrulama deney sonuçlarının güven aralığının sınırları içerisinde bulunması, parametre seçiminin doğru olduğunu göstermekle birlikte parametrelerin iç etkileşimlerinin ihmal edilebileceği sonucunu çıkarmaktadır. Böylece bu model (additive model) bu prosesin çalışılan parametrelere bağlılığını tanımlamak için yeterli olduğunu kanıtlamaktadır.

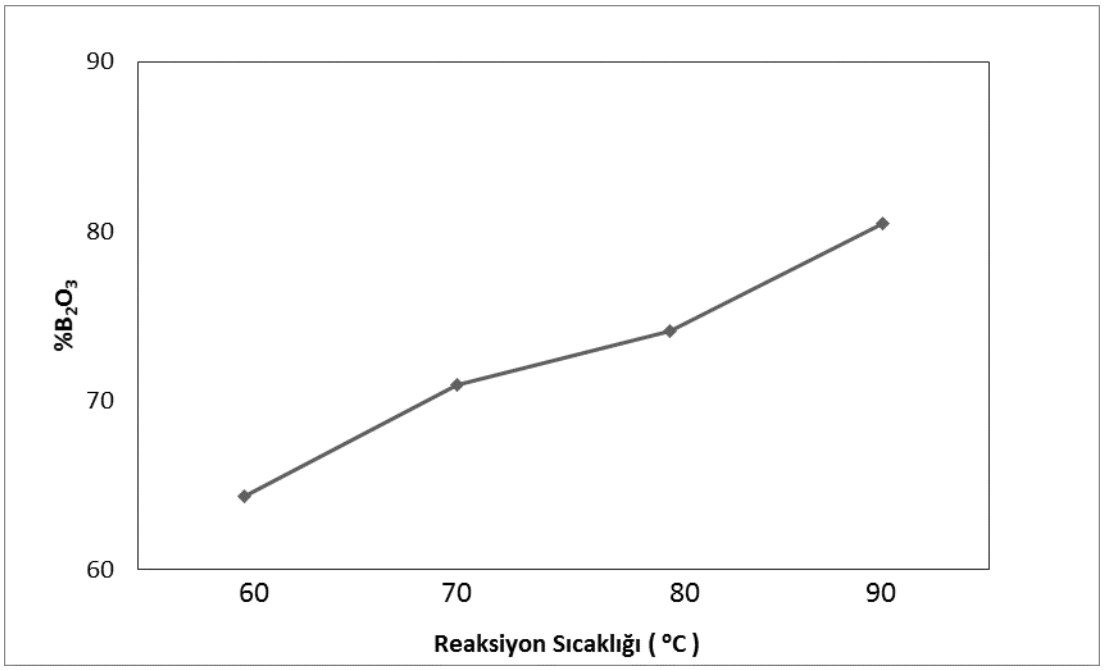
4.2. Sulu Ortamda 160^0C de Kalsine Edilmiş Üleksitin Saf CO_2 Gazı İle Çözündürülmesine Ait Deney Tasarım Sonuçları

4.2.1. Çözünmeye ait marijinal ortalama değerler

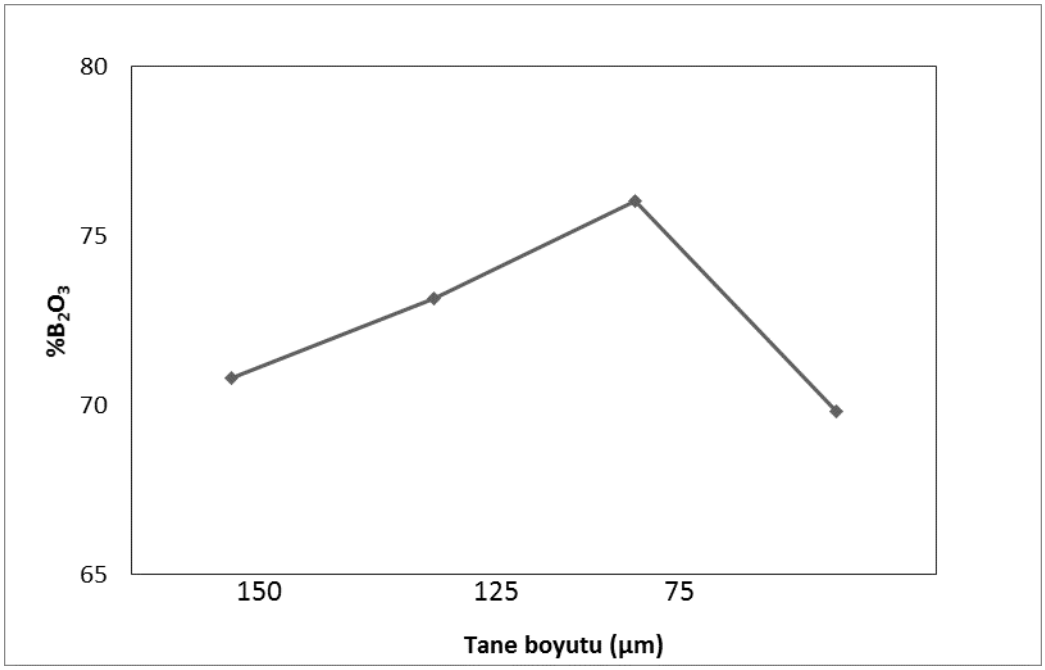
Çizelge 3.3. de çözeltiye geçen B_2O_3 miktarına göre (2.1) eşitliği ile hesaplanan, parametrelerin marjinal ortalama değerleri (Y_m), Çizelge 4.5'de verilmektedir. En iyi en yüksek marjinal ortalama değerine göre her bir parametrenin etkisi Şekil 4.10. ile Şekil 4.13. arasındaki şekillerde verilmektedir. Bu grafiklere göre optimum şartlar sıcaklık için 90°C, tane boyutu için -75 µm, süre için 60 dak ve katı/sıvı oranı için 100 g üleksit/ 500 g sudur.

Çizelge 4.5. 160^0C kalsine üleksitin sulu ortamda saf CO_2 ile çözünmesinde çözeltiye geçen B_2O_3 için marjinal ortalama değerler

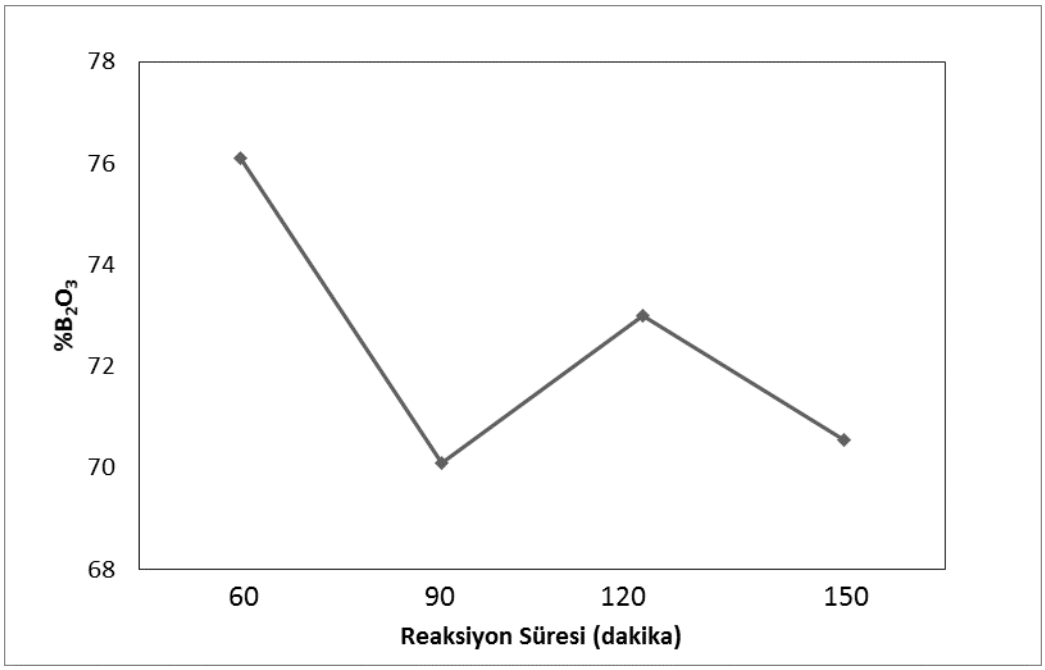
Parametreler	Seviyeler	Y_m
A: Reaksiyon Sıcaklığı (^{o}C)	1	64,34
	2	70,94
	3	74,07
	4	80,42
B:Tane Boyutu (µm)	1	70,79
	2	73,16
	3	76,02
	4	69,81
C: Süre (dak)	1	76,11
	2	70,09
	3	73,01
	4	70,55
D: Katı/Sıvı Oranı (g/mL)	1	80,2
	2	71,61
	3	68,24
	4	69,73



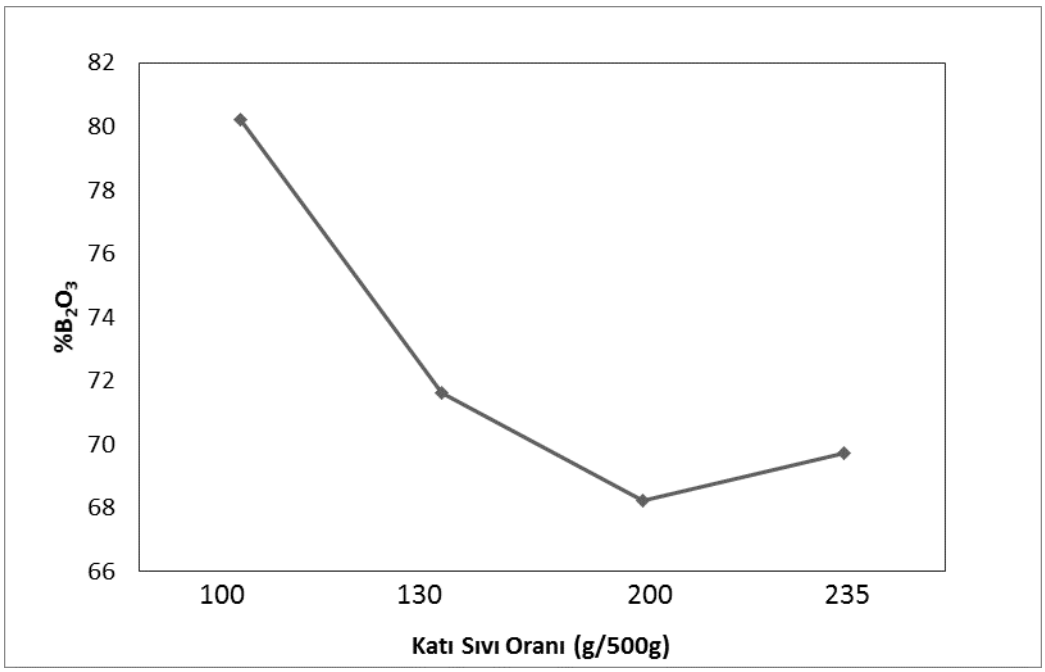
Şekil 4.10. 160^0C sıcaklıkta kalsine edilmiş üleksitin sulu ortamda saf CO_2 ile çözünmesinde reaksiyon sıcaklığının B_2O_3'ün çözünürlüğüne etkisi



Şekil 4.11. 160^0C sıcaklıkta kalsine edilmiş üleksitin sulu ortamda saf CO_2 ile çözünmesinde tane boyutunun B_2O_3'ün çözünürlüğüne etkisi



Şekil 4.12. 160^0C sıcaklıkta kalsine edilmiş üleksitin sulu ortamda saf CO_2 ile çözünmesinde reaksiyon süresinin B_2O_3'ün çözünürlüğüne etkisi



Şekil 4.13. 160^0C sıcaklıkta kalsine edilmiş üleksitin sulu ortamda saf CO_2 ile çözünmesinde katı-sıvı oranının B_2O_3'ün çözünürlüğüne etkisi

Varyans analizine göre Çizelge 4.6. deki F değerleri çözeltiye geçen B_2O_3 için her bir parametrenin etkinliğini göstermektedir. Buna göre bu denemelerde en etkin parametre sıcaklık ve katı/sıvı oranıdır.

Çizelge 4.6. Sulu ortamda saf CO_2 ile 160°C de kalsine edilmiş üleksitin B_2O_3 çözünürlüğünün optimizasyonu için varyans analizi

Parametre	**Kareler Toplamı (SS_i)**	**Serbestlik Derecesi (SD_i)**	**Kareler Ortalaması (MS_i)**	**F**
(A) Sıcaklık, ^{0}C,	1074,41	3	358,14	10,48
(B) Tane Boyutu, µm	183,88	3	61,29	1,79
(C) Süre, dak	183,24	3	61,08	1,79
(D) K/S Oranı	686,62	3	228,87	6,7
Hata	649,3	19	34,17	-
Toplam	2777,45	31		

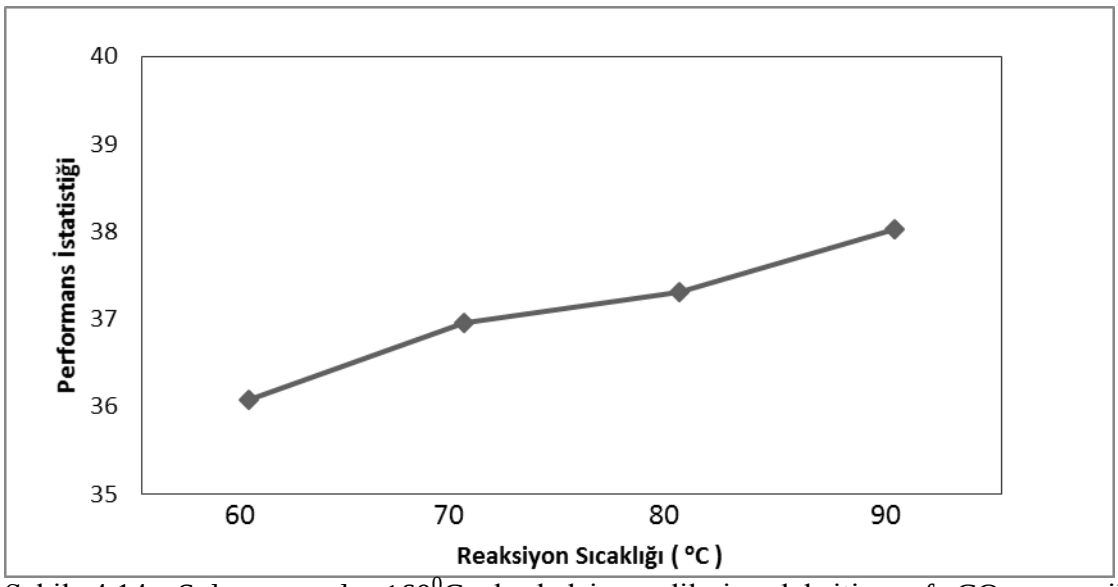
Ek-1 ve Ek-2 deki tablo değerleri kullanarak, $F(3,19)_{0,99}$=5,01 / $F(3,19)_{0,95}$=3,13 olduğu görülür. Çizelge 4.6 da A ve D parametrelerindeki F değerleri Ek-1 ve Ek-2 de bulunan F değerlerinden büyük olduğundan bu parametreler etkin, B ve C parametrelerindeki F değerlerinden küçük olduğu için de bu parametreler etkin değildir.

4.2.2. Parametrelerin performans istatiği üzerine etkileri

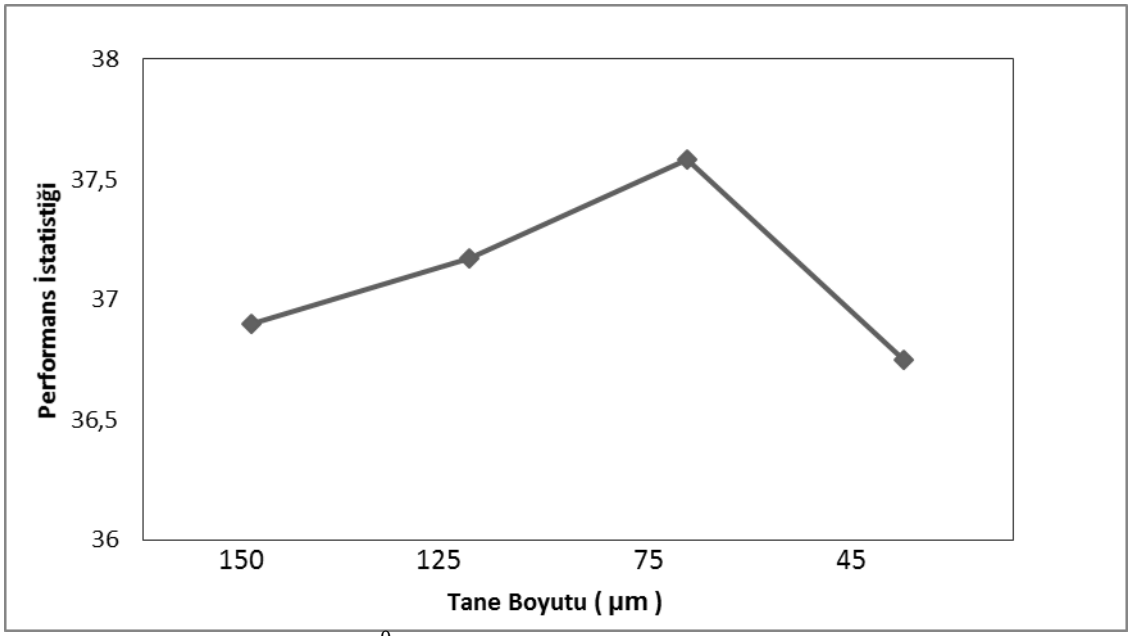
Çizelge 4.7. Sulu ortamda 160^{0}C de kalsine edilmiş üleksitin çözünmesine ait performans istatistiği değerleri

Parametreler	**Seviyeler**	**Y_m**
A: Reaksiyon Sıcaklığı (^{o}C)	1	36,08
	2	36,95
	3	37,3
	4	38,03
B:Tane Boyutu (µm)	1	36,9
	2	37,17
	3	37,58
	4	36,75
C: Süre (dak)	1	37,61
	2	36,8
	3	37,2
	4	36,79

