ÇANKIRI KARATEKİN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

SODYUM PENTABORAT ÜRETİMİNDE ÜLEKSİT CEVHERİNİN SULU ORTAMDA KÜKÜRTDİOKSİT GAZIYLA TEPKİMESİNİN OPTİMİZASYONU

Vedat Arda KÜÇÜK

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ÇANKIRI
2016

Her hakkı saklıdır

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

SODYUM PENTABORAT ÜRETİMİNDE ÜLEKSİT CEVHERİNİN SULU ORTAMDA KÜKÜRTDİOKSİT GAZIYLA TEPKİMESİNİN OPTİMİZASYONU

Vedat Arda KÜÇÜK

Çankırı Karatekin Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Mehmet Muhtar KOCAKERİM

Bu çalışmada ülkemizde büyük miktarlarda üretilen üleksit cevherinin sulu ortamda kükürt dioksit gazıyla çözündürülmesinin optimum şartları belirlenmiş ve optimum şartlarda elde edilen çözeltilerden sodyum pentaborat elde edilmesi incelenmiştir.

Kükürt dioksit fosil yakıtların yanması veya sülfürlü cevherlerin kavrulmasıyla açığa çıkan bir gazdır. Atmosfere verilmesi canlı ve cansız bütün varlıklar için tehlikelidir. Böylece, bu prosesle hem zararlı bir gaz tutulmakta ve hem de değerli bir ürün elde edilmektedir.

Çalışmalarda Eti Maden İşletmelerinden temin edilen üleksit cevherleri endüstriyel tip diskli öğütücüden geçirilerek toz hale getirilmiş, elde edilen cevher tozu ASTM standardındaki eleklerde -45μ, -75μ, -150μ, -250μ'lik fraksiyonlara ayrılmıştır. Yapılan ön denemeler sonrasında sıcaklık, tanecik boyutu, süre ve kat/sıvı oranı parametreler olarak belirlenmiş, üretim için en uygun parametre seviyelerinin bulunması için deney tasarımında Taguchi L16 ve L9 ortagonal dizinleri kullanılmıştır. Optimum koşullar belirlendikten sonra reaksiyon sonrası elde edilen çözelti buharlaştırıldı ve sodyum pentaborat kristalizasyonla elde edildi.

2016, 60 sayfa

ANAHTAR KELİMELER: Üleksit, kükürt dioksit, SO2, sodyum pentaborat, pentaborat, borik asit, taguchi, optimizasyon, çözünme

ABSTRACT

Master of Science Thesis

OPTIMIZATION OF REACTION OF ULEXITE ORE WITH SULPHUR DIOXIDE IN AQUEOUS MEDIUM IN SODIUM PENTABORATE PRODUCTION

Vedat Arda KÜÇÜK

Çankırı Karatekin University

Institute of Natural an Applied Sciences

Department of Chemical Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Mehmet Muhtar KOCAKERİM

In this study, it has been determined optimum conditions of dissolution of ulexite, produced in huge amounts in our country, with sulphur dioxide in aqueous media and production of sodium pentaborate has been investigation from solutions obtained at the optimum conditions.

Sulphur dioxide is a gas being by-product from firing of fossil fuels or roasting sulphurous ores. Emission of this gas to atmospher is dengerous for animate and inanimate beings. Thus, both a harmfull gas is caught and a valuable product is obtained.

In the study, ulexite ore obtained from Eti Maden Works was ground with a laboratory grinders. Ground ores are seperated with ASTM standard sieves to -45µ, -75µ, -150µ, -250µ fractions. After preliminary experiments, tempereature, particle size, time and solid/liquid ratio were selected as parameters. Taguchi L16 and L9 orthagonal arrays used for experiment design in order to determine optimum parameter levels. After determining the optimum conditions, solution obtained under optimum conditions was evaporated and sodium pentaborate was obtained with crystallization.

2016, 60 pages

KEYWORDS: Ulexite, sülfür dioxide, SO2, sodium pentaborate, pentaborate, boric acid, taguchi, optimization

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜRLER

"Sodyum Pentaborat Üretiminde Üleksit Cevherinin Sulu Ortamda Kükürtdioksit Gazıyla Tepkimesinin Optimizasyonu" adlı bu çalışma 2013-2016 yılları arasında hazırlanarak Çankırı Karatekin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsüne "Yüksek Lisans Tezi" olarak sunulmuştur.

Bu çalışmanın konu seçiminde, planlanmasında ve her safhasında yakın ilgisi ile beni yönlendiren değerli danışmanım Prof. Dr. Mehmet Muhtar KOCAKERİM'e teşekkür ederim.

Çalışmam sırasında bilgi ve deneyimleri ile bana yol göstermekten çekinmeyen Yrd. Doç. Dr. Barış ŞİMŞEK'e ve bütün hocalarıma müteşekkirim.

Çalışmanın gerçekleşmesi sırasında verdikleri teknik ve manevi desteklerden ötürü değerli çalışma arkadaşlarım Yük. Müh. Haluk KORUCU'ya, Yük. Müh. Özge BİLDİ'ye ve Yük. Müh. Semahat DORUK'a gönülden teşekkür ederim.

Laboratuvar çalışmalarım sırasında malzeme ve teknik desteğini esirgemeyen Jeoloji Müh. Tolga Timuçin AYDIN'a ve Eti Maden İşletmeleri Teknoloji Geliştirme Daire Başkanlığı çalışanlarına teşekkür ederim.

Bu aşamaya gelmemde çok büyük katkısı olan ve üzerimde çokça emeği bulunan öğretmenim Müzeyyen ÇETİN'e ve bütün öğretmenlerime; bendeki haklarını hiçbir şekilde ödeyemeyeceğim anneme, babama, kardeşime, teyzeme; burada ismini zikredemediğim ve katkısı olan herkese ayrıca şükranlarımı sunarım.

Vedat Arda KÜÇÜK

Çankırı, Şubat 2016

İÇİNDEKİLER

ÖZET ..... **i**
ABSTRACT ..... **ii**
ÖNSÖZ ..... **iii**
İÇİNDEKİLER ..... **iv**
SİMGELER DİZİNİ ..... **v**
ŞEKİLLER DİZİNİ ..... **vi**
ÇİZELGELER DİZİNİ ..... **vii**
1. GİRİŞ **1**
1.1 Bor Elementi **1**
1.2 Bor Mineralleri **7**
1.3 Borun Ürünleri ve Kullanım Alanları **16**
1.4 Kükürt Dioksit **18**
1.5 Taguchi Deney Tasarımı **20**
2. KURAMSAL TEMELLER **23**
2.1 Üleksitin Farklı Ortamlardaki Çözünürlüğüyle İlgili Yayınlar **20**
3. MATERYAL VE YÖNTEM **30**
3.1 Materyaller ve Hazırlanmaları **30**
3.2 Deneysel Sistem **32**
3.3 Yöntem **34**
3.4 Analizler ve Hesaplamalar **36**
3.4.1 B_2O_3 analizi **36**
3.4.1 Sülfat analizi **38**
3.4.1 Safsızlık analizleri **39**
4.BULGULAR **40**
5.TARTIŞMA VE SONUÇ **50**
KAYNAKLAR **55**
ÖZGEÇMİŞ **58**

SİMGELER DİZİNİ

ºC	Santigrat derece
K	Kelvin
µm	Mikrometre
cm	Santimetre
µg	Mikrogram
mg	Miligram
g	Gram
kg	Kilogram
M	Molarite
L	Litre
cm^3	santimetreküp
m^3	metreküp
ml	Mililitre
%	Yüzde bir
ppm	Milyonda bir
ppb	Milyarda bir
kJ	Kilojül
kPa	Kilopaskal
ICP-MS	İndüktif Olarak Eşleştirilmiş Plazma - Kütle Spektrometresi
XRD	X Işını Difraktometresi