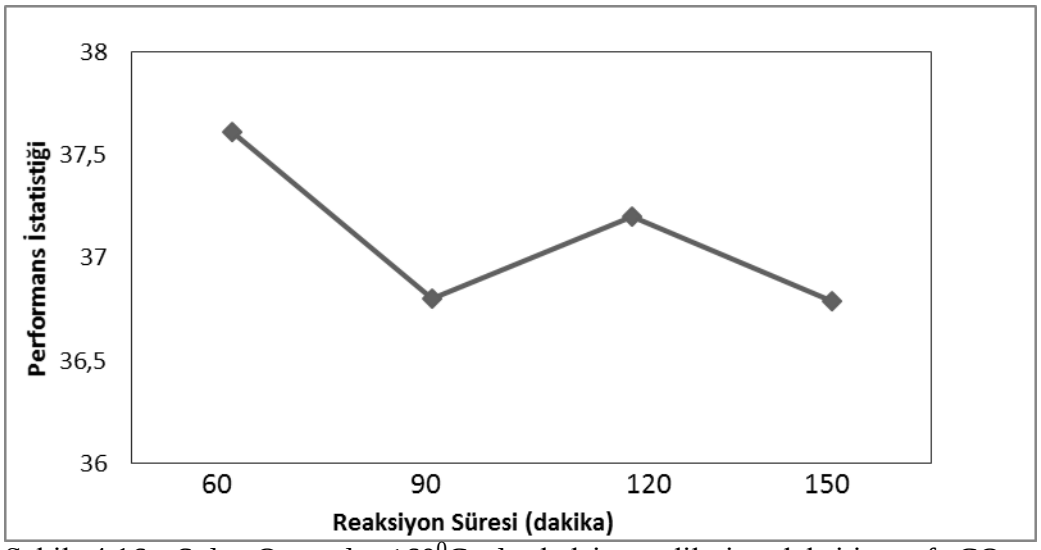
Parametreler	Seviyeler	Y_m
D: Katı/Sıvı Oranı (g/mL)	1	38,07
	2	37,03
	3	36,58
	4	36,73



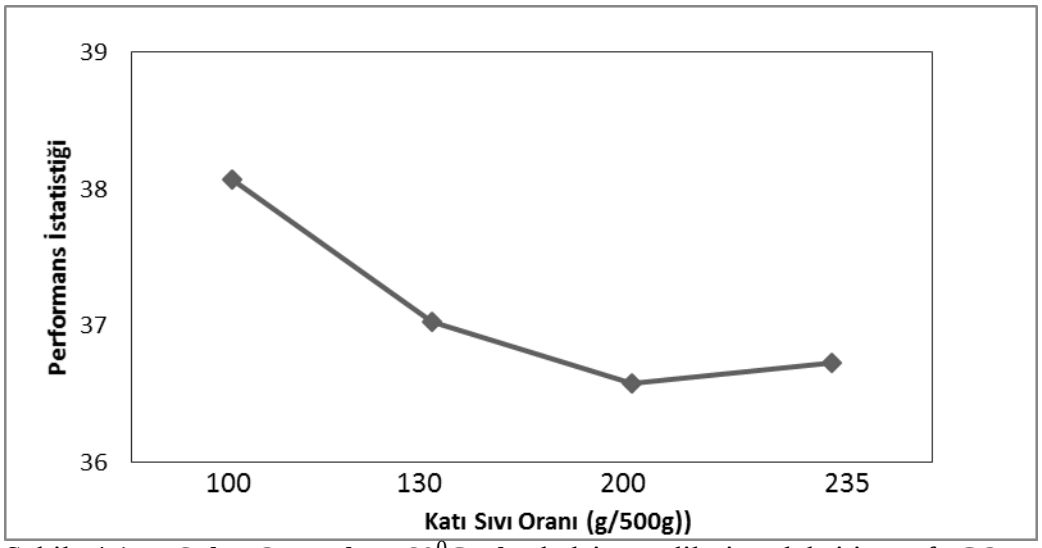
Şekil 4.14. Sulu ortamda 160^0C de kalsine edilmiş üleksitin saf CO_2 gazı ile çözünmesinde reaksiyon sıcaklığının performans istatiği üzerine etkisi



Şekil 4.15. Sulu ortamda 160^0C de edilmiş üleksitin saf CO_2 gazı ile çözünmesinde tane boyutunun performans istatiği üzerine etkisi



Şekil 4.16. Sulu Ortamda 160^0C de kalsine edilmiş üleksitin saf CO_2 gazı ile çözünmesinde reaksiyon süresinin performans istatiği üzerine etkisi



Şekil 4.17. Sulu Ortamda 160^0C de kalsine edilmiş üleksitin saf CO_2 gazı ile çözünmesinde katı/sıvı oranının performans istatiği üzerine etkisi

Şekil 4.14 - Şekil 4.17. ve Çizelge 4.7. sonuçlarına göre seçilen optimum şartlar; 90°C sıcaklık, -75 µm tane boyutu, 60 dk süre ve 100 g üleksit/ 500 g su olarak belirlenmiştir.

4.2.3. Gözlemlenen ve tahmin edilen çözünen B_2O_3 miktarları

Marjinal ortalama ve performans istatistik değerlerini maximum yapan parametre seviyeleri A4, B3, C1 ve D1 olduğu görülmektedir. (1.4) numaralı eşitlik kullanılarak elde edilen değer bir nokta tahmin değeridir. Çalışmanın güven aralığını ve elde edilen modelin yeterli olup olmadığını belirlemek için doğrulama deneyi yapılmıştır.

Optimum şartlarda ve farklı parametre seviyelerinde yapılan çalışmalar ve deney sonuçları Çizelge 4.8'de verilmektedir. Buna göre güven aralığı için S_e (tahmin hatası için güven aralığı) değeri 13,86 olarak hesaplanmıştır. Optimum şartlar altında tahmin edilen çözeltiye geçen B_2O_3 miktarı %95,42 ve deneysel olarak bulunan değerde çözeltiye geçen 2 denemeye ait ortalama B_2O_3 %93,45 dir.

Çizelge 4.8. Sulu ortamda 160^0C de kalsine edilmiş üleksitin saf CO_2 gazı ile çözünmesine ait gözlemlenen ve tahmin edilen %B_2O_3 miktarı

Parametreler		**Değer**	**Seviye**
A	Sıcaklık (^{o}C)	90	4
B	Tane Boyutu (μm)	-75	3
C	Süre (dk)	60	1
D	Katı/sıvı oranı (g/500 g)	100	1
Gözlemlenen değer (2 deneye ait ortalama) (%)B_2O_3		93,45	
Tahmin edilen değer (%)B_2O_3		95,42	
Güven aralığı		95,42±13,86	

Elde edilen sonuçlara göre tahmin edilen değerin deneysel değerle uyumlu olduğu görülmektedir. Doğrulama deneyi sonuçları ile modelden hesaplanan değerlerin uyumlu olması ve doğrulama deney sonuçlarının güven aralığının sınırları içerisinde bulunması, parametre seçiminin doğru olduğunu göstermekle birlikte parametrelerin iç etkileşimlerinin ihmal edilebileceği sonucunu çıkarmaktadır. Böylece bu model (additive model) bu prosesin çalışılan parametrelere bağlılığını tanımlamak için yeterli olduğunu kanıtlamaktadır.

4.3. Sulu Ortamda Üleksitin Baca Gazı İle Çözündürülmesine Ait Deney Tasarım Sonuçları

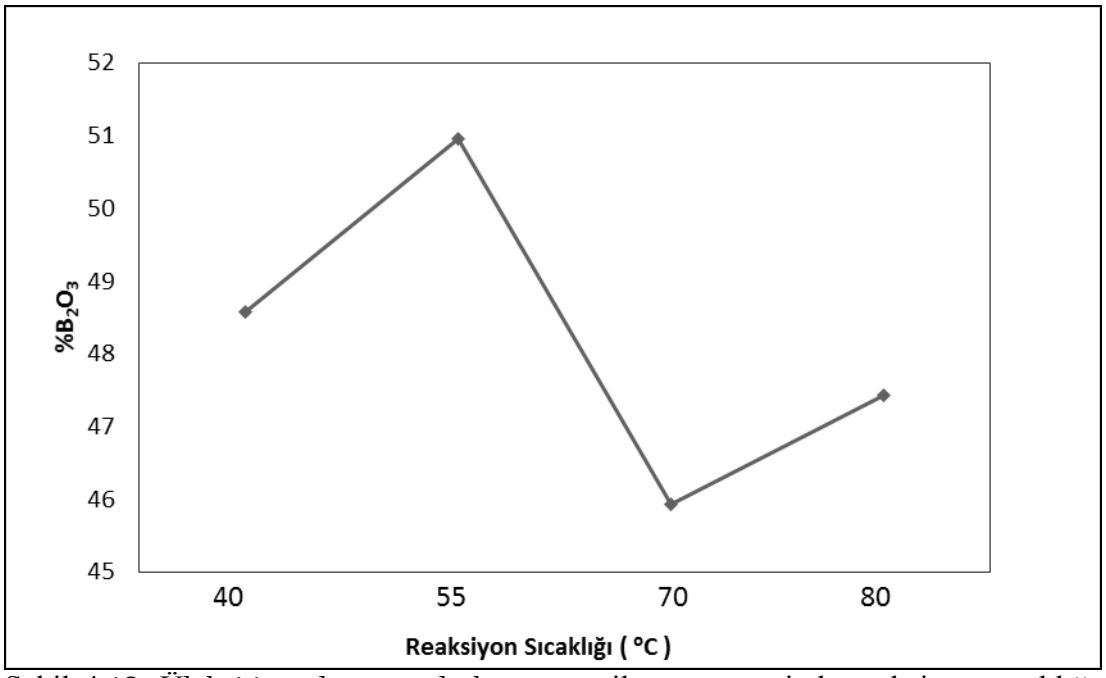
4.3.1. Çözünmeye ait marijinal ortalama değerler

Çizelge 3.5. de çözeltiye geçen B_2O_3 miktarına göre (2.1) eşitliği ile hesaplanan, parametrelerin marjinal ortalama değerleri (Y_m), Çizelge 4.9'da verilmektedir.

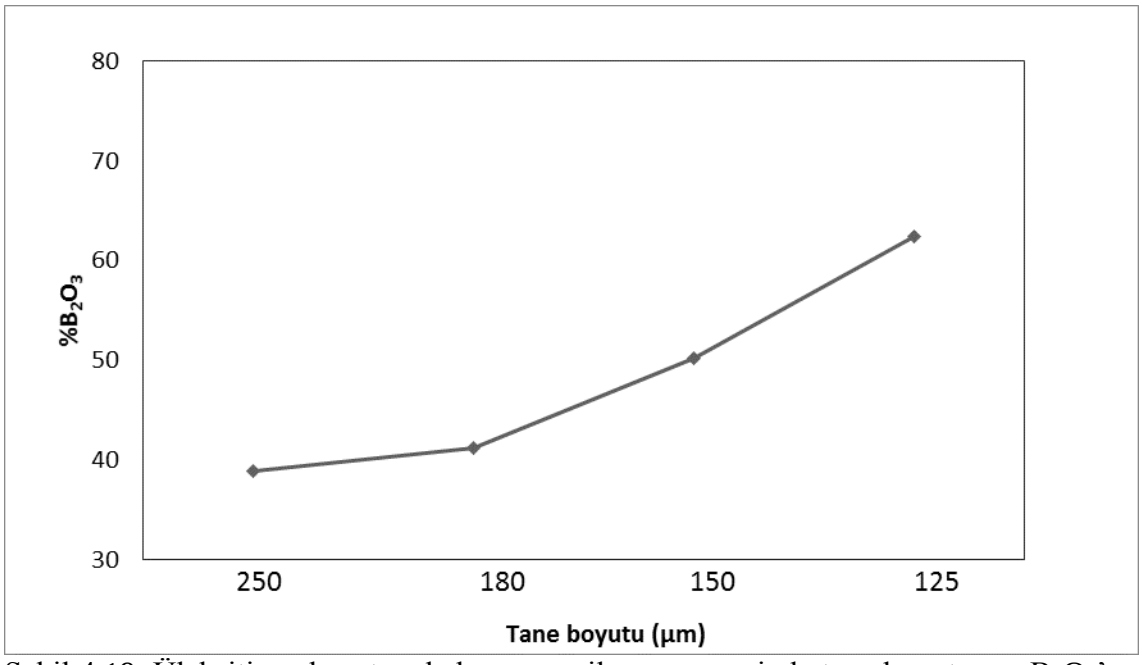
En iyi en yüksek marjinal ortalama değerine göre her bir parametrenin etkisi Şekil 4.18. ile Şekil 4.21. arasındaki şekillerde verilmektedir. Bu grafiklere göre optimum şartlar sıcaklık için 55°C, tane boyutu için -125 μm, süre için 150 dak ve katı/sıvı oranı için 165 g üleksit/ 500 g sudur.

Çizelge 4.9. Üleksitin sulu ortamda baca gazı ile çözünmesinde çözeltiye geçen B_2O_3 için marjinal ortalama değerler

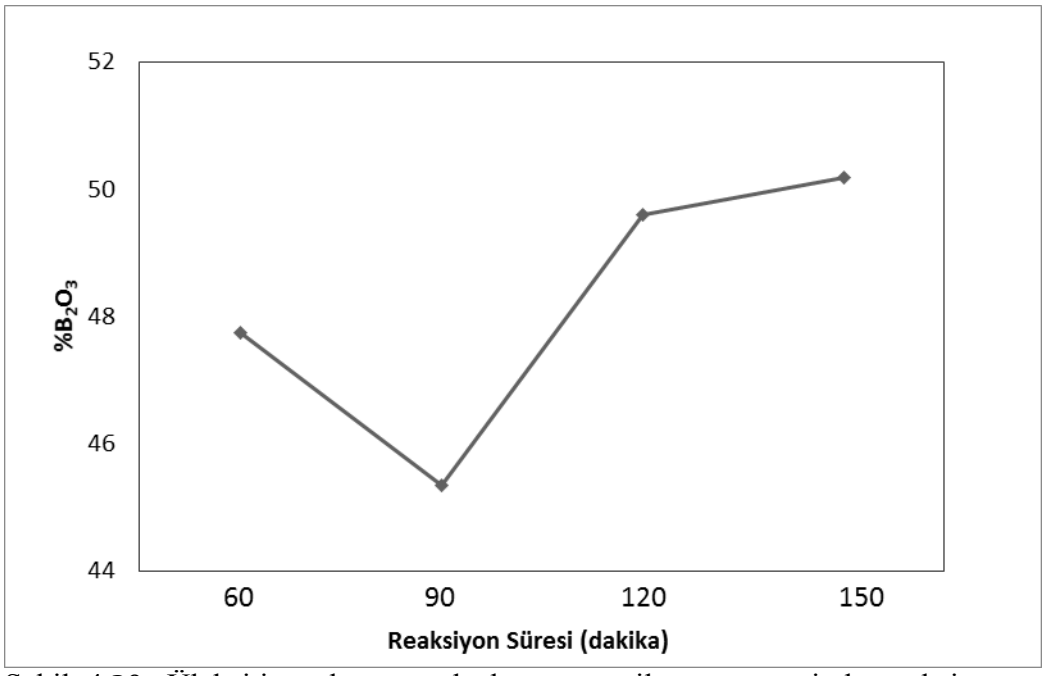
Parametreler	**Seviyeler**	**Y_m**
A: Reaksiyon Sıcaklığı (^oC)	1	48,57
	2	50,95
	3	45,92
	4	47,42
B:Tane Boyutu (μm)	1	38,89
	2	41,27
	3	50,25
	4	62,43
C: Süre (dak)	1	47,74
	2	45,35
	3	49,59
	4	50,18
D: Katı/Sıvı Oranı (g/mL)	1	48,24
	2	54,64
	3	46,53
	4	43,44



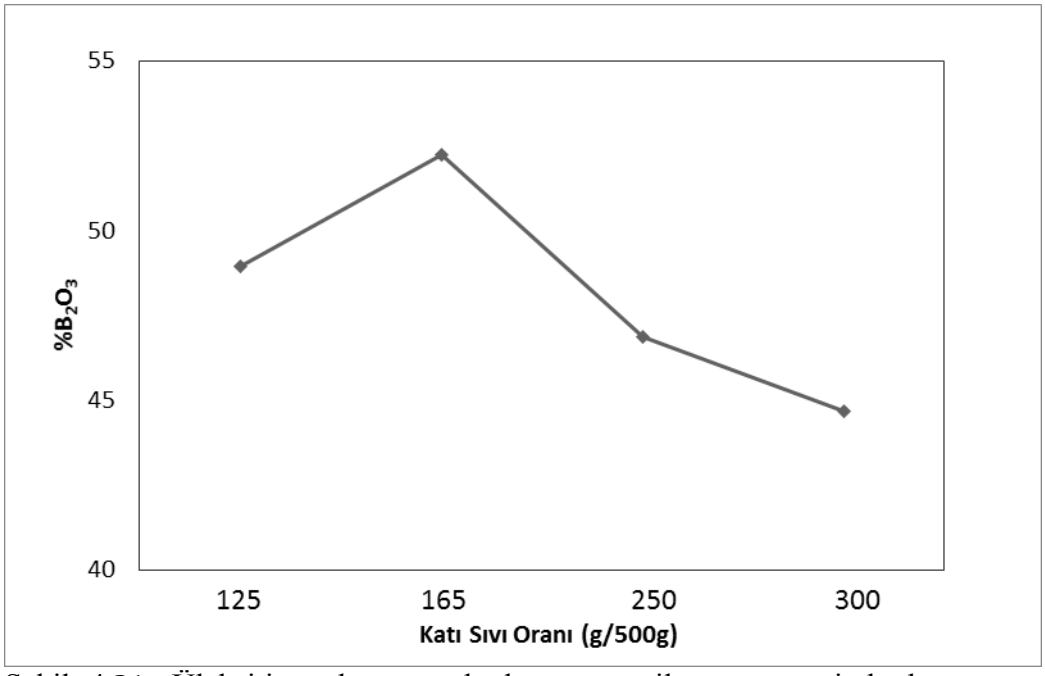
Şekil 4.18. Üleksitin sulu ortamda baca gazı ile çözünmesinde reaksiyon sıcaklığının B_2O_3'ün çözünürlüğüne etkisi



Şekil 4.19. Üleksitin sulu ortamda baca gazı ile çözünmesinde tane boyutunun B_2O_3'ün çözünürlüğüne etkisi



Şekil 4.20. Üleksitin sulu ortamda baca gazı ile çözünmesinde reaksiyon süresinin B_2O_3'ün çözünürlüğüne etkisi



Şekil 4.21. Üleksitin sulu ortamda baca gazı ile çözünmesinde katı-sıvı oranının B_2O_3'ün çözünürlüğüne etkisi

Varyans analizine göre Çizelge 4.10. daki F değerleri çözeltiye geçen B_2O_3 için her bir parametrenin etkinliğini göstermektedir. Buna göre bu denemelerde en etkin parametre tane boyutudur.