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1 Elementel bor kristalinin faz diyagramı..... 2
Şekil 1.2 Silisyum elementine kıyasla yeryüzündeki elementlerin miktarları..... 4
Şekil 1.3 Dünyadaki bor rezervlerinin dağılımı..... 5
Şekil 1.4 Dünya bor üretiminin bölgelere göre dağılımı..... 6
Şekil 1.5 Kernit (Razorit) minerali örneği..... 9
Şekil 1.6 Kolemanit minerali örneği..... 10
Şekil 1.7 Hidroborasit minerali örneği..... 11
Şekil 1.8 Pandermit minerali örneği..... 12
Şekil 1.9 Probertit minerali örneği..... 13
Şekil 1.10 Üleksit minerali örneği..... 14
Şekil 1.11 Boraks minerali örneği..... 15
Şekil 1.12 Bor bileşiklerinin sektörlere göre kullanım oranları..... 16
Şekil 1.13 Bor bileşiklerinin kullanım alanları..... 17
Şekil 3.1 Çalışmalarda kullanılan üleksit cevherinin XRD grafiği..... 31
Şekil 3.2 Çalışmalarda kullanılan deney sistemi..... 33
Şekil 4.1 Üretilen katı sodyum pentaborat kristallerinin XRD grafiği..... 43
Şekil 4.2 Çözünme çalışmaları sonucu elde edilen katı atığın XRD grafiği..... 44
Şekil 4.3 Birinci çözünme çalışmaları için hesaplanan sinyal/gürültü oranları..... 48
Şekil 4.4 İkinci çözünme çalışmaları için hesaplanan sinyal/gürültü oranları..... 48
Şekil 5.1 Birinci çözünme çalışmalarında parametrelerin çözünme yüzdesine etkisi..... 52
Şekil 5.2 Birinci çözünme çalışmalarında parametrelerin çözünme yüzdesine etkisi..... 53

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1 Saf rombohedral bor kristalinin bazı kimyasal ve fiziksel özellikleri..... 2
Çizelge 1.2 Dünyada bilinen bor rezervleri.....5
Çizelge 1.3 Ticari Öneme Sahip Bazı Bor Mineralleri..... 7
Çizelge 1.4 Türkiye'de bilinen bor cevheri rezervleri.....8
Çizelge 1.5 Ülkemizde bulunan ticari öneme sahip bazı bor mineralleri.....8
Çizelge 1.6 Kükürt dioksitin bazı kimyasal ve fiziksel özellikleri..... 19
Çizelge 3.1 Çalışmalarda kullanılan öğütülmüş üleksit cevheri fraksiyonlarının kimyasal analizi.....30
Çizelge 3.2 Birinci çözünme çalışmalarında kullanılan parametreler ve seviyeleri.....34
Çizelge 3.3 İkinci çözünme çalışmalarında kullanılan parametreler ve seviyeleri.....34
Çizelge 3.4 Birinci çözünme çalışmalarında kullanılan Taguchi L_{16} (5^4) ortagonal dizini deney planı..... 35
Çizelge 3.5 İkinci çözünme çalışmalarında kullanılan Taguchi L_9 (3^4) ortagonal dizini deney planı.....35
Çizelge 4.1 Birinci çözünme çalışmaları sonucunda elde edilen çözünme yüzdeleri..... 40
Çizelge 4.2 İkinci çözünme çalışmaları sonucunda elde edilen çözünme yüzdeleri..... 41
Çizelge 4.3 Birinci çözünme çalışmaları sonucunda elde edilen safsızlık miktarları.....42
Çizelge 4.4 İkinci çözünme çalışmaları sonucunda elde edilen safsızlık miktarları.....42
Çizelge 4.5 Üretilen sodyum pentaborat kristallerindeki safsızlıklar.....44
Çizelge 4.6 Birinci çözünme çalışmaları için hesaplanan sinyal/gürültü oranları.....45
Çizelge 4.7 Birinci çözünme çalışmaları için hesaplanan standart sapmalar..... 45
Çizelge 4.8 Birinci çözünme çalışmaları için hesaplanan ortalama çözünme yüzdeleri.....45
Çizelge 4.9 İkinci çözünme çalışmaları için hesaplanan sinyal/gürültü oranları.....46
Çizelge 4.10 İkinci çözünme çalışmaları için hesaplanan standart sapmalar..... 46
Çizelge 4.11 İkinci çözünme çalışmaları için hesaplanan ortalama çözünme yüzdeleri.....46
Çizelge 4.12 Birinci çözünme çalışmaları için hesaplanan ANOVA analizi sonuçları..... 47
Çizelge 4.13 İkinci çözünme çalışmaları için hesaplanan ANOVA analizi sonuçları..... 48

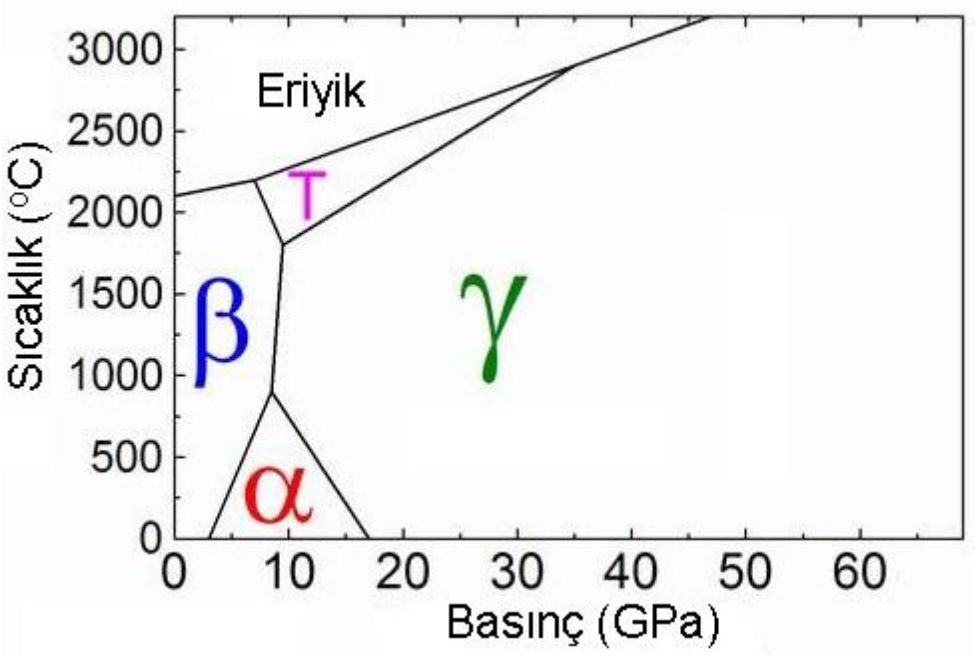
1.GİRİŞ

1.1 Bor Elementi

Bor atom numarası 5 olan bir elementtir. Simgesi "B" 'dir ve periyodik cetvelin III A grubunun başında yer alır. Bor'un doğada ^{10}B ve ^{11}B olmak üzere iki kararlı izotopu bulunur. Bu iki izotopun doğada bulunma oranları ^{10}B ve ^{11}B için sırasıyla %18.93 ve %81.07'dir (Rosman 1997). Bor elementi bir ametaldir, kimyasal özelliklerinden dolayı Silisyum, Germanyum, Arsenik, Antimon, Telleryum gibi diğer elementlerle birlikte yarımetal olarak da isimlendirilir.

Bor bileşikleri çok eski zamandan beri bilinmekte ve kullanılmaktadır. Ayrı bir kimyasal element olarak borun keşfi ise Fransa'da 1808 yılında Louis Josef Gay Lussac ile Louis Jacques Thenard tarafından, İngiltere'de Humpry Davy tarafından eşzamanlı ve birbirlerinden bağımsız olarak gerçekleştirilmiştir (Haynes 2011). Elementin ismi Arapça Burak ve Farsça Burah kelimelerinden gelmektedir.

Bor elementi amorf ve kristal yapıda bulunabilmektedir. Kristal formlar α-rombohedral, β-rombohedral, γ-rombohedral, α-tetragonal, β-tetragonal ve ortorombik olarak sıralanabilir (Oganov 2009). Elementel borun bütün formlarını erime noktalarının üzerine çıkarıp atmosfer basıncında tekrar krtistallendirerek rombohedral forma dönüştürmek mümkündür. Şekil 1.1'de elementel borun faz diyagramı görülmektedir. Rombohedral yapıdaki borun erime noktası 2077 ^{o}C, kaynama noktası 4000 ^{o}C, yoğunluğu 2466 kg/m³'dür (Emsley 2011). Saf rombohedral bor kristalinin bazı kimyasal ve fiziksel özellikleri Çizelge 1.1'de verilmiştir.



Şekil 1.1 Elementel bor kristalinin faz diyagramı (Oganov 2009)

Çizelge 1.1 Saf rombohedral bor kristalinin bazı kimyasal ve fiziksel özellikleri (Dean 1999, Pubchem 2015)

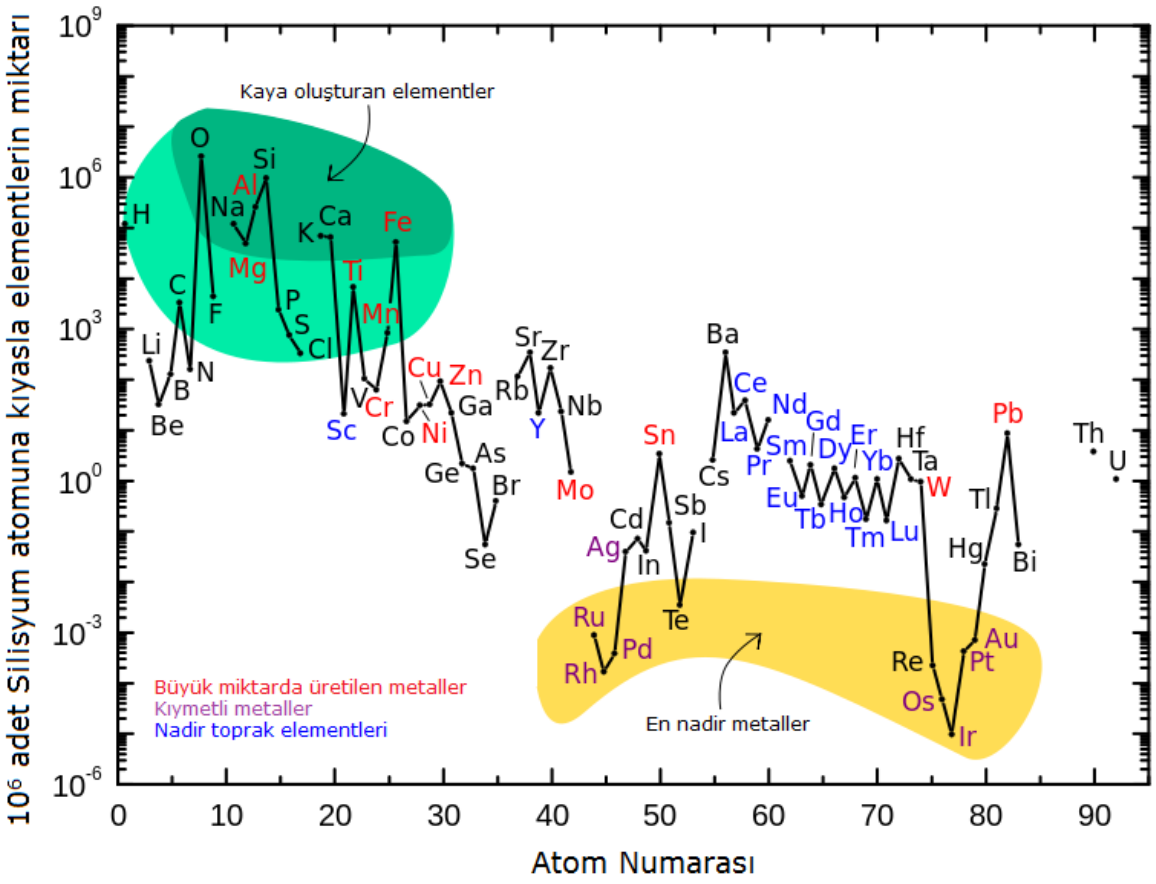
Atom kütlesi	10.811 g/mol
Termal iletkenliği	27.4 W/m.K (25°C'de)
Elektronegatifliği	2.04 (Pauling)
Spesifik ısı kapasitesi	11.087 J/mol.K (25°C'de)
Elektrik direnci	1.5x1012 Ω.m (20°C'de)
Elektron dizilimi	[He] $2s^2 2p^1$
Molar hacmi	4.39 cm^3/mol
Erime entalpisi	50.2 kJ/mol
Buharlaşma entalpisi	480 kJ/mol
Süblimleşme entalpisi	552 kJ/mol
Buhar basıncı	0.348 Pa (2573 K'de)

Bor minerallerinin bilinen ilk kullanımı günümüzden 4000 yıl önce olduğu tahmin edilmektedir. Bu yıllarda Babillilerin altın işlemeciliğinde kullanmak üzere Tibet'ten

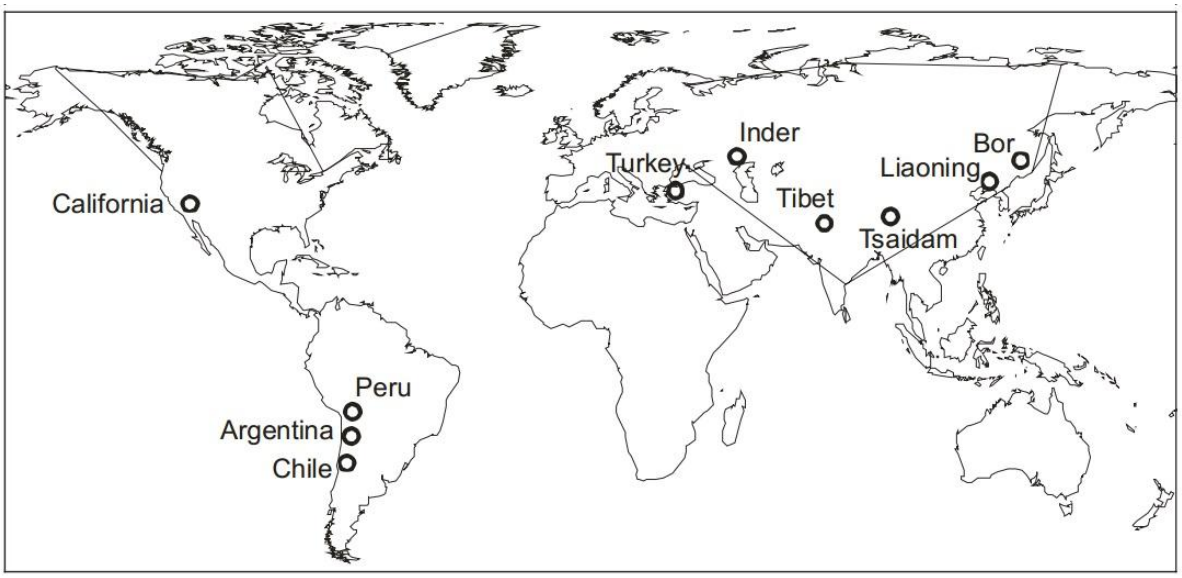
boraks ithal ettikleri düşünülmektedir. Mısırlılar ise mumyalamada, metal işlemede ve tedavi amaçlı olarak bor minerallerini kullanmışlardır (Moseman 1994).

Bor minerallerinin kullanımına dair bilinen ilk yazılı belge Bağdat civarında bulunuş olup belge M.S. 762 tarihlidir. Avrupa'ya bor mineralleri 13. yüzyılda gelmiştir. Bundan sonra Avrupalı tüccarlar dünyadaki bor ticaretini yönlendirmeye başlamışlardır. İtalya'nın Toscana bölgesindeki sıcak su kaynaklarında 1840 yılında doğal borik asit olan sassolit minerali keşfedilmiş sonrasında on yedinci yüzyılın sonlarına kadar dünyanın farklı bölgelerinde de bor madenleri bulunmuştur. Bor minerallerinin endüstriyel olarak çıkarılması 1854 yılında Şili'de başlamıştır. Sonrasında ABD'deki bor yataklarının bulunması ve işletilmesiyle ABD bor minerallerinin çıkarılmasında dünyada ilk sıraya yerleşmiştir. Bor minerallerine karşı artan talep, borun kullanım alanlarının çoğalması gibi sebeplerle dünyanın farklı bölgelerinde bor minerali aranmaya başlanmış böylece Türkiye, Çin, Rusya, Arjantin gibi ülkelerde bulunan yataklar ile bu ülkeler de dünya piyasasında yer almaya başlamışlardır (Garett 1998).