Çizelge 4.10. Sulu ortamda baca gazı ile üleksitin B_2O_3 çözünürlüğünün optimizasyonu için varyans analizi

Parametre	**Kareler Toplamı (SS_i)**	**Serbestlik Derecesi (SD_i)**	**Kareler Ortalaması (MS_i)**	**F**
(A)Sıcaklık	53,99	3	18	0,18
(B)Tane B	1365,23	3	455,08	4,59
(C) Süre	56,81	3	18,94	0,19
(D)K/S Or	267,35	3	89,12	0,9
Hata	297,39	19	99,13	
Toplam	2040,76	31		

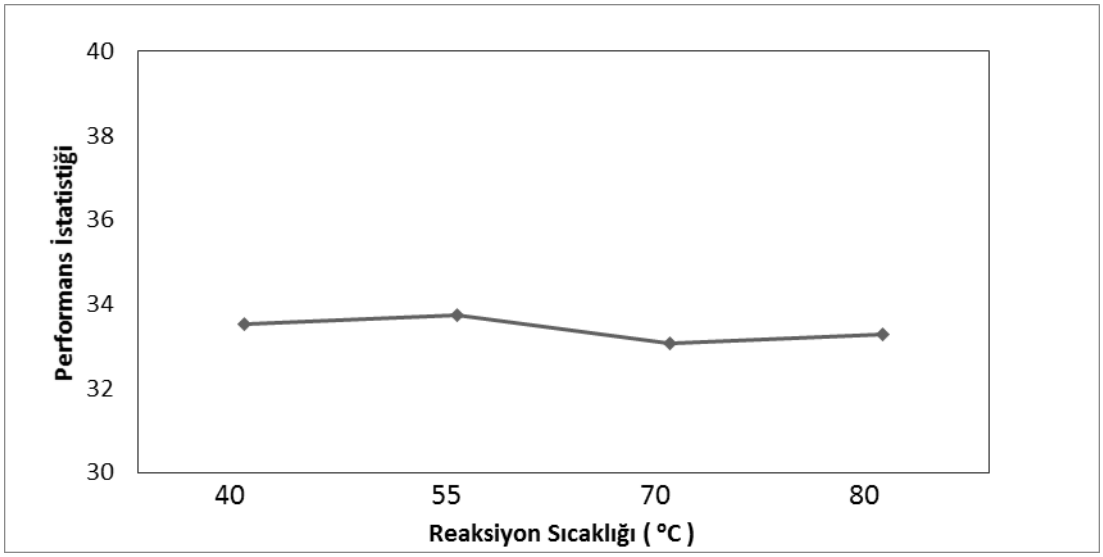
Ek-1 ve Ek-2 deki tablo değerleri kullanarak, $F_{(3,19),0,99}$=5,01 / $F_{(3,19),0,95}$=3,13 olduğu görülür. Çizelge 4.10 da B parametresindeki F değeri Ek-1 ve Ek-2 de bulunan %1'lik F değerinden büyük olduğundan bu parametre etkin, F değeri Ek-1 ve Ek-2 de bulunan %5'lik F değerinden küçük olduğun bu parametre etkin değildir. A. C ve D parametrelerindeki F değerlerinden küçük olduğu için de bu parametreler etkin değildir.

4.3.2. Parametrelerin performans istatiği üzerine etkileri

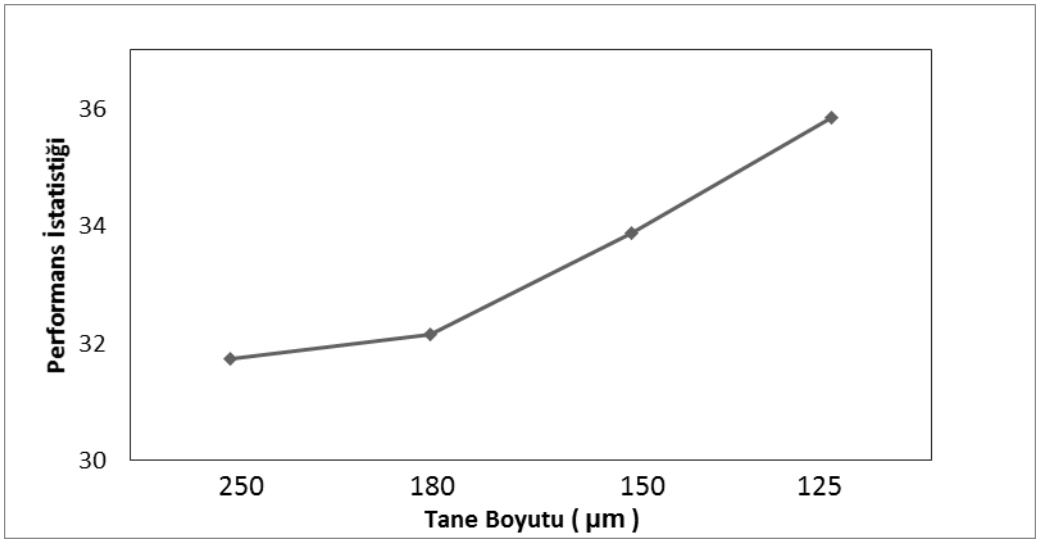
Çizelge 4.11. Sulu ortamda üleksitin baca gazı ile çözünmesine ait performans istatistiği değerleri

Parametreler	**Seviyeler**	**Y_m**
A: Reaksiyon Sıcaklığı (^oC)	1	33,52
	2	33,72
	3	33,05
	4	33,27
B:Tane Boyutu (µm)	1	31,72
	2	32,15
	3	33,87
	4	35,83
C: Süre (dak)	1	33,20
	2	33,06
	3	33,62
	4	33,70

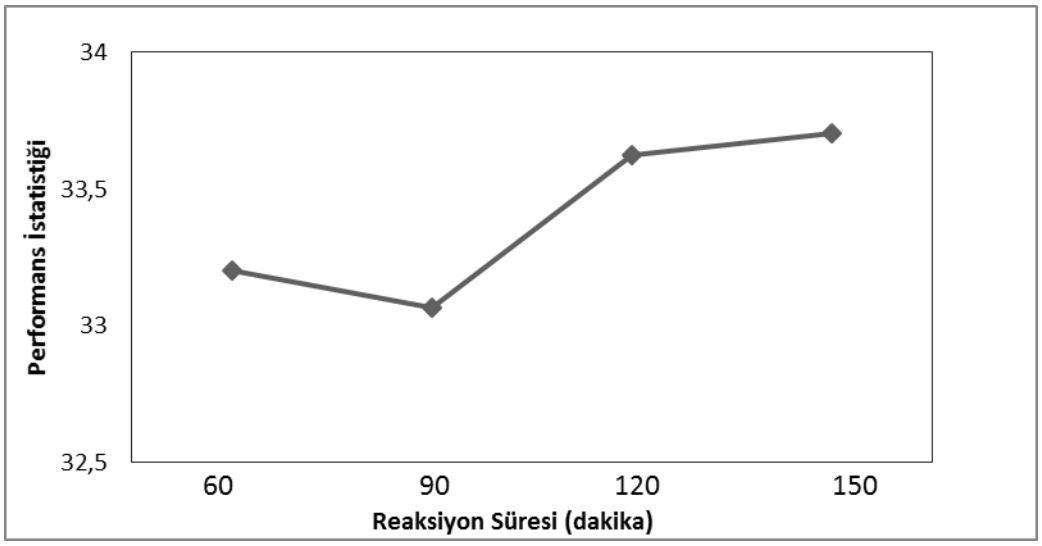
Parametreler	Seviyeler	Y_m
D: Katı/Sıvı Oranı (g/mL)	1	33,50
	2	34,51
	3	33,14
	4	32,42



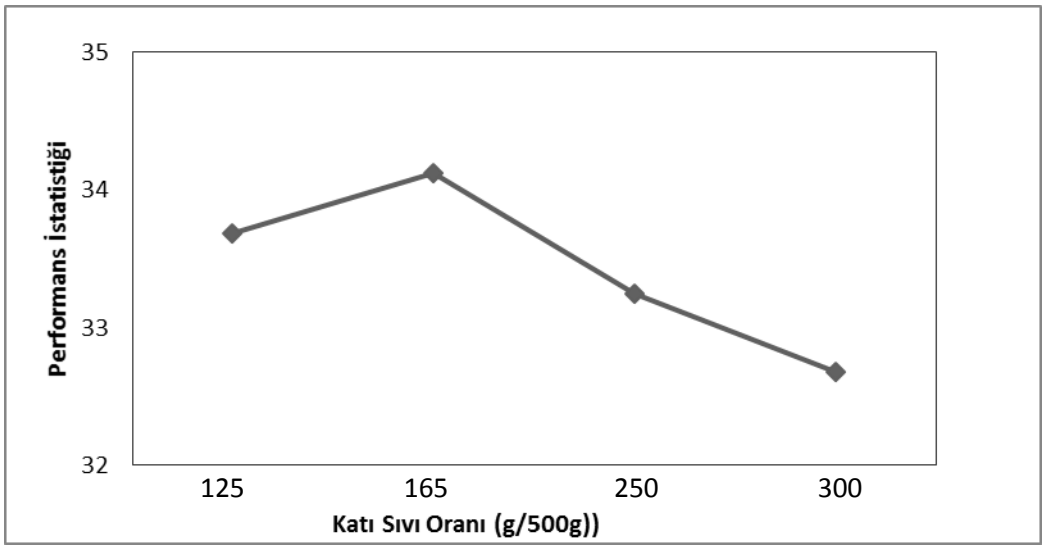
Şekil 4.22. Sulu ortamda üleksitin baca gazı ile çözünmesinde reaksiyon sıcaklığının performans istatiği üzerine etkisi



Şekil 4.23. Sulu ortamda üleksitin baca gazı ile çözünmesinde tane boyutunun performans istatiği üzerine etkisi



Şekil 4.24. Sulu ortamda üleksitin baca gazı ile çözünmesinde reaksiyon süresinin performans istatiği üzerine etkisi



Şekil 4.25. Sulu ortamda üleksitin baca gazı ile çözünmesinde katı/sıvı oranının performans istatiği üzerine etkisi

Şekil 4.22 - Şekil 4.25. de gösterilen ve Çizelge 4.11. sonuçlarına göre seçilen optimum şartlar; sıcaklık için 55°C, tane boyutu için -125 µm, süre için 150 dak ve katı/sıvı oranı için 165 g üleksit/ 500 g olarak belirlenmiştir.

4.3.3. Gözlemlenen ve tahmin edilen çözünen B_2O_3 miktarları

Marjinal ortalama ve performans istatistik değerlerini maximum yapan parametre seviyeleri A2, B4, C4 ve D2 olduğu görülmektedir. (1.4) numaralı eşitlik kullanılarak elde edilen değer bir nokta tahmin değeridir.

Çalışmanın güven aralığını ve elde edilen modelin yeterli olup olmadığını belirlemek için doğrulama deneyi yapılmıştır. Optimum şartlarda ve farklı parametre seviyelerinde yapılan çalışmalar ve deney sonuçları Çizelge 4.12'de verilmektedir. Buna göre güven aralığı için S_e (tahmin hatası için güven aralığı) değeri 23,61 olarak hesaplanmıştır. Optimum şartlar altında tahmin edilen çözeltiye geçen B_2O_3 miktarı %73,55 ve deneysel olarak bulunan değerde çözeltiye geçen 2 denemeye ait ortalama B_2O_3 %71,1 dir.

Çizelge 4.12. Sulu ortamda üleksitin baca gazı ile çözünmesine ait gözlemlenen ve tahmin edilen %B_2O_3 miktarı

Parametreler		**Değer**	**Seviye**
A	Sıcaklık (^oC)	55	2
B	Tane Boyutu (mm)	-125	4
C	Süre (dk)	150	4
D	Katı/sıvı oranı (g/500 g)	165	2
Gözlemlenen değer (2 deneye ait ortalama) (%)B_2O_3		71,1	
Tahmin edilen değer (%)B_2O_3		73,55	
Güven aralığı		73,55±23,61	

Elde edilen sonuçlara göre tahmin edilen değerin deneysel değerle uyumlu olduğu görülmektedir. Doğrulama deneyi sonuçları ile modelden hesaplanan değerlerin uyumlu olması ve doğrulama deney sonuçlarının güven aralığının sınırları içerisinde bulunması, parametre seçiminin doğru olduğunu göstermekle birlikte parametrelerin iç etkileşimlerinin ihmal edilebileceği sonucunu çıkarmaktadır. Böylece bu model (additive model) bu prosesin çalışılan parametrelere bağlılığını tanımlamak için yeterli olduğunu kanıtlamaktadır.

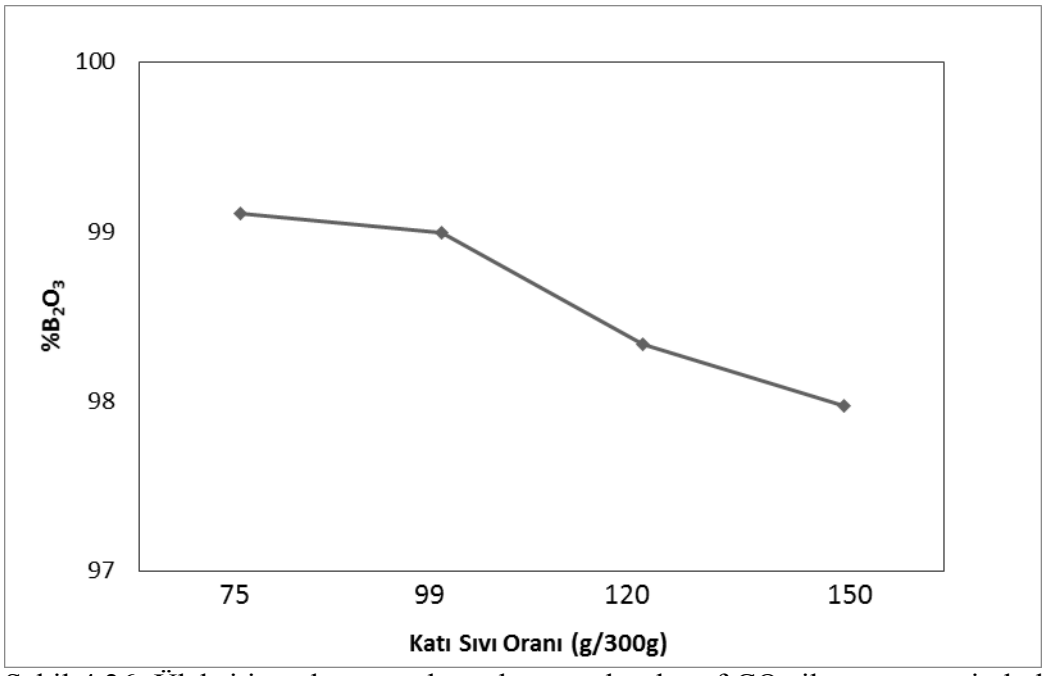
4.4. Sulu Ortamda Basınç Altında Üleksitin CO_2 Gazı İle Çözündürülmesine Ait Deney Tasarım Sonuçları

4.4.1. Çözünmeye ait marijinal ortalama değerler

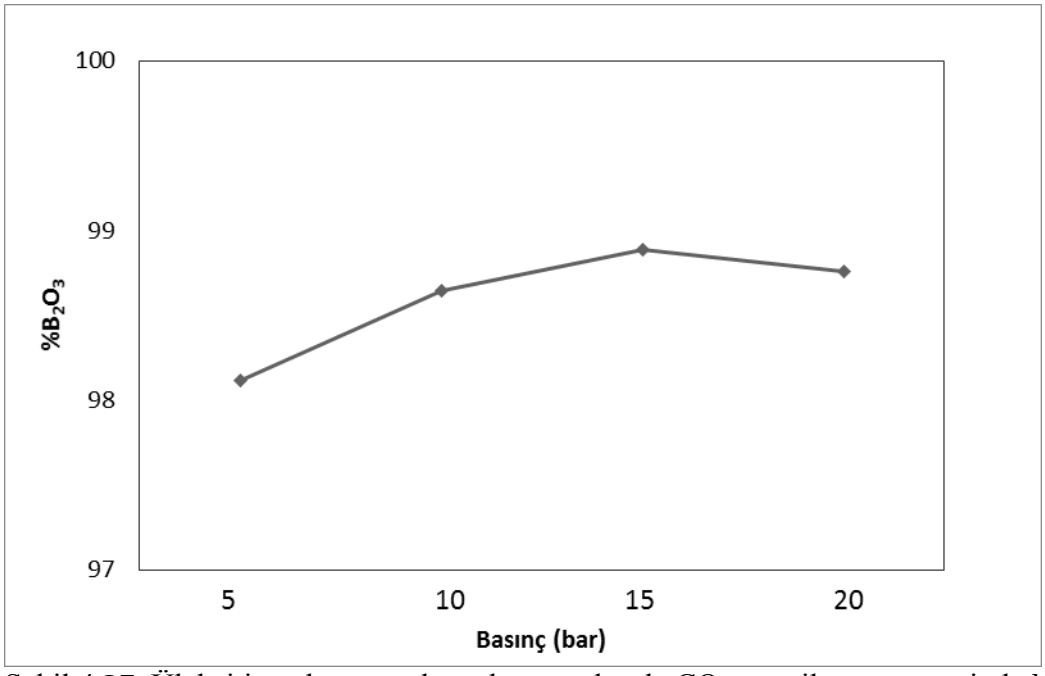
Çizelge 3.7. de çözeltiye geçen B_2O_3 miktarına göre (2.1) eşitliği ile hesaplanan, parametrelerin marjinal ortalama değerleri (Y_m), Çizelge 4.13'de verilmektedir. En iyi en yüksek marjinal ortalama değerine göre her bir parametrenin etkisi Şekil 4.26. ile Şekil 4.30. arasındaki şekillerde verilmektedir. Bu grafiklere göre optimum şartlar; katı/sıvı oranı için 75 g üleksit / 300 g su, basınç için 15 bar, sıcaklık için 80°C, süre için 60 dk ve tane boyutu için -150 µm dir.