Bor elementi nadir bir element olmayıp Şekil 1.2'de görüldüğü gibi yeryüzünde sıkça kullanılan birçok elementten daha fazla miktarda bulunmaktadır. Bununla beraber bor elementi yer kabuğuna yayılmış halde bulunur. Toprakta yaklaşık 10-20 ppm civarında, kayalarda 5-100 ppm civarında, tatlı sularda 0,01-1,50 ppm civarında, deniz sularında ise 4-6 ppm civarında bulunur (Morgan 1980). Ticari üretime uygun yerler ise Şekil 1.3'de görüldüğü gibi dünyanın yalnızca belirli bölgelerinde mevcuttur. Çizelge 1.2'de ve Şekil 1.4'de görüldüğü üzere bilinen bor rezervlerinde ve dünyadaki bor üretiminde en büyük pay Türkiye'ye aittir.



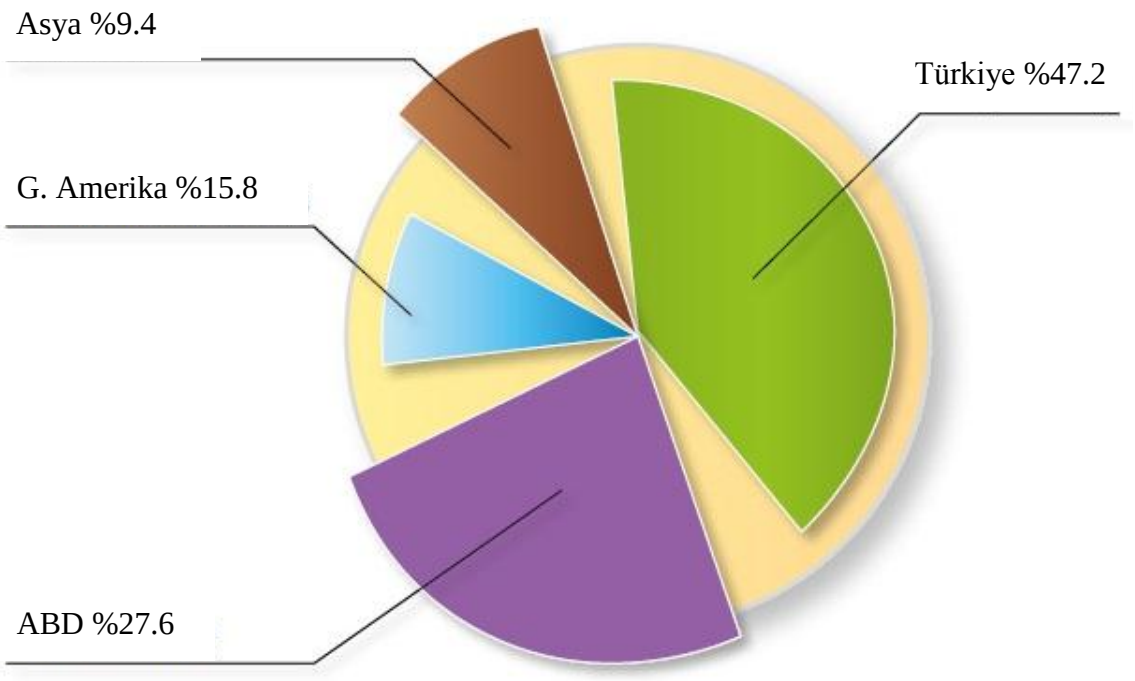
Şekil 1.2 Silisyum elementine kıyasla yeryüzündeki elementlerin miktarları (Anonim 2002)



Şekil 1.3 Dünyadaki bor rezervlerinin dağılımı (Helvacı 2000)

Çizelge 1.2 Dünyada bilinen bor rezervleri (Anonim 2013)

Ülkeler	**Toplam Rezerv (ton B_2O_3)**	**Dağılım (%)**
Türkiye	935.800.000	72,50
Rusya	100.000.000	7,70
ABD	80.000.000	6,20
Çin	47.000.000	3,60
Şili	41.000.000	3,20
Peru	22.000.000	1,70
Sırbistan	22.000.000	1,70
Bolivya	19.000.000	1,50
Kazakistan	15.000.000	1,20
Arjantin	9.000.000	0,70
TOPLAM	1.290.800.000	100,00



Şekil 1.4 Dünya Bor Üretiminin Bölgelere göre dağılımı (Anonim 2012)

1.2 Bor Mineralleri

Karmaşık bir kimyaya sahip olan ve bu yönüyle silisyuma benzerlik gösteren bor doğada element halinde bulunmaz (Cotton 1988). Bor doğada mineral yapılar şeklinde bulunur. Bu mineraller Sodyum, Magnezyum, Kalsiyum, Silisyum gibi elementlerin bor oksitle (B_2O_3) yaptığı bileşiklerdir. Doğada 230'dan fazla bor minerali olduğu bilinmektedir. (Anovitz 1996). Bunlar içerisinde ticari üretimde en çok kullanılanlar Çizelge 1.3'de verilmiştir. Ülkemizde bulunan bor cevherleri ve rezerv miktarları Çizelge 1.4'de ve Çizelge 1.5'de verilmiştir.

Çizelge 1.3 Ticari Öneme Sahip Bazı Bor Mineralleri (Smith 1992)

Mineral	**Kimyasal Formül**	**% B_2O_3**
Sasolit	$B(OH)_3$	56,3
Kernit (Razorit)	$Na_2O.2B_2O_3.4H_2O$	50,9
Kolemanit	$2CaO.3B_2O_3.5H_2O$	50,8
Hidroborasit	$CaO.MgO.3B_2O_3.6H_2O$	50,5
Probertit	$Na_2O.2CaO.5B_2O_3.10H_2O$	49,6
Tinkalkonit	$Na_2O.2B_2O_3.4.67H_2O$	48,8
Meyerhofferit	$2CaO.3B_2O_3.7H_2O$	46,7
Hovlit	$2CaO.5B_2O_3.2SiO_2.5H_2O$	44,4
Üleksit	$Na_2O.2CaO.5B_2O_3.16H_2O$	43,0
İnyoit	$2CaO.3B_2O_3.13H_2O$	37,6
İnderit	$2MgO.3B_2O_3.15H_2O$	37,3
Boraks (Tinkal)	$Na_2O.2B_2O_3.10H_2O$	36,5
Datolit	$2CaO.B_2O_3.2SiO_2.H_2O$	21,8

Çizelge 1.4 Türkiye'de bilinen bor cevheri rezervleri (Anonim 2013)

Cevher	**Rezerv (ton)**	**Dağılım (%)**
Kolemanit (Emet)	1.794.246.347	54,73
Tinkal (Kırka)	841.326.769	25,66
Kolemanit-Üleksit (Bigadiç)	637.130.678	19,44
Kolemanit (Kestelek)	5.623.063	0,17
TOPLAM	3.278.326.857	100,00

Çizelge 1.5 Ülkemizde bulunan ticari öneme sahip bazı bor mineralleri (Anonim 2013)

Mineral	**Formülü**	**% B_2O_3**	**Bulunduğu yer**	**Sudaki çözünürlüğü**
Kernit (Razorit)	$Na_2O.2B_2O_3.4H_2O$	51,0	Kırka	Yüksek
Kolemanit	$2CaO.3B_2O_3.5H_2O$	50,8	Emet, Kırka, Bigadiç, Kestelek	Çok düşük
Hidroborasit	$CaO.MgO.3B_2O_3.6H_2O$	50,5	Emet, Kırka, Bigadiç	Yüksek
Pandermit (Prayseit)	$Ca_2[B_5O_7(OH)_5].H_2O$	49,8	Kırka, Bandırma, Bigadiç,Susurluk	Düşük
Probertit	$Na_2O.2CaO.5B_2O_3.10H_2O$	49,6	Emet, Bigadiç, Kestelek	Düşük
Üleksit	$Na_2O.2CaO.5B_2O_3.16H_2O$	43,0	Emet, Kırka, Bigadiç, Kestelek	Orta
Boraks (Tinkal)	$Na_2O.2B_2O_3.10H_2O$	36,6	Kırka	Çok yüksek

1.2.1 Kernit (razorit) minerali



Şekil 1.5 Kernit (Razorit) minerali örneği (İTÜ 2015)

Kimyasal formülü $Na_2O.2B_2O_3.4H_2O$ olan kernit minerali ülkemizde Eskişehir'in Kırka ilçesi, Kütahya'nın Emet ilçesi, Balıkesir'in Bigadiç ilçesi ve Bursa'nın Kestelek ilçesi civarlarında bulunan madenlerden çıkarılmaktadır (Helvacı 2000). Dünyada Türkiye, Arjantin ve ABD'de bulunmaktadır. Beyaz veya renksiz halde bulunur, yoğunluğu 1.95 g/cm^3 olup kütlece B_2O_3 içeriği %51.0'dır. Soğuk suda yavaşça, sıcak suda ise hızlıca çözünür (Mindat 2015).

1.2.2 Kolemanit minerali



Şekil 1.6 Kolemanit minerali örneği (İTÜ 2015)

Kimyasal formülü $2CaO.3B_2O_3.5H_2O$ olan kolemanit minerali ülkemizde Eskişehir'in Kırka ilçesi, Kütahya'nın Emet ilçesi, Balıkesir'in Bigadiç ilçesi ve Bursa'nın Kestelek ilçesi civarlarında bulunan madenlerden çıkarılmaktadır. (Helvacı 2000). Dünyada Türkiye, Arjantin, Bolivya, Kanada, Yunanistan, İran, Kazakistan, Meksika, Sırbistan ve ABD'de bulunmaktadır. Renksiz, beyaz, sarımsı halde bulunur. Yoğunluğu 2.42 g/cm^3 olup kütlece B_2O_3 içeriği %50.8'dir. Soğuk suda çözünürlüğü düşük olup hidroklorik asit çözeltilerinde hızlıca çözünür (Mindat 2015).

1.2.3 Hidroborasit minerali



Şekil 1.7 Hidroborasit minerali örneği (İTÜ 2015)

Kimyasal formülü $CaO.MgO.3B_2O_3.6H_2O$ olan hidroborasit minerali ülkemizde Eskişehir'in Kırka ilçesi, Kütahya'nın Emet ilçesi, Balıkesir'in Bigadiç ilçesi civarlarında bulunan madenlerden çıkarılmaktadır (Helvacı 2000). Dünyada Türkiye, Arjantin, Azerbaycan, Kanada, Çin, Almanya, İran, Kazakistan ve ABD'de bulunmaktadır. Beyaz veya renksiz halde bulunur. Yoğunluğu 1.95 g/cm^3 olup kütlece B_2O_3 içeriği % 50.5'dir. Soğuk suda neredeyse hiç çözünmez (Mindat 2015).

1.2.4 Pandermit (prayseit) minerali



Şekil 1.8 Pandermit minerali örneği (İTÜ 2015)

Kimyasal formülü $Ca_2[B_5O_7(OH)_5].H_2O$ olan pandermit minerali ülkemizde Eskişehir'in Kırka ilçesi, Balıkesir'in Bandırma, Bigadiç ve Susurluk ilçelerinin civarlarında bulunan madenlerden çıkarılmaktadır (Helvacı 2000). Dünyada Türkiye, Kanada, Almanya, Kazakistan, Meksika, Rusya ve ABD'de bulunmaktadır. Beyaz veya renksiz halde bulunur. Yoğunluğu 2.42 g/cm^3 olup kütlece B_2O_3 içeriği %49.8'dir. Suda çözünmez, asit çözeltilerinde çözünebilir (Mindat 2015).

1.2.5 Probertit minerali



Şekil 1.9 Probertit minerali örneği (İTÜ 2015)

Kimyasal formülü $Na_2O.2CaO.5B_2O_3.10H_2O$ olan probertit minerali ülkemizde Kütayha'nın Emet ilçesi, Balıkesir'in Bigadiç ilçesi ve Bursa'nın Kestelek ilçesi civarlarında bulunan madenlerden çıkarılmaktadır (Helvacı 2000). Dünyada Türkiye, Arjantin, Kanada, Şili, Almanya ve ABD'de bulunmaktadır. Beyaz veya renksiz halde bulunur. Yoğunluğu 2.14 g/cm^3 olup kütlece B_2O_3 içeriği %49.6'dır. Soğuk ve sıcak suda kısmen çözünürken seyreltik asit çözeltilerinde tamamen çözünebilir (Mindat 2015).

1.2.6 Üleksit minerali



Şekil 1.10 Üleksit minerali örneği (İTÜ 2015)

Kimyasal formülü $Na_2O.2CaO.5B_2O_3.16H_2O$ olan üleksit minerali ülkemizde Balıkesir'in Bigadiç ilçesi, Eskişehir'in Kırka ilçesi, Kütahya'nın Emet ilçesi ve Balıkesir'in Bigadiç ilçesi civarlarında bulunan madenlerden çıkarılmaktadır (Helvacı 2000). Dünyada Türkiye, Arjantin, Bolivya, Çin, Kanada, Şili, Almanya, İran, Kazakistan, Peru, Rusya, Sırbistan, Türkmenistan ve ABD'de bulunmaktadır. Beyaz, renksiz veya gri halde bulunur. Yoğunluğu 1.95 g/cm^3 olup kütlece B_2O_3 içeriği %43.0'dır. Soğuk suda çok az miktarda sıcak suda daha yüksek miktarda çözünür (Mindat 2015).

1.2.7 Boraks (tinkal) minerali

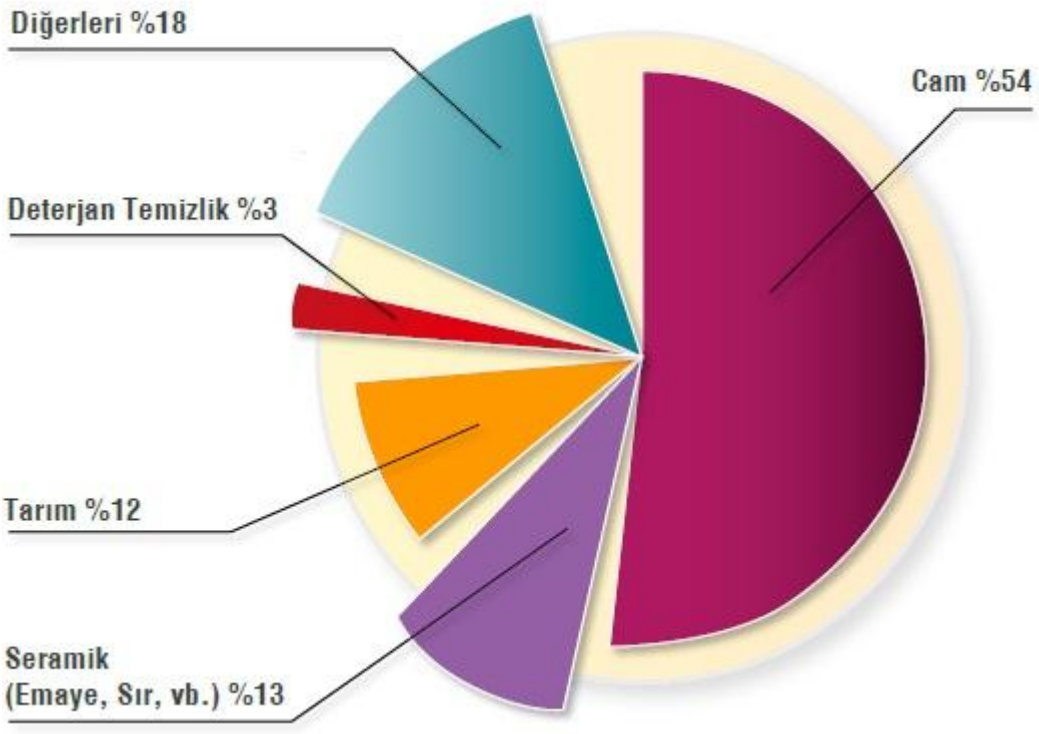


Şekil 1.11 Boraks minerali örneği (İTÜ 2015)