Çizelge 4.13. Üleksitin sulu ortamda ve basınç altında CO_2 gazı ile çözünmesinde çözeltiye geçen B_2O_3 için marjinal ortalama değerler

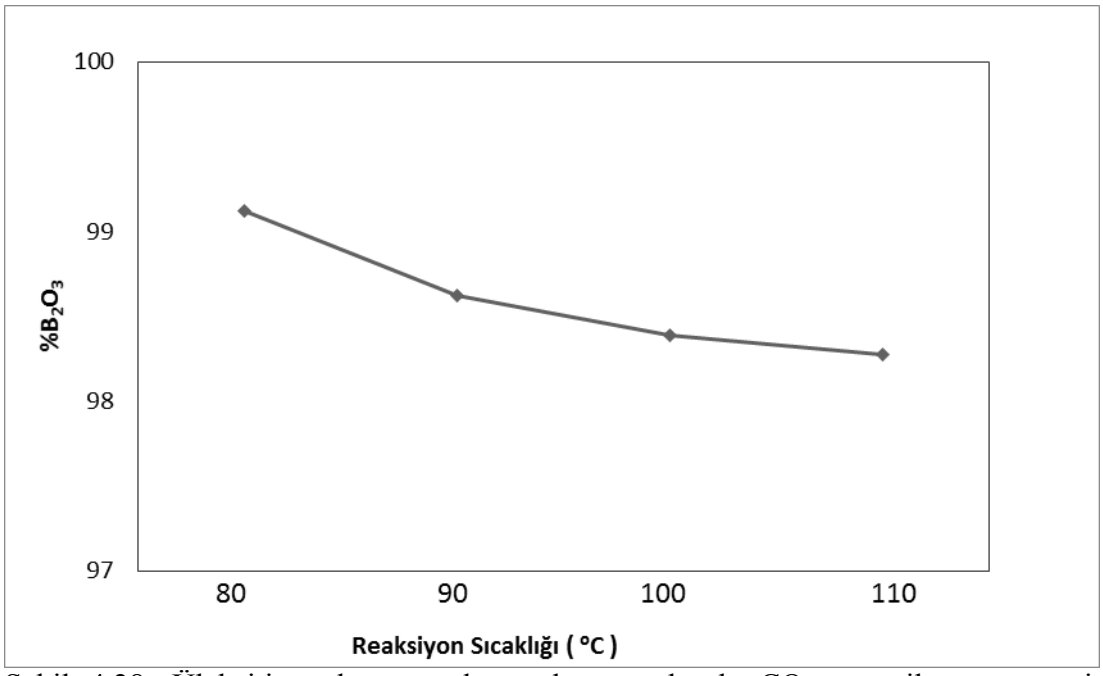
Parametreler	**Seviyeler**	**Y_m**
A: Katı/Sıvı Oranı, g/300 g	1	99,11
	2	98,99
	3	98,34
	4	97,98
B: Basınç, bar	1	98,12
	2	98,65
	3	98,89
	4	98,76
C: Sıcaklık, °C	1	99,12
	2	98,63
	3	98,39
	4	98,28
D: Süre, dak	1	98,53
	2	98,16
	3	98,94
	4	98,78
E: Tane Boyutu, µm	1	98,91
	2	98,79
	3	97,90
	4	98,82



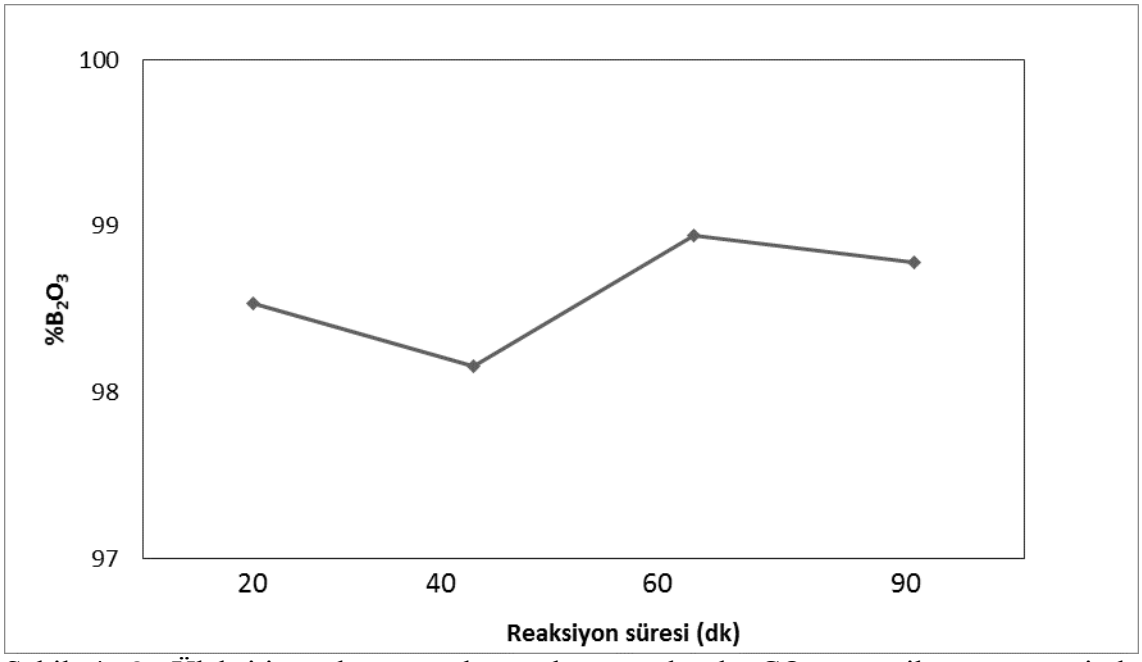
Şekil 4.26. Üleksitin sulu ortamda ve basınç altında saf CO_2 ile çözünmesinde katı/sıvı oranının B_2O_3'ün çözünürlüğüne etkisi



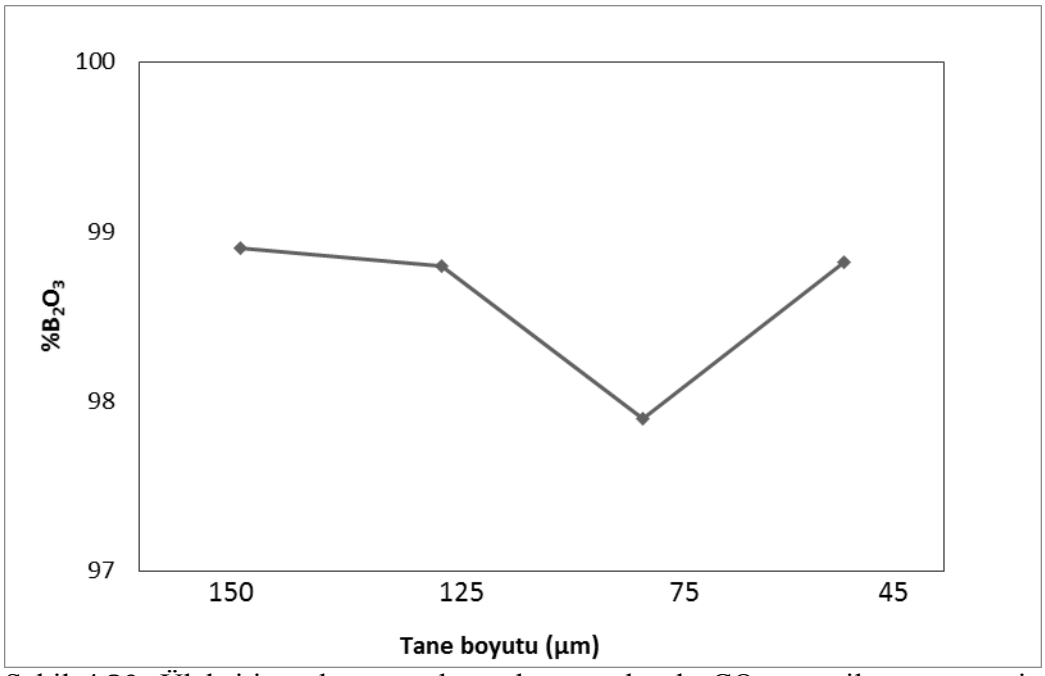
Şekil 4.27. Üleksitin sulu ortamda ve basınç altında CO_2 gazı ile çözünmesinde basıncın B_2O_3'ün çözünürlüğüne etkisi



Şekil 4.28. Üleksitin sulu ortamda ve basınç altında CO_2 gazı ile çözünmesinde reaksiyon sıcaklığının B_2O_3'ün çözünürlüğüne etkisi



Şekil 4.29. Üleksitin sulu ortamda ve basınç altında CO_2 gazı ile çözünmesinde reaksiyon süresinin B_2O_3'ün çözünürlüğüne etkisi



Şekil 4.30. Üleksitin sulu ortamda ve basınç altında CO_2 gazı ile çözünmesinde tane boyutunun B_2O_3'ün çözünürlüğüne etkisi

Varyans analizine göre Çizelge 4.14. deki F değerleri çözeltiye geçen B_2O_3 için her bir parametrenin etkinliğini göstermektedir. Buna göre bu denemelerde en etkin parametre sıcaklık ve katı/sıvı oranıdır.

Çizelge 4.14. Sulu ortamda ve basınç altında CO_2 gazı ile üleksitin B_2O_3 çözünürlüğünün optimizasyonu için varyans analizi

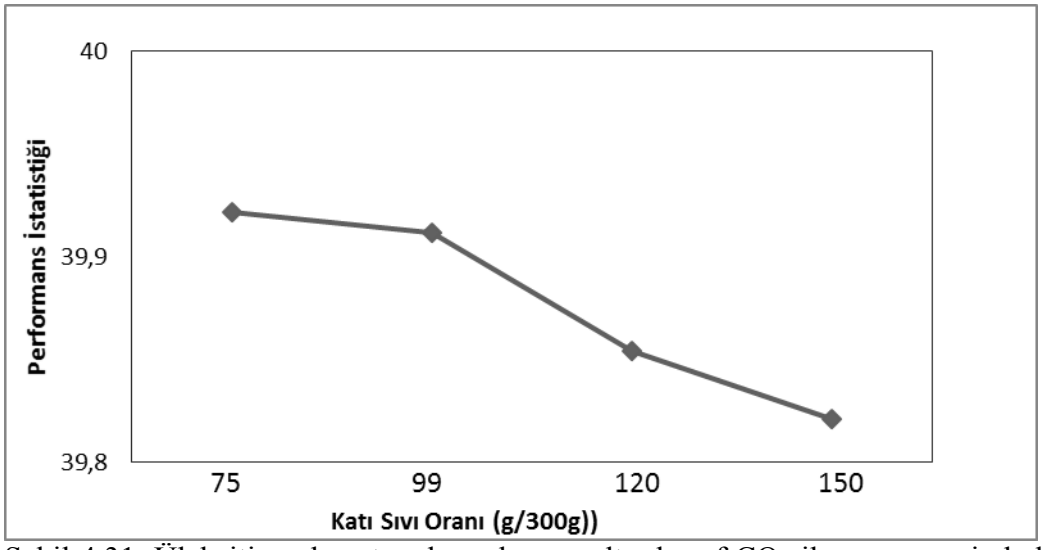
Parametre	**Kareler Toplamı (SS_i)**	**Serbestlik Derecesi (SD_i)**	**Kareler Ortalaması (MS_i)**	**F**
(A)K/S Oranı	3,4847	3	1,16157	1,30
(B) Basınç	1,39129	3	0,46376	0,699
(C) Sıcaklık	1,66583	3	0,55528	0,648
(D) Süre	1,40814	3	0,46938	0,695
Hata	2,6853	19	0,8951	
Toplam	10,6353	31		

Ek-1 ve Ek-2 deki tablo değerleri kullanarak, $F(3,19)_{0,95}$=3,13 / $F(3,19)_{0,99}$=5,01 olduğu görülür. Çizelge 4.14'deki F değerleri Ek-1 ve Ek-2 de bulunan F değerlerinden küçük olduğundan tüm parametreler etkisizdir. Bunun nedeni elde edilen tüm sonuçların birbirine çok yakın olmasıdır.

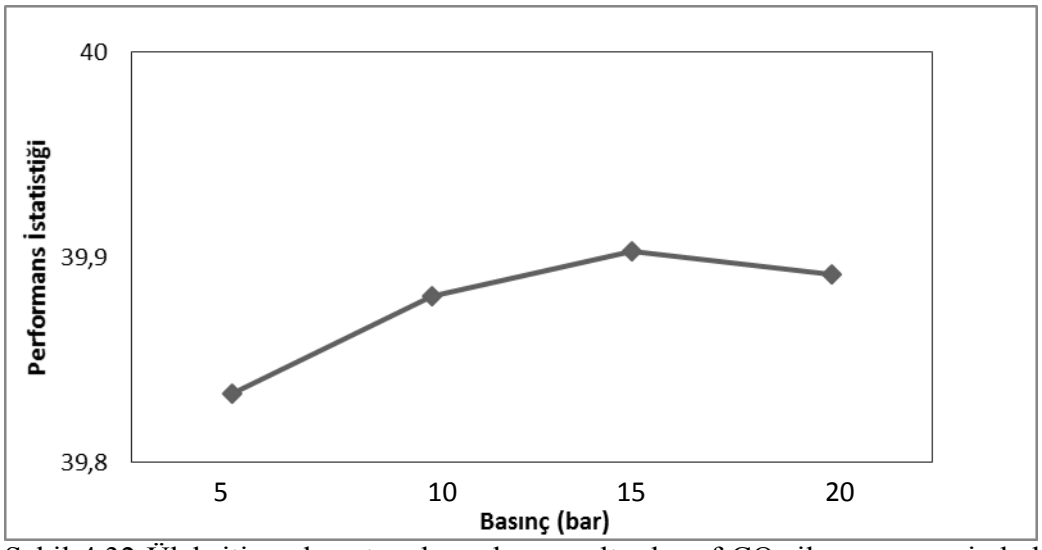
4.4.2. Parametrelerin performans istatiği üzerine etkileri

Çizelge 4.15. Sulu ortamda ve basınç altında üleksitin saf CO_2 gazı ile çözünmesine ait performans istatistiği değerleri

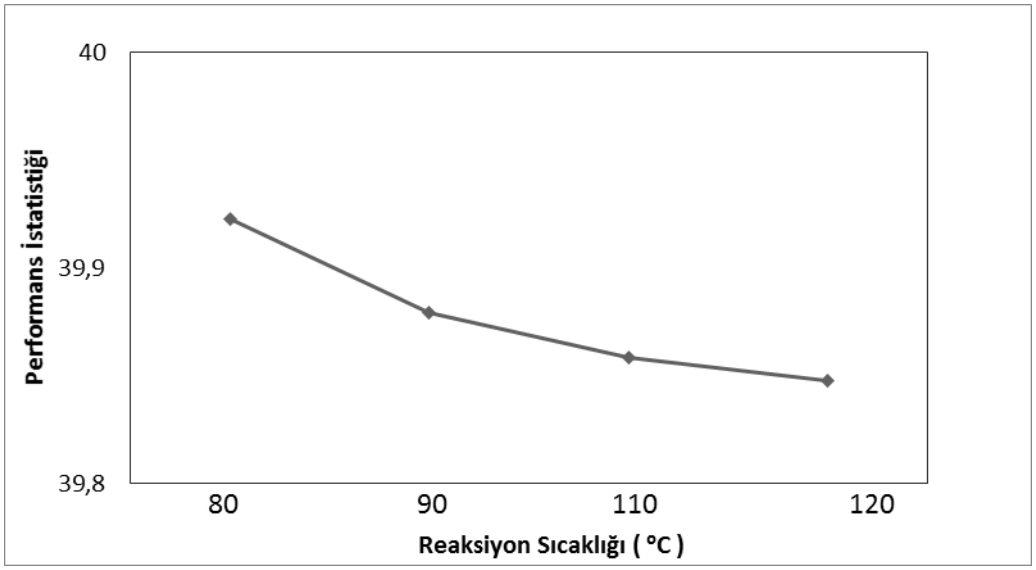
Parametreler	Seviyeler	Y_m
A: Katı/Sıvı Oranı, g/300 g	1	39,92
	2	39,91
	3	39,85
	4	39,82
B: Basınç, bar	1	39,83
	2	39,88
	3	39,90
	4	39,89
C: Sıcaklık, °C	1	39,92
	2	39,88
	3	39,86
	4	39,85
D: Süre, dak	1	39,87
	2	39,83
	3	39,91
	4	39,89
E: Tane Boyutu, µm	1	39,90
	2	39,89
	3	39,81
	4	39,89



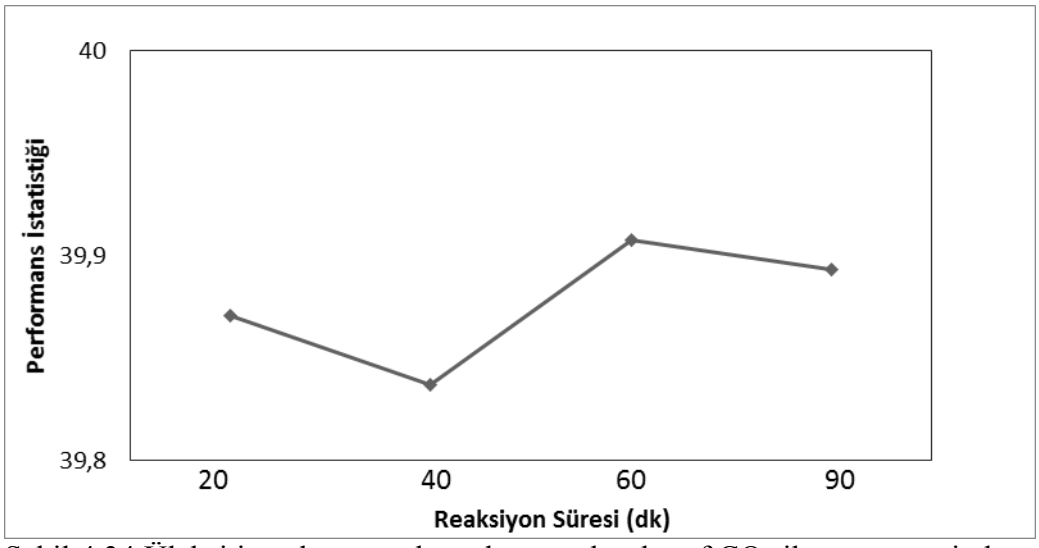
Şekil 4.31. Üleksitin sulu ortamda ve basınç altında saf CO_2 ile çözünmesinde katı/sıvı oranının performans istatiği üzerine etkisi



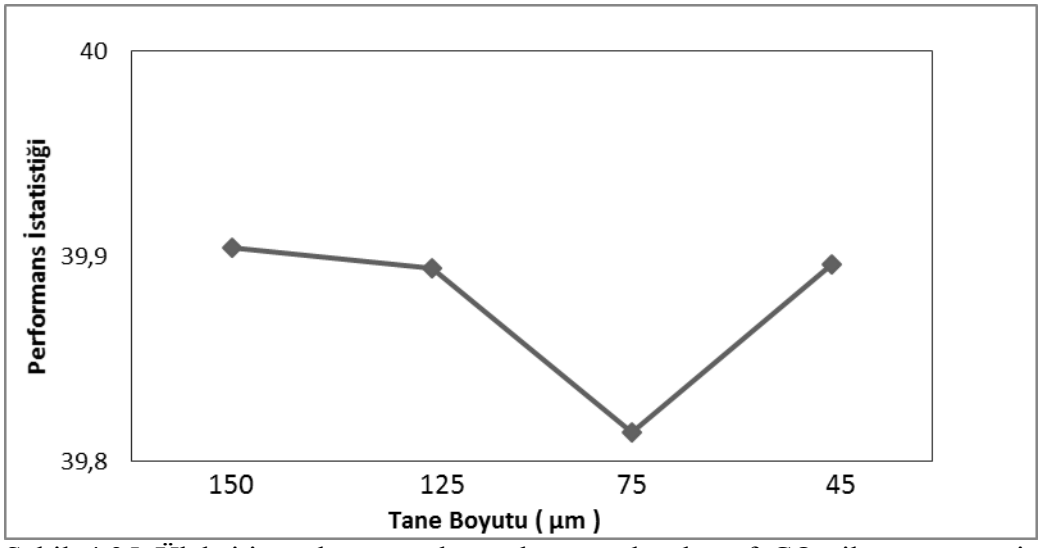
Şekil 4.32 Üleksitin sulu ortamda ve basınç altında saf CO_2 ile çözünmesinde basıncın performans istatiği üzerine etkisi



Şekil 4.33 Üleksitin sulu ortamda ve basınç altında saf CO_2 ile çözünmesinde reaksiyon sıcaklığının performans istatiği üzerine etkisi



Şekil 4.34 Üleksitin sulu ortamda ve basınç altında saf CO_2 ile çözünmesinde reaksiyon süresinin performans istatiği üzerine etkisi



Şekil 4.35 Üleksitin sulu ortamda ve basınç altında saf CO_2 ile çözünmesinde tane boyutunun performans istatiği üzerine etkisi

Bu denemeler Şekil 4.31 - Şekil 4.35. de gösterilen ve Çizelge 4.15. sonuçlarına göre seçilen optimum şartlar; katı/sıvı oranı için 75 g üleksit/ 500 g su, basınç için 15 bar, sıcaklık için 80°C, süre için 60 dk ve tane boyutu için -150 µm olarak belirlenmiştir.

4.4.3. Gözlemlenen ve tahmin edilen çözünen B_2O_3 miktarları

Marjinal ortalama ve performans istatistik değerlerini maximum yapan parametre seviyeleri A1, B3, C1, D3 ve E1 olduğu görülmektedir. (1.4) numaralı eşitlik kullanılarak elde edilen değer bir nokta tahmin değeridir.

Çalışmanın güven aralığını ve elde edilen modelin yeterli olup olmadığını belirlemek için doğrulama deneyi yapılmıştır. Optimum şartlarda ve farklı parametre seviyelerinde yapılan çalışmalar ve deney sonuçları Çizelge 4.16'da verilmektedir. Buna göre güven aralığı için S_e (tahmin hatası için güven aralığı) değeri 3,18 olarak hesaplanmıştır. Optimum şartlar altında tahmin edilen çözeltiye geçen B_2O_3 miktarı %100 ve deneysel olarak bulunan değerde çözeltiye geçen 2 denemeye ait ortalama B_2O_3 %97,45 dir.

Çizelge 4.16. Sulu ortamda ve basınç altında üleksitin saf CO_2 gazı ile çözünmesine ait gözlemlenen ve tahmin edilen %B_2O_3 miktarı

Parametreler		**Değer**	**Seviye**
A	Katı/sıvı oranı (g/500 g)	75	1
B	Basınç, bar	15	3
C	Sıcaklık (^oC)	80	1
D	Süre, (dak)	60	3
E	Tane Boyutu (μm)	-150	1
Gözlemlenen değer (2 deneye ait ortalama) (%)B_2O_3		97,45	
Tahmin edilen değer (%)B_2O_3		100	
Güven aralığı		100±3,18	

Elde edilen sonuçlara göre tahmin edilen değerin deneysel değerle uyumlu olduğu görülmektedir. Doğrulama deneyi sonuçları ile modelden hesaplanan değerlerin uyumlu olması ve doğrulama deney sonuçlarının güven aralığının sınırları içerisinde bulunması, parametre seçiminin doğru olduğunu göstermekle birlikte parametrelerin iç etkileşimlerinin ihmal edilebileceği sonucunu çıkarmaktadır. Böylece bu model (additive model) bu prosesin çalışılan parametrelere bağlılığını tanımlamak için yeterli olduğunu kanıtlamaktadır.

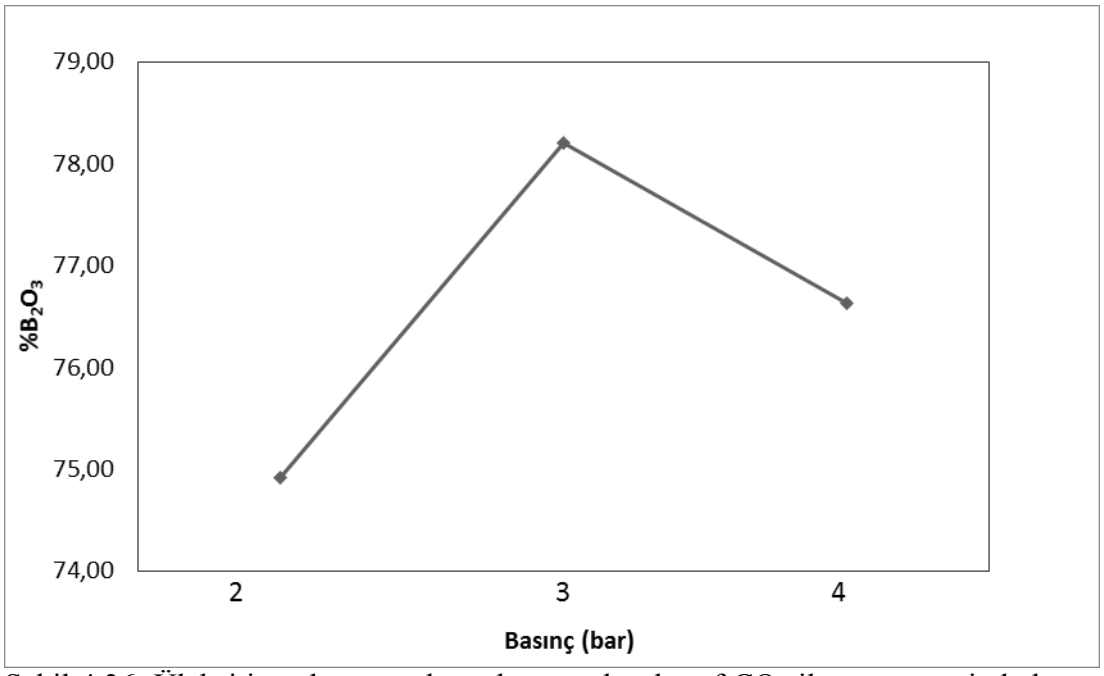
4.5. Sulu Ortamda Basınç Altında Üleksitin CO_2 Gazı İle Çözündürülmesine (2.Deney Optimizasyon Çalışması)

4.5.1. Çözünmeye ait marijinal ortalama değerler

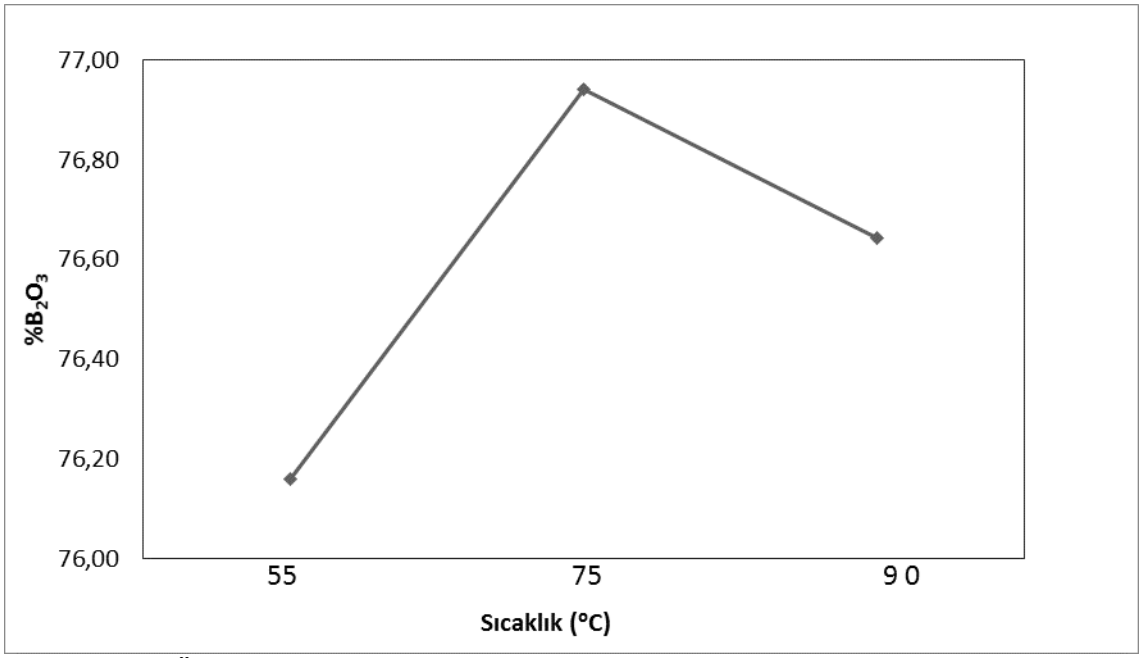
Çizelge 3.9. da çözeltiye geçen B_2O_3 miktarına göre (2.1) eşitliği ile hesaplanan, parametrelerin marjinal ortalama değerleri (Y_m), Çizelge 4.17'de verilmektedir. En iyi en yüksek marjinal ortalama değerine göre her bir parametrenin etkisi Şekil 4.36 - 4.38. de verilmektedir. Bu grafiklere göre optimum şartlar; basınç için 3 bar, sıcaklık için 75°C ve reaksiyon süresi için 15 dakikadır. Denemelerde katı/sıvı oranı 150 g üleksit/300g su, tane boyutu ise -45 μm olarak alınmıştır.

Çizelge 4.17. Üleksitin sulu ortamda ve basınç altında CO_2 gazı ile çözünmesinde çözeltiye geçen B_2O_3 için marjinal ortalama değerler (2.optimizasyon çalışması)

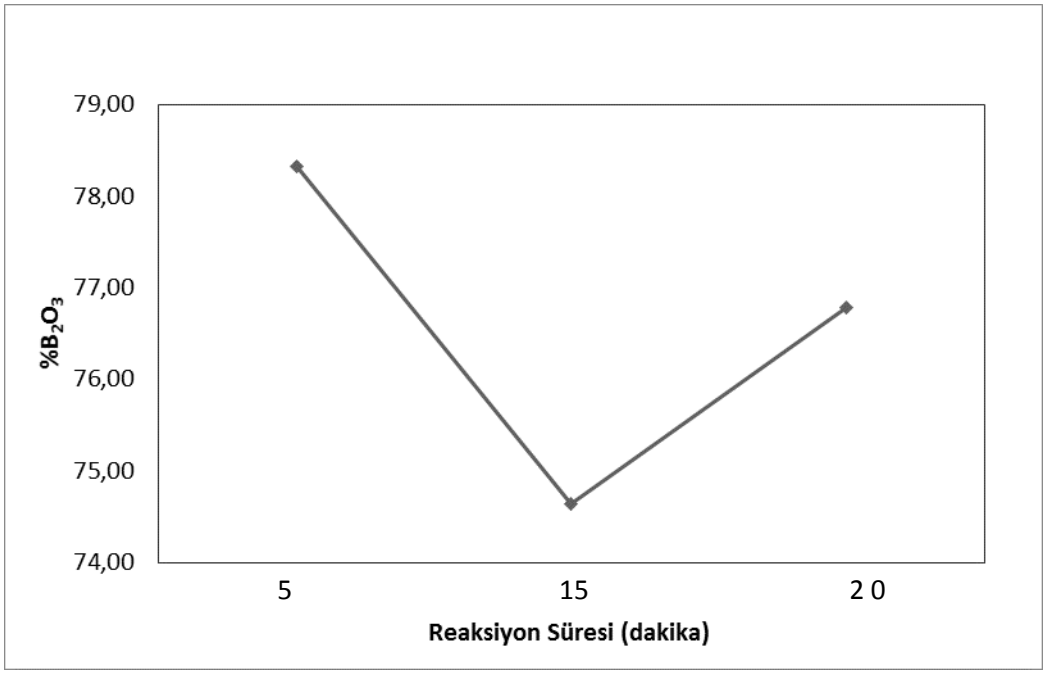
Parametreler	**Seviyeler**	**Y_m**
A: Basınç, bar	1	74,91
	2	78,21
	3	76,63
B: Sıcaklık, °C	1	76,16
	2	76,94
	3	76,64
C: Süre, dak	1	78,32
	2	74,65
	3	76,78



Şekil 4.36. Üleksitin sulu ortamda ve basınç altında saf CO_2 ile çözünmesinde basıncın B_2O_3'ün çözünürlüğüne etkisi (2. Optimizasyon çalışması)



Şekil 4.37. Üleksitin sulu ortamda ve basınç altında CO_2 gazı ile çözünmesinde reaksiyon sıcaklığının B_2O_3'ün çözünürlüğüne etkisi(2. Optimizasyon çalışması)



Şekil 4.38. Üleksitin sulu ortamda ve basınç altında CO_2 gazı ile çözünmesinde reaksiyon süresinin B_2O_3'ün çözünürlüğüne etkisi (2. Optimizasyon çalışması)

Varyans analizine göre Çizelge 4.18. deki F değerleri çözeltiye geçen B_2O_3 için her bir parametrenin etkinliğini göstermektedir.

Çizelge 4.18. Sulu ortamda ve basınç altında CO_2 gazı ile üleksitin B_2O_3 çözünürlüğünün optimizasyonu için varyans analizi (2.optimizasyon çalışması)

Parametre	**Kareler Toplamı (SS_i)**	**Serbestlik Derecesi (SD_i)**	**Kareler Ortalaması (MS_i)**	**F**
(A) Basınç, bar	16,344	2	8,172	3,77
(B) Sıcaklık, ^{0}C	0,937	2	0,469	0,22
(C) Süre, dak	20,49	2	10,245	4,73
Hata	4,335	11	2,167	
Toplam	42,106	17		

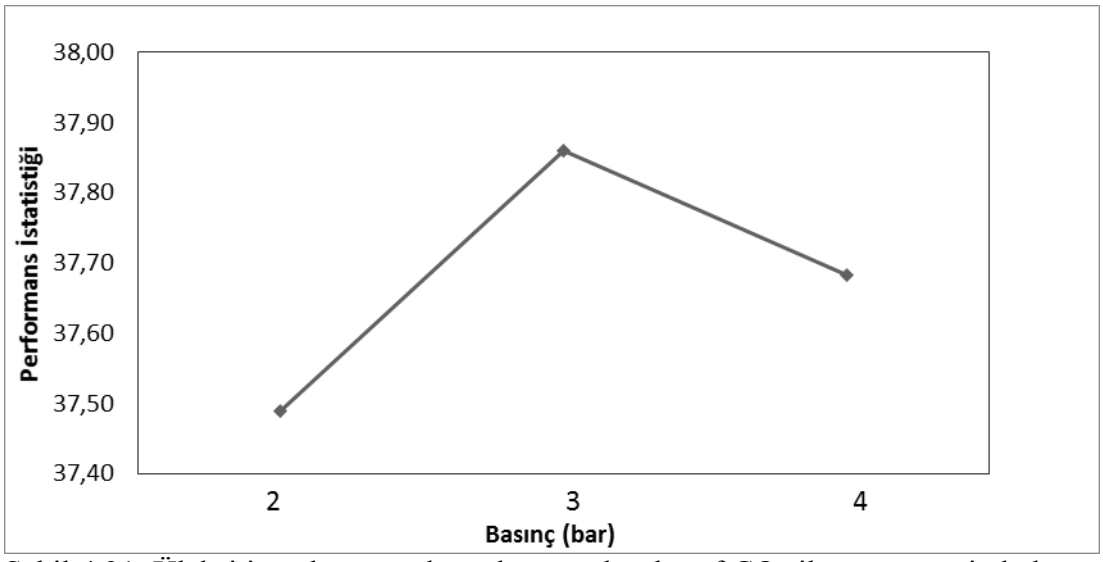
Ek-1 ve Ek-2 deki tablo değerleri kullanarak, $F(2,11)_{0,95}$=3,98 ve $F(2,11)_{0,99}$=7,21 olduğu görülür. Çizelge 4.18 de C parametresi, F değeri Ek-1 ve Ek-2 de bulunan %1 güven aralığında F değerinden küçük olduğundan etkin değil, fakat %5 güven aralığında F değerinden büyük olduğundan etkindir. A ve B parametreleri için bulunan F değerleri ise Ek-1 ve Ek-2 deki F değerlerinden küçük olduğu için bu parametreler etkin değildir.