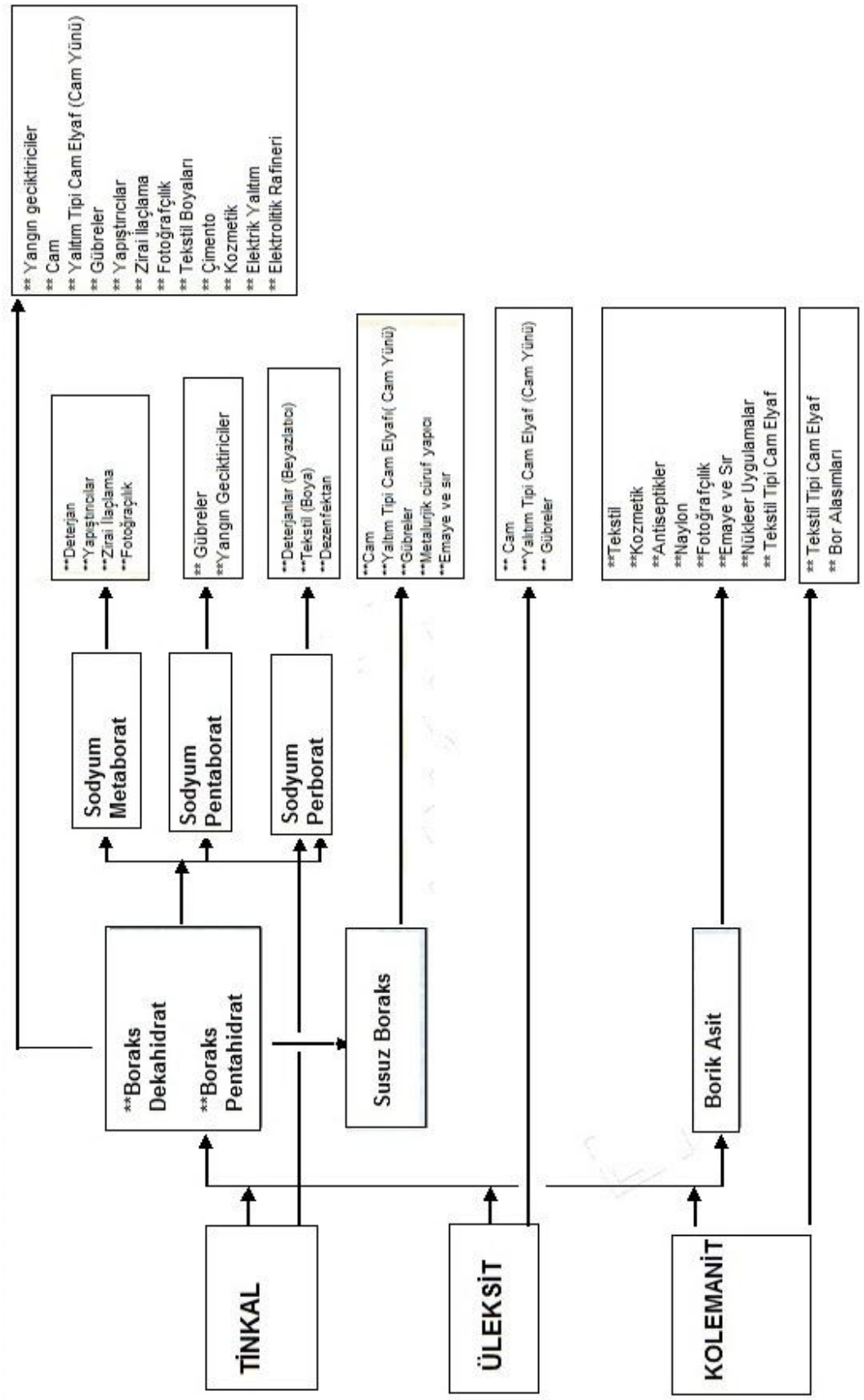
Kimyasal formülü $Na_2O.2B_2O_3.10H_2O$ olan boraks minerali ülkemizde Eskişehir'in Kırka ilçesi civarlarında bulunan madenlerden çıkarılmaktadır (DPT 2006). Dünyada Türkiye, Arjantin, Bolivya, Çin, İtalya, Hindistan, Kazakistan, Meksika, Ukrayna-Kırım ve ABD'de bulunmaktadır. Beyaz, renksiz, gri sarımsı halde bulunur. Yoğunluğu 1.71 g/cm^3 olup kütlece B_2O_3 içerigi % 36.6'dır (Mindat 2015).

1.3 Bor Ürünleri ve Kullanım Alanları

Bor elementi, konsantre bor cevherleri şeklinde, boraks, borik asit, boroksit şeklinde, disodyum tetraborat, potasyum pentaborat gibi borat tuzları şeklinde sanayinin birçok dalında kullanılmaktadır. Bu dalların başlıcaları cam, seramik, tarım, deterjan ve temizlik maddeleri olarak sıralanabilir. Ayrıca uzay ve havacılık uygulamalarında, askeri araçlarda, elektronikte, iletişim araçlarında, otomotivde, inşaat sanayiinde, polimerlerde, metalürjide ve kimya sanayiinde de bor kullanılmaktadır (Anonim 2013). Sodyum pentaborat sudaki yüksek çözünürlüğü, (Garett 1998) molekül başına içerdiği yüksek B_2O_3 yüzdesi ve halihazırda talebi olması ile önemli bir alternatif ürün olma potansiyeline sahiptir. Bor bileşiklerinin sektörlere göre kullanım oranları şekil 1.12'de, bor bileşiklerinin kullanıldığı sanayi dalları ise şekil 1.13'de görülmektedir.



Şekil 1.12 Bor bileşiklerinin sektörlere göre kullanım oranları (Anonim 2013)



Şekil 1.13 Bor bileşiklerinin kullanım alanları (Anonim 2013)

1.4 Kükürt Dioksit

Kükürt oksitlerin en büyük kaynağı yapısında kükürt bulunduran fosil yakıtların özellikle de kömürün yakılmasıyla açığa çıkan baca gazlarıdır. Yanma sonucu açığa çıkan kükürt oksitlerin %97 ila %99 kadarı kükürt dioksit olup geri kalan kısmın neredeyse tamamı da kükürt trioksittir (Kirk 1991).

$$S_{(k)} + O_{2(g)} \rightarrow SO_{2(g)} \quad (1.1)$$

Fosil yakıtlarda ve cevherlerde bulunan demir sülfür, çinko sülfür vb minerallerin kavrulmasıyla oluşan tepkimeler şöyledir:

$$4FeS_{2(k)} + 11O_{2(g)} \rightarrow 2Fe_2O_{3(k)} + 8SO_{2(g)} \quad (1.2)$$

$$4FeS_{(k)} + 7O_{2(g)} \rightarrow 2Fe_2O_{3(k)} + 4SO_{2(g)} \quad (1.3)$$

$$2\ ZnS_{(k)} + 3O_{2(g)} \rightarrow 2ZnO_{(k)} + 2SO_{2(g)} \quad (1.4)$$

Kükürt dioksit dünya atmosferinde bulunur ancak konsantrasyonu son derece düşüktür ve 1 ppb civarındadır (Owen 1997, Taylor 1987).

Kükürt dioksit su buharı ile temas ettiği anda tepkimeye girerek sülfüroz asidi meydana getirir. O da su ile reaksiyona girerek disosye olur ve hidronyum iyonunu meydana getirir.

$$SO_{2(g)} + H_2O \rightleftharpoons H_2SO_{3(ç)} \quad (1.5)$$

$$H_2SO_{3(ç)} + H_2O \rightleftharpoons HSO_{3(ç)}^{-} + H_3O^{+}_{(ç)} \quad (1.6)$$

$$HSO_3^{-}{}_{(ç)} + H_2O \rightleftharpoons SO_3^{2-}{}_{(ç)} + H_3O^{+}_{(ç)} \quad (1.7)$$

Sülfüroz asit iki değerlikli bir asittir ve iki asit sabitine sahiptir. Birinci asit sabiti (K_{a1}) 1.6 reaksiyonu içindir ve değeri $1{,}23x10^{-2}$'dir. İkinci asit sabiti (K_{a2}), 1.7 reaksiyonu içindir ve değeri $6{,}6x10^{-8}$'dir.

Kükürt dioksit atmosferde yeterli derişime ulaştığında canlıların solunum sistemlerinde zararlı etkiler yaparlar. Buna ek olarak atmosferdeki kükürt dioksit gazı fitotoksik etki göstermektedir. Azot dioksit ile birlikte kükürt dioksit salınımı ve derişimlerini azaltmak için önlemler geliştirilmiş ve bu önlemler çok büyük ölçüde başarılı olmuştur (Kirk 1991). Kükürt dioksit'in bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri Çizelge 1.5'de verilmiştir.

Çizelge 1.6 Kükürt dioksitin bazı kimyasal ve fiziksel özellikleri (Pubchem 2015)

Atom kütlesi	64.0638 g/mol
Rengi	Renksiz
Erime noktası	-72 °C
Kaynama noktası	-10 °C
Sudaki çözünürlüğü (0°C'de)	%17.7
Buhar basıncı	237.2 kPa
Yoğunluğu	2.6288 kg/m^3
Buharlaşma entalpisi	22.92 kJ/mol

1.5 Taguchi Deney Tasarımı

Taguchi metodu ismiyle bilinen deney tasarımı yöntemi Genichi Taguchi tarafından ortogonal dizinler, gürbüz tasarım gibi kavramların kısmi faktöryel deney tasarımı yöntemine dâhil edilmesiyle meydana getirilmiştir. Taguchi kalite kavramını "Ürünün müşteriye ulaştırılmasının ardından toplumda oluşturduğu kayıp" şeklinde ele almakta, kalitenin sağlanması için en önemli adımın ise üretime geçilmeden önce yapılan tasarım aşaması olduğunu savunmaktadır. Taguchi yöntemi üretilen üründeki varyansı en aza indirmeyi amaçlamaktadır. Deney tasarımı yöntemleri içerisinde ürünün performansındaki varyansı azaltma kavramı ilk olarak Taguchi yönteminde kullanılmıştır (Şanyılmaz, 2006, Şimşek 2014).

Bu yöntemde üretim sisteminin ve ürünün performans karakteristiklerini yani sistemin ve ürünün kalitesini etkileyen faktörler kontrol edilemeyen faktörler (gürültü) ve kontrol edilebilen faktörler (tasarım faktörleri) olmak üzere iki grupta toplanır. Kontrol edilemeyen faktörler (gürültü faktörleri) üretim sistemi veya üretim ortamından kaynaklanan kontrol edilmesi çok zor ve pahalı olan veya kontrolü mümkün olmayan faktörlerdir. Bunlardaki değişimler ürünün performansı üzerine etki ederek hedeflenen performans değerlerinden sapmasına yani kalitesizliğe yol açar. Taguchi yönteminde istatistiksel yöntemler kullanılarak kontrol edilebilen faktörlerin farklı seviyeleri birbiriyle karşılaştırılıp, kontrol edilemeyen faktörlerin etkilerini en aza indiği optimum seviyeler tespit edilebilmektedir (Taguchi 2005, Şimşek 2014).

Hedeflenen değerde ve ya ortalamada oluşabilecek varyansın en aza indirilmesinde, kalitesi üretim çevresindeki değişebilecek çevre şartlarından etkilenmeyecek ürün üretiminde, kalitesi ürünü oluşturan parçalarda oluşabilecek varyanstan etkilenmeyecek ürün üretiminde, ürünlerin ömür sürelerini incelemede Taguchi deney tasarımı kullanmanın önemli olduğunu ifade etmiştir (Şimşek 2014).

Kalite artırımını amaçlayan çalışmalar üretim sırası (on-line) ve üretim sonrasında yapılan (off-line) çalışmalar şeklinde ikiye ayrılabilir. Taguchi yöntemi üretim sonrası yapılan çalışmalara girmektedir. Taguchi'nin kalite sistemi olarak adlandırdığı süreç ilk ürün tasarımını ifade eden sistem tasarımı, son üründeki varyansı en çok etkileyen faktörlerin tespit edildiği parametre tasarımı, parametre tasarımı ile elde edilen varyans azaltımını daha da azalmayı hedefleyen tolerans tasarımı olmak üzere üç adımdan oluşur (Taguchi 2005, Şimşek 2014).

Taguchi'nin kontrol edilemeyen ve kontrol edilebilen faktörlerin performans üzerine etkisini araştırmak için kullandığı istatistiki ifadelerden birisi ortalamanın standart sapmaya oranlanmasıyla elde edilen Sinyal/Gürültü oranıdır. Sinyal istenen çıktı değerlerini ifade ederken gürültü ise istenmeyen çıktı değerlerini ifade etmektedir. Bu oranın kullanılmasıyla verilerin anlaşılabilirliği kolaylaşmakta, ortalama etrafında oluşan değişkenlik ve ortalama aynı anda kontrol edilebilmekte, tek başına ortalamanın kullanılmasıyla oluşabilecek yanıltıcı çıkarımlardan sakınmak mümkün olabilmektedir (Şimşek 2014).

Hedeflenen değerin en küçük olmasının istendiği "daha küçük daha iyidir" durumunda

$$\frac{\text{Sinyal}}{\text{Gürültü}} = -10\log\left[\frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}({y_i}^2)\right] \tag{1.8}$$

Hedeflenen değerin en büyük olmasının istendiği "daha büyük daha iyidir" durumunda

$$\frac{\text{Sinyal}}{\text{Gürültü}} = -10\log\left[\frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}\left(\frac{1}{{y_i}^2}\right)\right] \tag{1.9}$$

Hedeflenen değerin nominal olmasının istendiği "nominal daha iyidir" durumunda

$$\frac{\text{Sinyal}}{\text{Gürültü}} = -10\log\left[\frac{{y_{ort}}^2}{s^2}\right] \tag{1.10}$$

Verilen eşitliklerde s varyansı, y performans karekteristiğini, i deneyin sırasını, n toplam deney sayısını ifade eder.

Deneysel çalışmalarda kullanılan faktörlerin ve seviyelerin sayıları birden çok olduğundan bunların bütün kombinasyonlarını denemek gerek zaman gerek işçilik gerekse de maliyet açısından çok büyük kayba neden olur. Bu kayıpları en aza indirmek için Taguchi yönteminde ortogonal dizinler kullanılarak mümkün olan bütün deney kombinasyonları yerine bu kombinasyonların bir kısmı kullanılır. Bu ise her seferinde faktör seviyelerini tek tek değiştirmektense bütün faktörlerin aynı anda değiştirilmesiyle elde edilir. Bu yöntemle elde edilen deney tasarımı deney maliyetlerini çok ciddi oranda düşürür. Kısmi faktöriyel bir deney tasarımı yöntemi olan Taguchi yöntemi bütün deney kombinasyonlarını içeren faktöriyel tasarımının % 90'ı kadar etkilidir. Çoğu durumda üretimde doğrudan kullanılabilir. Bununla beraber bu yöntemde faktörler arasında oluşabilecek etkileşimleri ihmal edilir ve tam faktöriyel deney tasarımıyla kıyaslandığında bu durum düşük de olsa hata getirme ihtimalini doğurur. Deney maliyetlerinden elde edilen ciddi miktardaki tasarrufla kıyaslandığında bu kayıp çoğu durumda önemsiz kalmaktadır. Ortogonal dizinlerin gösterimini $L_a(b^c)$ şeklinde yapılır. Bu ifadede c faktör sayısını, b her faktörün seviyelerinin sayısını, a deney sayısını L ise latin kare tasarımı ifade eder (Şanyılmaz, 2006).

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1 Üleksitin Farklı Ortamlardaki Çözünürlüğüyle İlgili Yayınlar

Bor bileşiklerinin üretiminde karşılaşılan sorunlara çözümler getirmesi ve mevcut üretim yöntemlerine alternatif oluşturması amacıyla ve üleksit cevherinin suda çözünürlüğü üzerine birçok çalışma yapılmıştır.

Kavcı ve arkadaşları (2014) üleksit cevherinin sodyum hidrojen fosfat çözeltilerindeki çözünme kinetiğini araştırmışlardır. Çalışmada sıcaklığın, parçacık boyutunun, katı-sıvı oranının ve sodyum hidrojen fosfat çözeltisinin derişiminin üleksitin çözünürlüğü üzerine etkisi incelenmiştir. Sıcaklık arttıkça üleksitin çözünürlüğü artmış, partikül boyutu küçüldükçe çözünürlük artmış, katı sıvı oranı arttıkça çözünürlük azalmış, sodyum hidrojen fosfat çözeltisinin derişimi arttıkça üleksitin çözünürlüğü artmıştır. Üleksitin sodyum hidrojen fosfat çözeltisindeki çözünmesinin büzülen nüve modeline uygun olarak gerçekleştiği saptanmıştır (Kavcı 2014).