4.5.2. Parametrelerin performans istatiği üzerine etkileri

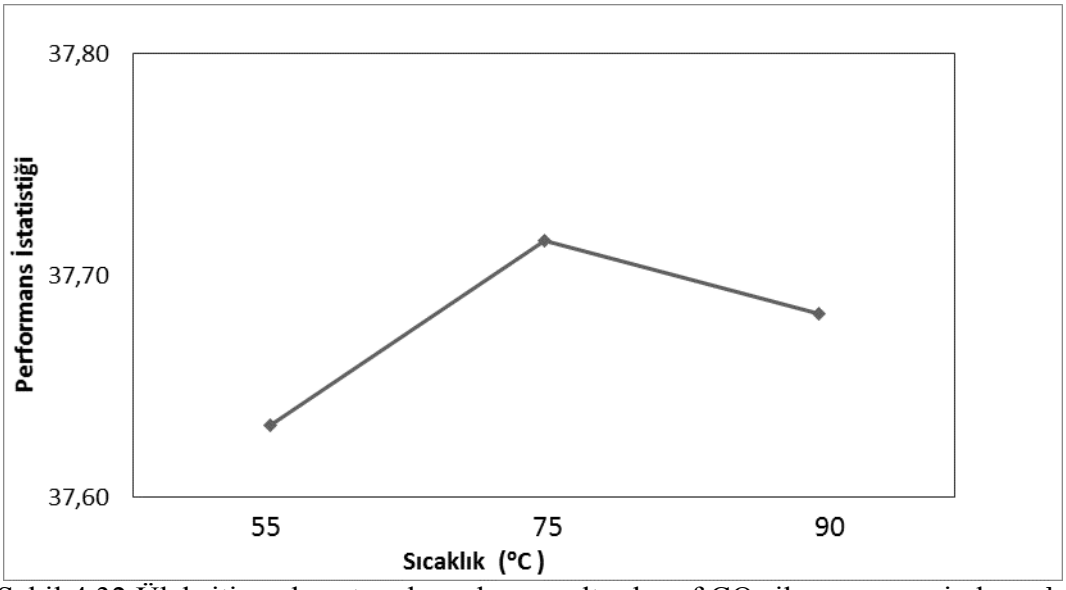
Çizelge 4.19.'da sulu ortamda basınç altında üleksitin saf CO_2 gazı ile çözündürülmesine ait performans istatistiği değerleri ve Şekil 4.31-4.33'de de tekabül eden grafikler verilmektedir.

Çizelge 4.19. Sulu ortamda ve basınç altında üleksitin saf CO_2 gazı ile çözünmesine ait performans istatistiği değerleri (2.optimizasyon çalışması)

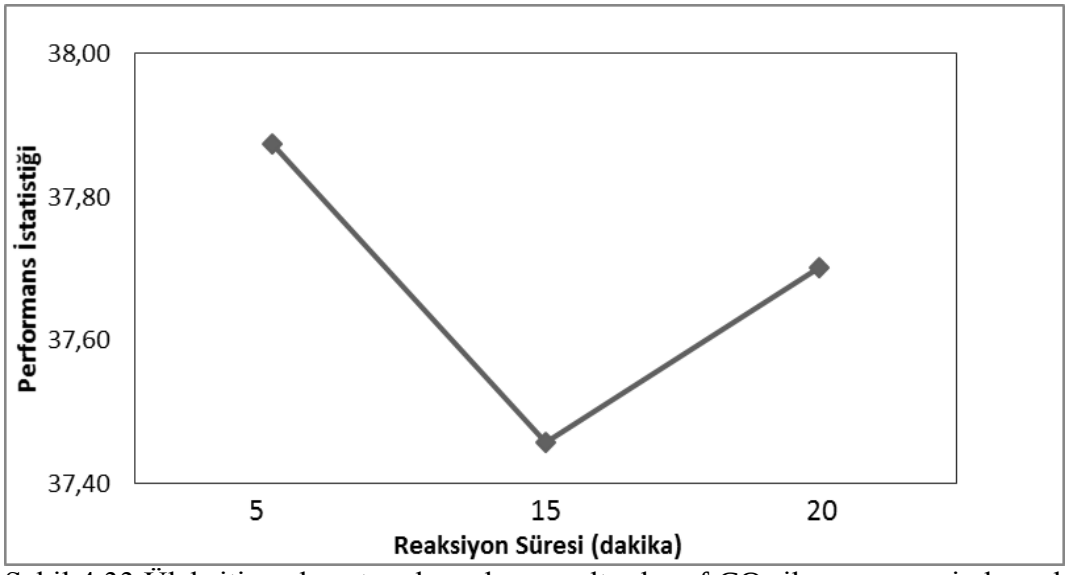
Parametreler	**Seviyeler**	**Y_m**
A: Basınç, bar	1	37,49
	2	37,86
	3	37,68
B: Sıcaklık, °C	1	37,63
	2	37,72
	3	37,68
C: Süre, dak	1	37,87
	2	37,46
	3	37,70



Şekil 4.31. Üleksitin sulu ortamda ve basınç altında saf CO_2 ile çözünmesinde basıncın performans istatiği üzerine etkisi (2.optimizasyon çalışması)



Şekil 4.32 Üleksitin sulu ortamda ve basınç altında saf CO_2 ile çözünmesinde reaksiyon sıcaklığının performans istatiği üzerine etkisi (2.optimizasyon çalışması)



Şekil 4.33 Üleksitin sulu ortamda ve basınç altında saf CO_2 ile çözünmesinde reaksiyon süresinin performans istatiği üzerine etkisi (2.optimizasyon çalışması)

Buna göre seçilen optimum şartlar; basınç için 3 bar, sıcaklık için 75°C, süre için 15 dk olarak belirlenmiştir.

4.5.3. Optimum çalışma şartlarında gözlemlenen ve tahmin edilen çözünen B_2O_3 miktarları

Marjinal ortalama ve performans istatistik değerlerini maximum yapan parametre seviyeleri A_2, B_2 ve C_1 olduğu görülmektedir.

(1.4) numaralı eşitlik kullanılarak elde edilen değer bir nokta tahmin değeridir. Çalışmanın güven aralığını ve elde edilen modelin yeterli olup olmadığını belirlemek için doğrulama deneyi yapılmıştır. Optimum şartlarda ve farklı parametre seviyelerinde yapılan çalışmalar ve deney sonuçları Çizelge 4.20'de verilmektedir. Buna göre güven aralığı için S_e (tahmin hatası için güven aralığı) değeri ±4,82 olarak hesaplanmıştır. Optimum şartlar altında tahmin edilen çözeltiye geçen B_2O_3 miktarı %80,31 ve deneysel olarak bulunan değer de çözeltiye geçen B_2O_3 %77,72 dir. Buna göre deneysel olarak bulunan çözünürlük sonucunun güven aralığı içinde bulunduğu anlaşılmaktadır.

Çizelge 4.20. Sulu ortamda ve basınç altında üleksitin saf CO_2 gazı ile çözünmesine ait gözlemlenen ve tahmin edilen %B_2O_3 miktarı (2.optimizasyon çalışması)

Parametreler		**Değer**	**Seviye**
A	Basınç (bar)	3	2
B	Sıcaklık (^oC)	75	2
C	Süre (dak)	5	1
Gözlemlenen değer (2 deneye ait ortalama) (%)B_2O_3		77,72	
Tahmin edilen değer (%)B_2O_3		80,31	
Güven aralığı		80,31±4,82	

Elde edilen sonuçlara göre tahmin edilen değerin deneysel değerle uyumlu olduğu görülmektedir. Doğrulama deneyi sonuçları ile modelden hesaplanan değerlerin uyumlu olması ve doğrulama deney sonuçlarının güven aralığının sınırları içerisinde bulunması, parametre seçiminin doğru olduğunu göstermekle birlikte parametrelerin iç etkileşimlerinin ihmal edilebileceği sonucunu çıkarmaktadır. Böylece bu model (additive model) bu prosesin çalışılan parametrelere bağlılığını tanımlamak için yeterli olduğunu kanıtlamaktadır.

Bölüm 4.3 ve 4.4. ün karşılaştırılması ikinci optimizasyonda elde edilen sonuçların düşük ve yetersiz olduğunu, birinci optimizasyonda elde edilen sonuçlara göre en uygun çalışma şartlarının katı/sıvı oranı için 150 g/300 g su, basınç için 10 atm, sıcaklık için 100^{o}C, süre için 60 dak ve tane boyutu için -45µm olduğunu göstermektedir.

Bu şartlarda %99 luk bir çözünme elde edilmiştir.Basınç 5 atm'ye,düştüğü, sıcaklığı 110 ^{o}C ye çıkarıldığı, tene boyutunun -75µm olarak alındığı ve diğer şartların değişmediği halde bu çözünme %95 e düşmektedir. Ekonomik değerlendirmede bu ikinci grup şartlar da göz önüne alınmalıdır.

4.6. Kristallendirme Çalışmaları

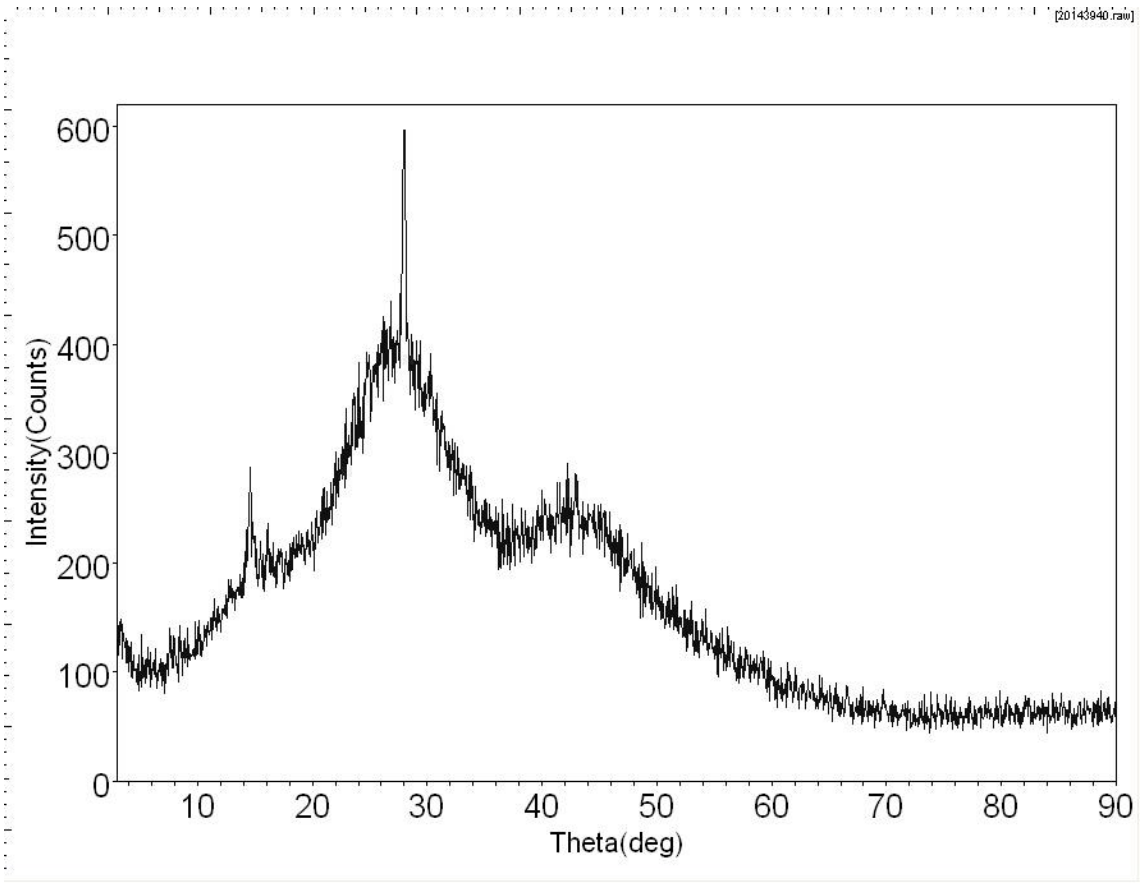
Kristallendirme çalışmalarında iki yöntem kullanılmıştır:

4.6.1. Püskürtmeli kurutucu ile yapılan çalışmalar

Bu amaçla 4.4. ve 4.5. başlıklarında basınç altında yapılan denemelerde elde edilen çözeltilerle ve Şekil 2.6. da görülen püskürtmeli kurutucu kullanılarak kristallendirme çalışmaları yapılmıştır. Püskürtmeli kurutucuda 170°C giriş ve 100°C çıkış sıcaklığında sabit bir debi ile yapılan çalışmalar sonunda 640 g çözeltiden 71 g kuru madde elde edilmiştir. Bu maddenin kimyasal analizi Çizelge 4.21. de ve XRD grafiği de Şekil 4.34. de verilmektedir. Çizelge 4.21 in incelenmesinden elde edilen katı üründe CaO safsızlığının 263 ppm, MgO safsızlığının 107 ppm, $SO4^{-2}$ safsızlığının 183 ppm ve Fe safsızlığının 0,1 ppm olduğu Şekil 4.34. deki XRD grafiği ise ürünün kristal halini kaybettiğini göstermektedir. Bu ürünün %66,63 B_2O_3 içermesi $Na_2O.5B_2O_3.10H_2O$ yapısındaki suyun yaklaşık 4 molünün ısı etkisiyle ayrıldığını ve $Na_2O.5B_2O_3.6H_2O$ bileşiminde amorf bir yapı oluştuğunu göstermektedir.

Çizelge 4.21. Sulu ortamda basınç altında yüksek sıcaklıkta kalsine edilmiş üleksitin CO_2 ile çözünmesi için varyans analizi

Bileşenler, %					**Safsızlıklar, ppm**			
SÇ B_2O_3	SÇ B_2O_3	Na_2O	Nem	KK	CaO	MgO	$S0_4^{-2}$	Fe
66,63	66,63	2,64	5,35	20,88	263	107	183	0,1



Şekil 4.34. Basınç altında üleksitin CO_2 ile çözünmesinde elde edilen çözeltinin sprey kurutucuda kurutulması ile elde edilen katının XRD grafiği

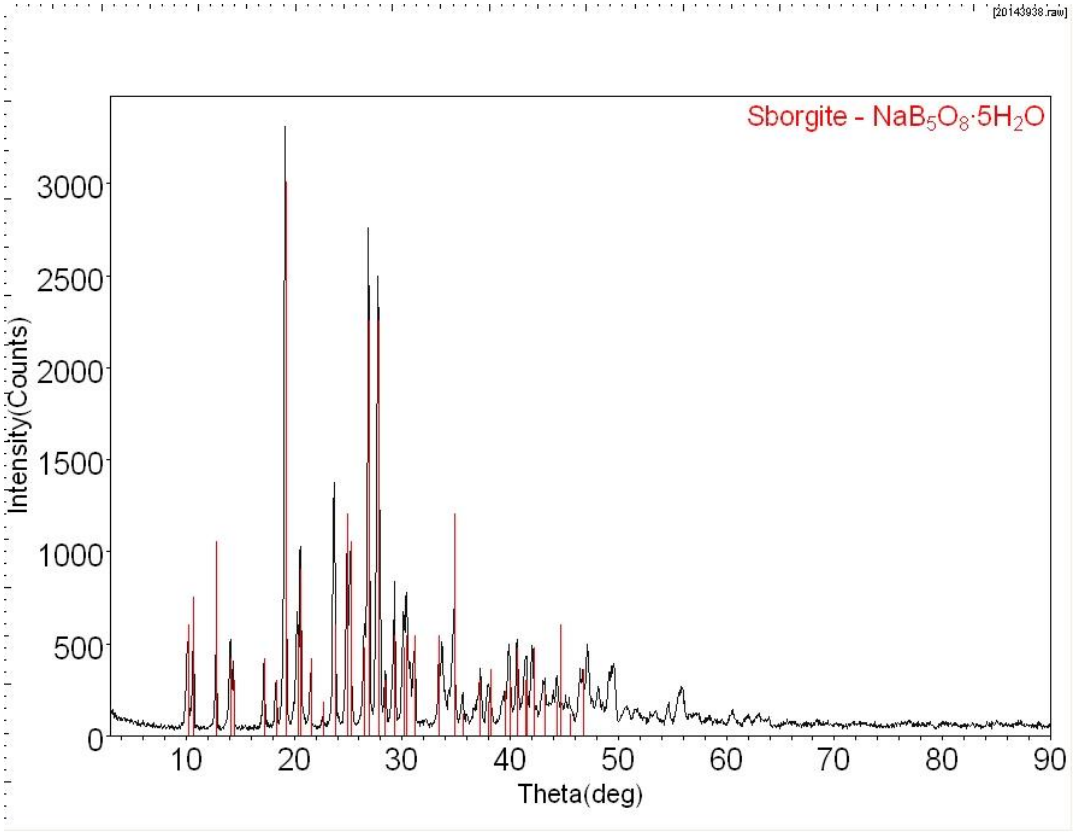
4.6.2. Buharlaştırma ile yapılan çalışmalar

Bu amaçla 4.4. ve 4.5. başlıklarında basınç altında yapılan çalışmalarda elde edilen çözeltiler kullanılarak çözeltinin yoğunluğu 1,1 g/mL olan 600 g çözelti alınmış ve yoğunluğu 1,25 g/mL ye kadar buharlaştırılmış ve daha sonra soğumaya bırakılmıştır. Oluşan kristaller süzülmüş ve kurutulmuştur.

Elde edilen kuru maddenin kimyasal analizi Çizelge 4.10.da ve XRD grafiği Şekil 4.37. de verilmektedir. Çizelge 4.22. de elde edilen kristallerde 185 ppm CaO ve 38 ppm MgO, 255 ppm $S0_4^{2-}$ ve 21 ppm Fe safsızlığı olduğunu, Şekil 4.35. de ise oluşan kristallerin tamamen sodyum pentaborat dekahidrat olduğunu göstermektedir. Burada elde edilen üründeki safsızlıklar yukarıda püskürtmeli kurutucu ile elde edilen ürüne göre daha azdır.

Çizelge 4.22. Sulu ortamda basınç altında üleksitin CO_2 ile çözünmesinde elde edilen kristallerin kimyasal analizi

Bileşenler, %					**Safsızlıklar, ppm**			
SÇ B_2O_3	SÇ B_2O_3	Na_2O	Nem	KK	CaO	MgO	SO_4^{2-}	Fe
58,19	58,19	2,64	3,4	31,14	185	38	255	21



Şekil 4.35. Basınç altında üleksit'in CO_2 ile çözünmesinde elde edilen çözeltinin buharlaştırılması ve daha sonra soğutularak kristallendirilmesinde elde edilen katının XRD grafiği

5. DEĞERLENDİRME

Bu çalışmada sodyum pentaborat elde edilmesi amaçlanmıştır. Bu maksatla değişik tane boyutundaki orijinal üleksit cevheri ve 160°C de kalsine edilmiş değişik tane boyutunda üleksit cevheri örnekleriyle çalışılmıştır. Bu örnekler kullanılarak atmosferik şartlarda sulu ortamda saf CO_2 ile ve %12 CO_2 içeren sentetik baca gazıyla ve basınç altında saf CO_2 gazı ile çözünmenin optimizasyonu incelenmiştir.

5.1. Reaksiyonlar

Kalsine olmamış ve kalsine olmuş üleksit ile CO_2 arasında sulu ortamda meydana gelen reaksiyonlar şu şekildedir:

$$Na_2O.2CaO.5B_2O_3.(16\text{-}x)H_2O+2CO_2 \rightarrow Na_2O.5B_2O_3.10H_2O+2CaCO_3+(6\text{-}x)H_2O \quad (5.1)$$

5.2. Sulu Ortamda Orijinal Üleksitin ve Kalsine Üleksitin Saf CO_2 veya Baca Gazı ile Çözünmesi

Burada 5.1 reaksiyonu gerçekleşmekle birlikte, tam bir çözünmeye ulaşılamamıştır. Baca gazının CO_2 içeriği hacimsel olarak %12-14 düzeyindedir. CO_2 kosantrasyonunun azalmasıyla üleksitin çözünme hızı azaldığından (Kocakerim et al, 2010), saf CO_2 ile %85'e varan çözünmeler olduğu halde baca gazı ile en fazla %70 lik bir çözünmeye ulaşılabilmiştir. Kalsine olmamış üleksit ile 160°C de kalsine edilmiş üleksitin çözünmesi arasında önemli bir fark görülememiştir.

5.3. Sulu Ortamda Basınç Altında Üleksitin Çözünmesi

Sulu ortamda basınç altında yapılan çalışmalarda %99 civarında çözünmeler elde edilmiştir. Ayrıca, deney şartlarını endüsriyel çalışmalara daha uygun hale getirmek için daha düşük basınç, daha düşük sıcaklık ve daha düşük süreleri kullanarak yapılan optimizasyon çalışmasında ancak %79 luk bir çözünme elde edilebilmiştir.

Bu durumda üleksit cevherini sulu ortamda basınç altında çözmek ve elde edilen çözeltilerden soyum pentaborat dekahidrat veya diğer sodyum pentaborat hidratlarını elde etmek için kullanılabilecek optimum şartlar; katı/sıvı oranı için 75 g üleksit / 300 g su, basınç için 15 bar, sıcaklık için 80°C, süre için 60 dk ve tane boyutu için -150 µm dir. Ancak uygulama bakımından Çizelge 3.7 deki 13. veya 14. deneylerin şartları da değerlendirilebilir.

5.4. Sodyum Pentaboratın Çözeltilerden Elde Edilmesi

Çözme çalışmaları sonunda elde edilen çözeltilerden alınan 600 g lık bir çözelti miktarı, yoğunluğu 1,25 g/mL oluncaya kadar buharlaştırılmış ve daha sonra oda sıcaklığına kadar soğutularak kristallendirilmiştir. Elde edilen kristallerin Çizelge 4.22. deki kimyasal analizlerinin ve Şekil 4.35. deki XRD sinin incelenmesi elde edilen ürünün sborgit olarak da bilinen sodyum pentaborat dekahidrat ($Na_2O.5B_2O_3.10H_2O$) olduğunu göstermektedir.

Ayrıca basınç altındaki çalışmalardan alınan 670 g lık bir çözelti örneği sprey kurutucuda kurutularak yaklaşık olarak 71 g lık bir ürün elde edilmiştir. Bu ürünün kimyasal analizinde %66,63 B_2O_3 ve %5,35 nem içerdiği ve kızdırma kaybının %20,88 olduğu tespit edilmiştir. Şekil 4.34. de verilen XRD grafiği bu yapının önemli derecede amorf olduğunu göstermektedir. Kimyasal analiz değerleri de göz önüne alındığında bu yapının $Na_2O.5B_2O_3.6H_2O$ olduğu anlaşılmaktadır.

5.4. Kütle Denkliği

Kütle denkliği hesaplamaları püskütmeli kurutucuda 1000 kg %69 B_2O_3 içeren ürün elde edilecek şekilde yapılmıştır.

Reaktöre Girenler Toplamı: 6107 kg

Cevher: 1975 kg (1675 kg üleksit- %84,88, inertler:300 kg-%15,12 - 722 kg B_2O_3 içermektedir.)

Su: 3950 kg,

Karbon dioksit:182 kg,

Flokülant çözeltisi: Yeterli miktarda

Reaktörden çıkanlar toplamı: 6107 kg süspansiyon

Süzme:

Sisteme Girenler Toplamı: 6107 kg

Sistemden Çıkanlar:

Katı Atık: 1103 kg

%30,98 su,

%37,60 $CaCO_3$,

%27,18 inert

%4,95 $Na_2O.5B_2O_3$,

%0,4 üleksit

Derişik çözelti: 5004 kg (%13,77 B_2O_3, %86,23 su)

Sprey Kurutma:

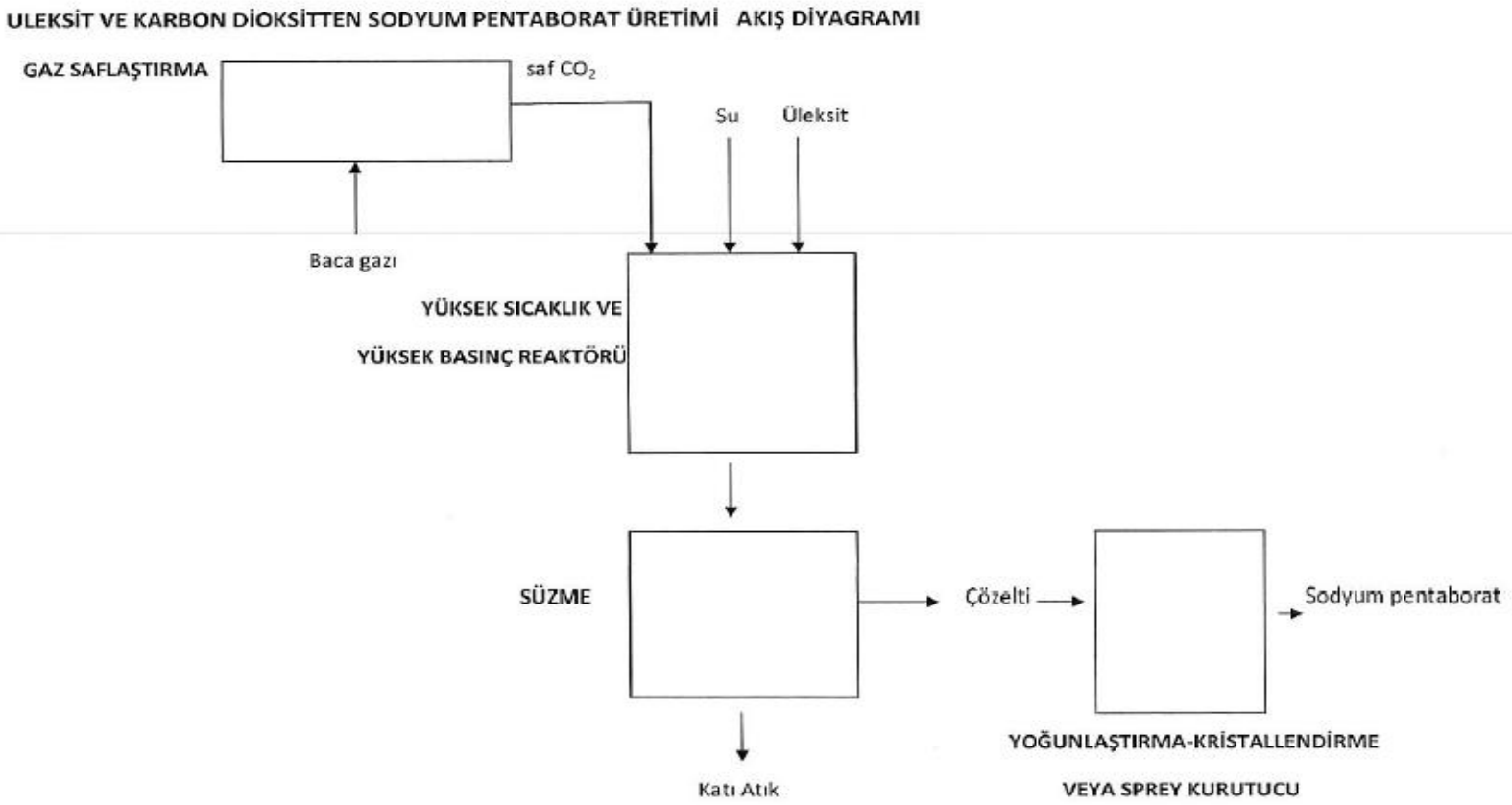
Sisteme Girenler Toplamı: 5004 kg

Sistemden Çıkanlar:

Katı ürün: 1000 kg $Na_2O.5B_2O_3$. $6H_2O$ (%69 B_2O_3 içeren ürün)

Sıvı ürün: 4004 kg su

Verim:690/722x100=%95,57



Şekil 5.1. Üleksit ve karbon dioksitten sulu ortamda sodyum pentaborat üretimi için akış diyagramı

KAYNAKLAR

Abalı, Y., Bayca, S. U., Mıstıncık, E., 2011. Leaching kinetics of ulexite in oxalic acid. Physicochem. Probl. Miner. Process, 47, 139-148.

Alper, D., Anbar, A., 2007. Küresel ısınmanın Dünya Ekonomisine ve Türkiye Ekonomisine Etkileri. Dokuz Eylül Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü Dergisi, 9(4), 15-54.

Alsaran, A., 2001. Dubleks Yüzey İşlemi Uygulanmış Isı 5140 Çeliğinin Yapısal Mekanik ve Tribolojik Özelliklerinin Belirlenmesi. Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Makine Mühendisliği Anabilim Dalı, Doktora Tezi, Erzurum.

Buluttekin, M.B., 2008, Bor Madeni Ekonomisi, Türkiye'nin Dünya Bor Piyasasındaki Yeri, İkinci Ulusal İktisat Kongresi, İzmir. Chemanager Europe.October 2008,Page 29.

Çakal, G.,Çelen,E. Soylu, F., 2006, Sodyum Pentaboratve Üretim Yöntemi, Türk Patenti, Patent No: 2006/04991, Ulusal Bor Araştırma Enstitüsü, Ankara. Çopur, M., 2002, An Optimization Study of Dissolution of Zn and Cu in ZnS Concentrate with HNO_3 Solutions. *Chem. Biochem. Eng.* Q,16(4)

Demirkıran, N., 2008. A Study on Dissolution of Ulexite in Ammonium Acetate Solutions. Chemical Engineering Journal, 141, 180-186.

Demirkıran, N., 2009. Dissolution Kinetics of Ulexite in Ammonium Nitrate Solutions. Hydrometallurgy. 95(1), 198-202.

Demirkıran, N., Künkül, A., 2007. Dissolution Kinetics of Ulexite in Perchloric Acid Solutions.lnt. J. Miner. Process, 83(1), 76-80.

Demirkıran, N., Künkül, A., 2011. Dissolution of Ulexite in Ammonium Carbonate Solutions,Theoretical Foundations of Chemical Engineering, 45(1), 114-119. Diao, Y., Zheng, X., He, B., Chen, O, Xu, X., 2004, Experimental Study on Capturing CO2 Greenhouse Gas by Ammonia Scrubbing. Energy Conversion and Management 45 2283-2296.

Dursun, H., 2007, Probert.it Mineralinin Titriplex III Çözeltilerinde Çözünürlüğünün İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.

Ekmekyapar, A., Demirkıran, N., Künkül, A., 2008. Dissolution Kinetics of Ulexite in Acetic Acid Solutions, Chemical Engineering Research and Design, 86, 1011-1016.

Gedikbey, T., Şarda, D., Birlik, E., 2004, Üleksit Ve Tunnelit Mineralinden Borik Asit Üretimi,II. Uluslararası Bor Sempozyumu, Eskişehir.

Garrett, D.E., 1998, Borates, Handbook of Deposits, Processing, Properties, and Use, Academic Press, San Diego, California, USA.

Graham, L. A., Rideout, G., Rosenblatt, D., Hendren, J., 2008, Greenhouse Gas Emissions From Heavy-Duty Vehicles, Atmospheric Environment, 42, 4665-4681.

Grande, C. A, Rodrigues, A. E., 2008, Electric Swing Adsorption for CO_2 Removal From Flue Gases, International Journal of Greenhouse Gas Control, 2, 194-202.

Hossain, M.M., Lasa, H. I., 2008, Chemical-Looping Combustion (CLC) for Inherent CO_2 Separations, Chemical Engineering Science, 63, 4433 -4451.

Kapur, B., 2010. Artan CO_2 ve Küresel İklim Değişikliğinin Çukurova Bölgesinde Buğday Verimliliği Üzerine Etkileri, Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.

KelIy.A. A., 1923, Process fort he preparation of sodiun decaborate or the like direct from boron ores, US Patents No:1,468,366.

Kocakerim, M.M., Çolak, S., Davies, T., Alkan, M., 1993. Dissolution Kinetics of Ulexite in C02 Saturated Water. Canadian Metallurgical Quarterly, 32(4), 393-396.

Kocakerim, M.M., Çopur, M. Kuşlu, S., Guliev,R., 2010, Termik Santral Baca Gazlarındaki CO_2 ve SO_2 nin Kullanılamayan veya Satılamayan Uleksit ile Giderilebilirliğinin İncelenmesi, TUBİTAK ÇAYDAK Proje No:108Y170, Erzurum.

Korucu, H., 2010. Kükürt Dioksit ile Doyurulmuş Sularda Kolemanitin Çözünürlüğünün Optimizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.

Kuşlu, S., Çavuş, F., Çolak, S., 2010. Leaching kinetics of ulexite in borax pentahydrate solutions saturated with carbon dioxide, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 16,673-678.

Küçük, Ö., Kocakerim, M.M., Çopur, M., Yartaşı, A., 2004, Optimization of Dissolution of Ulexite in $(NH_4)_2SO_4$ Solutions, Canadian Metallurgical Quarterly, 44 (1), 53-58.

Küçük, Ö., 2003, Üleksitten Monosodyum Pentaborat Üretimi, Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi, Erzurum, Türkiye.

Künkül, A., Demirkiran, N., Baysar, A., 2003. "Dissolution kinetics of ulexite in ammonium sulfate solutions", Industrial & Engineering Chemistry Research, 42 (5), 982-986.

Künkül, A., Yapici, S., Kocakerim, M.M., Çopur, M., 1996, Dissolution Kinetics od Ulexite in Ammonia Solutions Saturated With C02, Hydrometallurgy 44 (1997) 135-145.

Lee, S., Maken, S., Park, J., Song, H., Park, J.,Shim, J., Kim, J., Eum, H., 2008, A Study on the Carbon Dioxide Recovery from 2 ton-CO_2/day Pilot Plant at LNG Based Power Plant, Fuel 87 1734-1739.

Mardanenko, V.K., Karazhanov, N.A. , 1979 "Mechanisme of the Decomposition of Borates in Formic Acid solutions", Tr. Inst. Kihm. Nefti Prir. Solei, 5, 1973, 36-40; Chem. Abs., 80(10), 52723J.

Mohammad, R.M., , Niederer J. P.M., Feron.P. H.M., Versteeg, G. F., 2007, C02 Capture From Power Plants, Part II. A Parametric Study of the Economical Performance Based on Mono Ethanolamine, International Journal of Greenhouse Gas Control 1 135-142.

Öztop, M., 2007. Taguchi Deney Tasarımı Yöntemi ile Alüminyum Ekstrüzyon Prosesinin İyileştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri.

Romeo, L. M., Lara, Y.| Lisbona, P., Escosa, J. M., 2009. Optimizing Make-Up Flow in a CO_2 Capture System Using CaO, Chemical Engineering Journal,147,252-258.

Samur, H., 2005. Küresel İklim Değişimi ve Beklenen Küresel Felaketi Önleme Stretejileri,Sosyal Bilimler Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Konya. Şayian, L., 2008. Karbondioksit ve Enerji Akılarının Tarım Ve Orman Alanlarında Belirlenmesi.TMMOB İklim Değişimi Sempozyumu, Ankara.

Taylor, D.S. and Nies,N.P.,1961, Production of sodium 1,5-borate, US Patent No: 3,010,786.

Tekin, G., 2004. Kalsine Üleksitin Amonyum Klorür Çözeltileri İçinde Çözünürleştirilmesi Kinetiği, BAÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 6.1, 100-114.

Tunç, M., Yapıcı, S., Kocakerim, M., and Yartaşi, A., 2001. The Dissolution Kinetics of Ulexite in Sulphuric Acid Solutions, Chem. Biochem. Eng. Q, 15(4), 175-180.

Türe, E., 2003. Küresel Isınma ve Temiz Enerjiler, III. Atmosfer Bilimleri Sempozyumu, istanbul.

Yeon, S., Lee, K., Sea, B., Park, Y., Lee, K., 2005, Application of Pilot-Scale Membrane Contactor Hybrid System for Removal of Carbon Dioxide from Flue Gas, Journal of Membrane Science, 257, 156-160.

Demir, B.S., 2005. Borun İnsan ve Bitki İçin Önemi ve Bazı Üzüm Çeşitlerinde Bor Tayini. Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.

Özfırat, N., 1995. Madencilik ÖİK Endüstriyel Hammaddeler AK Kimya Sanayii Hammaddeleri ÇG Raporu. Ankara.

Sertkaya G., 2007 Kolemanit Atıklardan Biyoliç Yöntemi ile Borik Asit Eldesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Adana.

Sarı, M., 2008. Değişik Minerallerin borik asit Çözeltilerinde Çözünme Kinetiği. Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul.

Ertuğrul, Erdal., 2004. Bor ve Toryum Madenleri Sektörü, Türkiye Kalkınma Bankası A.Ş. Araştırma Müdürlüğü, Ankara.

Diao, Y., Zheng, X., He, B., Chen, C., Xu, X., 2004, Experimental Study on Capturing CO_2 Greenhouse Gas by Ammonia Scrubbing. Energy Conversion and Management 45 2283–2296.

Constable; I.H. and Tuğtepe, M., 1952, "The Water Solubility of the Precipiated Borates of Calcium, Strontium and Barium", Rev.Fac.Sci. İstanbul, 17, 191-195.

Özkan Küçük, 2005, "Application of Taguchi method in the optimization of dissolution of ulexite in NH_4Cl solutions",

ÖZGEÇMİŞ

1978 yılında Erzurum'da doğdu. İlkokul, ortaokul ve lise öğrenimini Erzurum'da tamamladı. 1998 yılında Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümünü kazandı ve 2002 yılında da bu bölümden mezun oldu. Aynı yıl Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Proğramında yüksek lisans eğitimine başladı ve 2005 yılında tamamladı. 2011 yılında Karatekin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Proğramında doktora eğitimine başladı ve 2016 yılında tamamladı.

EK-1

EKLER
EK 1

F DAĞILIMI TABLOSU

TABLE A.3a

F Table for $\alpha = 0.01$

V_2 \ V_1	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	15	20	25	30	40	60	120	∞
1	4052	4999	5403	5625	5764	5859	5928	5981	6023	6056	6106	6157	6209	6240	6261	6287	6313	6339	6366
2	98.50	99.00	99.17	99.25	99.30	99.33	99.36	99.37	99.39	99.40	99.42	99.43	99.45	99.46	99.47	99.47	99.48	99.49	99.50
3	34.12	30.82	29.46	28.71	28.24	27.91	27.67	27.49	27.35	27.23	27.05	26.87	26.69	26.58	26.50	26.41	26.32	26.22	26.13
4	21.20	18.00	16.69	15.98	15.52	15.21	14.98	14.80	14.66	14.55	14.37	14.20	14.02	13.91	13.84	13.75	13.65	13.56	13.46
5	16.26	13.27	12.06	11.39	10.97	10.67	10.46	10.29	10.16	10.05	9.89	9.72	9.55	9.45	9.38	9.29	9.20	9.11	9.02
6	13.75	10.92	9.78	9.15	8.75	8.47	8.26	8.10	7.98	7.87	7.72	7.56	7.40	7.30	7.23	7.14	7.06	6.97	6.88
7	12.25	9.55	8.45	7.85	7.46	7.19	6.99	6.84	6.72	6.62	6.47	6.31	6.16	6.06	5.99	5.91	5.82	5.74	5.65
8	11.26	8.65	7.59	7.01	6.63	6.37	6.18	6.03	5.91	5.81	5.67	5.52	5.36	5.26	5.20	5.12	5.03	4.95	4.86
9	10.56	8.02	6.99	6.42	6.06	5.80	5.61	5.47	5.35	5.26	5.11	4.96	4.81	4.71	4.65	4.57	4.48	4.40	4.31
10	10.04	7.56	6.55	5.99	5.64	5.39	5.20	5.06	4.94	4.85	4.71	4.56	4.41	4.31	4.25	4.17	4.08	4.00	3.91
11	9.65	7.21	6.22	5.67	5.32	5.07	4.89	4.74	4.63	4.54	4.40	4.25	4.10	4.01	3.94	3.86	3.78	3.69	3.60
12	9.33	6.93	5.95	5.41	5.06	4.82	4.64	4.50	4.39	4.30	4.16	4.01	3.86	3.76	3.70	3.62	3.54	3.45	3.36
13	9.07	6.70	5.74	5.21	4.86	4.62	4.44	4.30	4.19	4.10	3.96	3.82	3.66	3.57	3.51	3.42	3.34	3.25	3.17
14	8.86	6.51	5.56	5.04	4.69	4.46	4.28	4.14	4.03	3.94	3.80	3.66	3.51	3.41	3.35	3.27	3.18	3.09	3.00
15	8.68	6.36	5.42	4.89	4.56	4.32	4.14	4.00	3.89	3.80	3.67	3.52	3.37	3.28	3.21	3.13	3.05	2.96	2.87
16	8.53	6.23	5.29	4.77	4.44	4.20	4.03	3.89	3.78	3.69	3.55	3.41	3.26	3.16	3.10	3.02	2.93	2.84	2.75
17	8.40	6.11	5.18	4.67	4.34	4.10	3.93	3.79	3.68	3.59	3.46	3.31	3.16	3.07	3.00	2.92	2.83	2.75	2.65
18	8.29	6.01	5.09	4.58	4.25	4.01	3.84	3.71	3.60	3.51	3.37	3.23	3.08	2.98	2.92	2.84	2.75	2.66	2.57
19	8.18	5.93	5.01	4.50	4.17	3.94	3.77	3.63	3.52	3.43	3.30	3.15	3.00	2.91	2.84	2.76	2.67	2.58	2.49
20	8.10	5.85	4.94	4.43	4.10	3.87	3.70	3.56	3.46	3.37	3.23	3.09	2.94	2.84	2.78	2.69	2.61	2.52	2.42
21	8.02	5.78	4.87	4.37	4.04	3.81	3.64	3.51	3.40	3.31	3.17	3.03	2.88	2.79	2.72	2.64	2.55	2.46	2.36
22	7.95	5.72	4.82	4.31	3.99	3.76	3.59	3.45	3.35	3.26	3.12	2.98	2.83	2.73	2.67	2.58	2.50	2.40	2.31
23	7.88	5.66	4.76	4.26	3.94	3.71	3.54	3.41	3.30	3.21	3.07	2.93	2.78	2.69	2.62	2.54	2.45	2.35	2.26
24	7.82	5.61	4.72	4.22	3.90	3.67	3.50	3.36	3.26	3.17	3.03	2.89	2.74	2.64	2.58	2.49	2.40	2.31	2.21
25	7.77	5.57	4.68	4.18	3.85	3.63	3.46	3.32	3.22	3.13	2.99	2.85	2.70	2.60	2.54	2.45	2.36	2.27	2.17
26	7.72	5.53	4.64	4.14	3.82	3.59	3.42	3.29	3.18	3.09	2.96	2.81	2.66	2.57	2.50	2.42	2.33	2.23	2.13
27	7.68	5.49	4.60	4.11	3.78	3.56	3.39	3.26	3.15	3.06	2.93	2.78	2.63	2.54	2.47	2.38	2.29	2.20	2.10

©2001 CRC Press LLC

TABLE A.3a

F Table for $\alpha = 0.01$ (continued)

V_2[b] \ V_1[a]	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	15	20	25	30	40	60	120	∞
28	7.64	5.45	4.57	4.07	3.75	3.53	3.36	3.23	3.12	3.03	2.90	2.75	2.60	2.51	2.44	2.35	2.26	2.17	2.06
29	7.60	5.42	4.54	4.04	3.73	3.50	3.33	3.20	3.09	3.00	2.87	2.73	2.57	2.48	2.41	2.33	2.23	2.14	2.03
30	7.56	5.39	4.51	4.02	3.70	3.47	3.30	3.17	3.07	2.98	2.84	2.70	2.55	2.45	2.39	2.30	2.21	2.11	2.01
35	7.42	5.27	4.40	3.91	3.59	3.37	3.20	3.07	2.96	2.88	2.74	2.60	2.44	2.35	2.28	2.19	2.10	2.00	1.89
40	7.31	5.18	4.31	3.83	3.51	3.29	3.12	2.99	2.89	2.80	2.66	2.52	2.37	2.27	2.20	2.11	2.02	1.92	1.80
45	7.23	5.11	4.25	3.77	3.45	3.23	3.07	2.94	2.83	2.74	2.61	2.46	2.31	2.21	2.14	2.05	1.96	1.85	1.74
50	7.17	5.06	4.20	3.72	3.41	3.19	3.02	2.89	2.78	2.70	2.56	2.42	2.27	2.17	2.10	2.01	1.91	1.80	1.68
60	7.08	4.98	4.13	3.65	3.34	3.12	2.95	2.82	2.72	2.63	2.50	2.35	2.20	2.10	2.03	1.94	1.84	1.73	1.60
70	7.01	4.92	4.07	3.60	3.29	3.07	2.91	2.78	2.67	2.59	2.45	2.31	2.15	2.05	1.98	1.89	1.78	1.67	1.54
80	6.96	4.88	4.04	3.56	3.26	3.04	2.87	2.74	2.64	2.55	2.42	2.27	2.12	2.01	1.94	1.85	1.75	1.63	1.49
90	6.93	4.85	4.01	3.53	3.23	3.01	2.84	2.72	2.61	2.52	2.39	2.24	2.09	1.99	1.92	1.82	1.72	1.60	1.46
100	6.90	4.82	3.98	3.51	3.21	2.99	2.82	2.69	2.59	2.50	2.37	2.22	2.07	1.97	1.89	1.80	1.69	1.57	1.43
110	6.87	4.80	3.96	3.49	3.19	2.97	2.81	2.68	2.57	2.49	2.35	2.21	2.05	1.95	1.88	1.78	1.67	1.55	1.40
120	6.85	4.79	3.95	3.48	3.17	2.96	2.79	2.66	2.56	2.47	2.34	2.19	2.03	1.93	1.86	1.76	1.66	1.53	1.38
∞	6.63	4.61	3.78	3.32	3.02	2.80	2.64	2.51	2.41	2.32	2.18	2.04	1.88	1.77	1.70	1.59	1.47	1.32	1.00

[a] v_1 = Numerator degrees of freedom.
[b] v_2 = Denominator degrees of freedom.

©2001 CRC Press LLC

EK-2

TABLE A.3b

F Table for $\alpha = 0.05$

V_2 \ V_1	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	15	20	25	30	40	60	120	∞
1	161.5	199.5	215.7	224.6	230.2	234.0	236.8	238.9	240.5	241.9	243.9	246.0	248.0	249.3	250.1	251.1	252.2	253.3	254.3
2	18.51	19.00	19.16	19.25	19.30	19.33	19.35	19.37	19.38	19.40	19.41	19.43	19.45	19.46	19.46	19.47	19.48	19.49	19.50
3	10.13	9.55	9.28	9.12	9.01	8.94	8.89	8.85	8.81	8.79	8.74	8.70	8.66	8.63	8.62	8.59	8.57	8.55	8.53
4	7.71	6.94	6.59	6.39	6.26	6.16	6.09	6.04	6.00	5.96	5.91	5.86	5.80	5.77	5.75	5.72	5.69	5.66	5.63
5	6.61	5.79	5.41	5.19	5.05	4.95	4.88	4.82	4.77	4.74	4.68	4.62	4.56	4.52	4.50	4.46	4.43	4.40	4.36
6	5.99	5.14	4.76	4.53	4.39	4.28	4.21	4.15	4.10	4.06	4.00	3.94	3.87	3.83	3.81	3.77	3.74	3.70	3.67
7	5.59	4.74	4.35	4.12	3.97	3.87	3.79	3.73	3.68	3.64	3.57	3.51	3.44	3.40	3.38	3.34	3.30	3.27	3.23
8	5.32	4.46	4.07	3.84	3.69	3.58	3.50	3.44	3.39	3.35	3.28	3.22	3.15	3.11	3.08	3.04	3.01	2.97	2.93
9	5.12	4.26	3.86	3.63	3.48	3.37	3.29	3.23	3.18	3.14	3.07	3.01	2.94	2.89	2.86	2.83	2.79	2.75	2.71
10	4.96	4.10	3.71	3.48	3.33	3.22	3.14	3.07	3.02	2.98	2.94	2.85	2.77	2.73	2.70	2.66	2.62	2.58	2.54
11	4.84	3.98	3.59	3.36	3.20	3.09	3.01	2.95	2.90	2.85	2.79	2.72	2.65	2.60	2.57	2.53	2.49	2.45	2.40
12	4.75	3.89	3.49	3.26	3.11	3.00	2.91	2.85	2.80	2.75	2.69	2.62	2.54	2.50	2.47	2.43	2.38	2.34	2.30
13	4.67	3.81	3.41	3.18	3.03	2.92	2.83	2.77	2.71	2.67	2.60	2.53	2.46	2.41	2.38	2.34	2.30	2.25	2.21
14	4.60	3.74	3.34	3.11	2.96	2.85	2.76	2.70	2.65	2.60	2.53	2.46	2.39	2.34	2.31	2.27	2.22	2.18	2.13
15	4.54	3.68	3.29	3.06	2.90	2.79	2.71	2.64	2.59	2.54	2.48	2.40	2.33	2.28	2.25	2.20	2.16	2.11	2.07
16	4.49	3.63	3.24	3.01	2.85	2.74	2.66	2.59	2.54	2.49	2.42	2.35	2.28	2.23	2.19	2.15	2.11	2.06	2.01
17	4.45	3.59	3.20	2.96	2.81	2.70	2.61	2.55	2.49	2.45	2.38	2.31	2.23	2.18	2.15	2.10	2.06	2.01	1.96
18	4.41	3.55	3.16	2.93	2.77	2.66	2.58	2.51	2.46	2.41	2.34	2.27	2.19	2.14	2.11	2.06	2.02	1.97	1.92
19	4.38	3.52	3.13	2.90	2.74	2.63	2.54	2.48	2.42	2.38	2.31	2.23	2.16	2.11	2.07	2.03	1.98	1.93	1.88
20	4.35	3.49	3.10	2.87	2.71	2.60	2.51	2.45	2.39	2.35	2.28	2.20	2.12	2.07	2.04	1.99	1.95	1.90	1.84
21	4.32	3.47	3.07	2.84	2.68	2.57	2.49	2.42	2.37	2.32	2.25	2.18	2.10	2.05	2.01	1.96	1.92	1.87	1.81
22	4.30	3.44	3.05	2.82	2.66	2.55	2.46	2.40	2.34	2.30	2.23	2.15	2.07	2.02	1.98	1.94	1.89	1.84	1.78
23	4.28	3.42	3.03	2.80	2.64	2.53	2.44	2.37	2.32	2.27	2.20	2.13	2.05	2.00	1.96	1.91	1.86	1.81	1.76
24	4.26	3.40	3.01	2.78	2.62	2.51	2.42	2.36	2.30	2.25	2.18	2.11	2.03	1.97	1.94	1.89	1.84	1.79	1.73
25	4.24	3.39	2.99	2.76	2.60	2.49	2.40	2.34	2.28	2.24	2.16	2.09	2.01	1.96	1.92	1.87	1.82	1.77	1.71
26	4.23	3.37	2.98	2.74	2.59	2.47	2.39	2.32	2.27	2.22	2.15	2.07	1.99	1.94	1.90	1.85	1.80	1.75	1.69
27	4.21	3.35	2.96	2.73	2.57	2.46	2.37	2.31	2.25	2.20	2.13	2.06	1.97	1.92	1.88	1.84	1.79	1.73	1.67

©2001 CRC Press LLC

TABLE A.3b

F Table for $\alpha = 0.05$ (continued)

V_2[b] \ V_1[a]	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	15	20	25	30	40	60	120	∞
28	4.20	3.34	2.95	2.71	2.56	2.45	2.36	2.29	2.24	2.19	2.12	2.04	1.96	1.91	1.87	1.82	1.77	1.71	1.65
29	4.18	3.33	2.93	2.70	2.55	2.43	2.35	2.28	2.22	2.18	2.10	2.03	1.94	1.89	1.85	1.81	1.75	1.70	1.64
30	4.17	3.32	2.92	2.69	2.53	2.42	2.33	2.27	2.21	2.16	2.09	2.01	1.93	1.88	1.84	1.79	1.74	1.68	1.62
35	4.12	3.27	2.87	2.64	2.49	2.37	2.29	2.22	2.16	2.11	2.04	1.96	1.88	1.82	1.79	1.74	1.68	1.62	1.56
40	4.08	3.23	2.84	2.61	2.45	2.34	2.25	2.18	2.12	2.08	2.00	1.92	1.84	1.78	1.74	1.69	1.64	1.58	1.51
45	4.06	3.20	2.81	2.58	2.42	2.31	2.22	2.15	2.10	2.05	1.97	1.89	1.81	1.75	1.71	1.66	1.60	1.54	1.47
50	4.03	3.18	2.79	2.56	2.40	2.29	2.20	2.13	2.07	2.03	1.95	1.87	1.78	1.73	1.69	1.63	1.58	1.51	1.44
60	4.00	3.15	2.76	2.53	2.37	2.25	2.17	2.10	2.04	1.99	1.92	1.84	1.75	1.69	1.65	1.59	1.53	1.47	1.39
70	3.98	3.13	2.74	2.50	2.35	2.23	2.14	2.07	2.02	1.97	1.89	1.81	1.72	1.66	1.62	1.57	1.50	1.44	1.35
80	3.96	3.11	2.72	2.49	2.33	2.21	2.13	2.06	2.00	1.95	1.88	1.79	1.70	1.64	1.60	1.54	1.48	1.41	1.32
90	3.95	3.10	2.71	2.47	2.32	2.20	2.11	2.04	1.99	1.94	1.86	1.78	1.69	1.63	1.59	1.53	1.46	1.39	1.30
100	3.94	3.09	2.70	2.46	2.31	2.19	2.10	2.03	1.97	1.93	1.85	1.77	1.68	1.62	1.57	1.52	1.45	1.38	1.28
110	3.93	3.08	2.69	2.45	2.30	2.18	2.09	2.02	1.97	1.92	1.84	1.76	1.67	1.61	1.56	1.50	1.44	1.36	1.27
120	3.92	3.07	2.68	2.45	2.29	2.18	2.09	2.02	1.96	1.91	1.83	1.75	1.66	1.60	1.55	1.50	1.43	1.35	1.25
∞	3.84	3.00	2.60	2.37	2.21	2.10	2.01	1.94	1.88	1.83	1.75	1.67	1.57	1.51	1.46	1.39	1.32	1.22	1.00

[a] v_1 = Numerator degrees of freedom.
[b] v_2 = Denominator degrees of freedom.

©2001 CRC Press LLC