Demirkıran ve arkadaşları (2013) kalsine üleksit cevherinin amonyum asetat çözeltilerindeki çözünme kinetiğini araştırmışlardır. Çalışmada sıcaklığın, parçacık boyutunun, katı-sıvı oranının ve amonyum asetat çözeltisinin derişiminin üleksitin çözünürlüğü üzerine etkisi incelenmiştir. Sıcaklık arttıkça üleksitin çözünürlüğü artmış, partikül boyutu küçüldükçe çözünürlük artmış, katı sıvı oranı arttıkça çözünürlük azalmış, amonyum asetat çözeltisinin derişimi arttıkça üleksitin çözünürlüğü artmıştır. Üleksitin amonyum asetat çözeltisindeki çözünmesinin büzülen nüve modeline uygun olarak gerçekleştiği saptanmıştır (Demirkıran 2013).

Sert ve arkadaşları (2012) üleksit cevherinin trona ve kireç çözeltilerindeki çözünme kinetiğini araştırmışlardır. Çalışmada sıcaklığın ve reaksiyon süresinin üleksitin

çözünürlüğü üzerine etkisi incelenmiştir. Sıcaklık ve süre arttıkça üleksitin çözünürlüğünün arttığı gözlemlenmiştir (Sert 2012).

Kuşlu ve arkadaşları (2010) üleksit cevherinin karbondioksitle doyurulmuş su içerisindeki çözünme kinetiğini araştırmışlardır. Çalışmada sıcaklığın, parçacık boyutunun, katı-sıvı oranının ve karbondioksit besleme hızının üleksitin çözünürlüğü üzerine etkisi incelenmiştir. Sıcaklık arttıkça üleksitin çözünürlüğü artmış, partikül boyutu küçüldükçe çözünürlük artmış, katı sıvı oranı arttıkça çözünürlük azalmıştır. Karbondioksit akış hızının üleksitin çözünürlüğü üzerinde etkisi olmadığı görülmüştür. Üleksitin karbondioksitle beslenmiş sudaki çözünmesinin büzülen nüve modeline uygun olarak gerçekleştiği saptanmıştır (Kuşlu 2010).

Ekmekyapar ve arkadaşları (2010) üleksit cevherinin sitrik asit çözeltilerindeki çözünme kinetiğini araştırmışlardır. Çalışmada sıcaklığın, parçacık boyutunun, katı-sıvı oranının ve sitrik asit çözeltisinin derişiminin üleksitin çözünürlüğü üzerine etkisi incelenmiştir. Sıcaklık arttıkça üleksitin çözünürlüğü artmış, partikül boyutu küçüldükçe çözünürlük artmış, katı sıvı oranı arttıkça çözünürlük azalmış, sitrik asit çözeltisinin derişimi arttıkça üleksitin çözünürlüğü artmıştır. Üleksitin sitrik asit çözeltisindeki çözünmesinin büzülen nüve modeline uygun olarak gerçekleştiği saptanmıştır (Ekmekyapar 2010).

Demirkıran (2009) üleksit cevherinin amonyum nitrat çözeltilerindeki çözünme kinetiğini incelemiştir. Çalışmada sıcaklığın, parçacık boyutunun, katı-sıvı oranının ve amonyum nitrat çözeltisinin derişiminin üleksitin çözünürlüğü üzerine etkisi incelenmiştir. Sıcaklık arttıkça üleksitin çözünürlüğü artmış, partikül boyutu küçüldükçe çözünürlük artmış, katı sıvı oranı arttıkça çözünürlük azalmış, amonyum nitrat çözeltisinin derişimi arttıkça (H_3O^+) iyonunun derişimi artmış ve üleksitin çözünürlüğü artmıştır. Üleksitin amonyum nitrat çözeltisindeki çözünmesinin büzülen nüve modeline uygun olarak gerçekleştiği saptanmıştır (Demirkıran 2009).

Doğan ve arkadaşları (2009) üleksitin fosforik asit çözeltilerindeki çözünme kinetiğini araştırmışlardır. Çalışmada sıcaklığın, karıştırma hızının, parçacık boyutunun, katı-sıvı oranının ve fosforik asit çözeltisinin derişiminin üleksitin çözünürlüğü üzerine etkisi incelenmiştir. Karıştırma hızının artışıyla üleksitin fosforik asit çözeltisindeki çözünürlüğü artmış, parçacık boyutunun azalmasıyla çözünürlüğü artmış, katı-sıvı oranının artışıyla çözünürlük hızı azalmış, sıcaklığın artışıyla çözünürlük artmıştır. Fosforik asit çözeltisinin derişiminin artışıyla üleksitin çözünürlüğü artmış ancak asit derişimininin 0.7 M ve üzerine çıktığı zaman oluşan borik asitin parçacıklar üzerinde kül filmi oluşturduğu ve böylece çözünme hızının azaldığı rapor edilmiştir (Doğan 2009).

Ekmekyapar ve arkadaşları (2008) üleksitin asetik asit çözeltilerindeki çözünme kinetiğini araştırmışlardır. Çalışmada sıcaklığın, parçacık boyutunun, katı-sıvı oranının ve asetik asit çözeltisinin derişiminin üleksitin çözünürlüğü üzerine etkisi incelenmiştir. Sıcaklık arttıkça üleksitin çözünürlüğü artmış, partikül boyutu küçüldükçe çözünürlük artmış,katı sıvı oranı arttıkça çözünürlük azalmış, asetik asit çözeltisinin derişimi arttıkça üleksitin çözünürlüğü artmıştır. Üleksitin asetik asit çözeltisindeki çözünmesinin büzülen nüve modeline uygun olarak gerçekleştiği saptanmıştır (Ekmekyapar 2008).

Demirkıran ve arkadaşları (2008) üleksitin amonyum asetat çözeltilerindeki çözünme kinetiğini araştırmışlardır. Çalışmada sıcaklığın, karıştırma hızının, parçacık boyutunun, katı-sıvı oranının ve amonyum asetat çözeltisinin derişiminin üleksitin çözünürlüğü üzerine etkisi incelenmiştir. Karıştırma hızının çözünürlük üzerine etkisi olmadığı tespit edilmiştir. Sıcaklık arttıkça üleksitin çözünürlüğü artmış, partikül boyutu küçüldükçe çözünürlük artmış, katı sıvı oranı arttıkça çözünürlük azalmış, amonyum asetat çözeltisinin derişimi arttıkça üleksitin çözünürlüğü artmıştır. Üleksitin amonyum asetat çözeltisindeki çözünmesinin büzülen nüve modeline uygun olarak gerçekleştiği saptanmıştır (Demirkıran 2008).

Gür ve arkadaşları (2008) üleksitin perklorik asit çözeltilerindeki çözünme kinetiğini araştırmışlardır. Çalışmada sıcaklığın, karıştırma hızının, parçacık boyutunun, katı-sıvı oranının ve perklorik asit çözeltisinin derişiminin üleksitin çözünürlüğü üzerine etkisi incelenmiştir (Gür 2008).

Tunç (2008) üleksitin fosforik asit çözeltilerindeki çözünme kinetiğini incelemiştir. Çalışmada sıcaklığın, karıştırma hızının, parçacık boyutunun, katı-sıvı oranının ve fosforik asit çözeltisinin derişiminin üleksitin çözünürlüğü üzerine etkisi incelenmiştir. Sıcaklık arttıkça üleksitin çözünürlüğü artmış, partikül boyutu küçüldükçe çözünürlük artmış, katı sıvı oranı arttıkça çözünürlük azalmış, fosforik asit çözeltisinin derişimi arttıkça üleksitin çözünürlüğü artmıştır (Tunç 2008).

Demirkıran ve arkadaşları (2008) farklı sıcaklıklarda dehidre edilmiş üleksit örneklerinin amonyum klorür çözeltilerindeki çözünme kinetiğini araştırmışlardır. Çalışmada dehidrasyon sıcaklığının, tepkime sıcaklığının sıcaklığın, parçacık boyutunun, katı-sıvı oranının ve amonyum klorür derişiminin üleksitin çözünürlüğü üzerine etkisi incelenmiştir. Dehidrasyon sıcaklığı arttıkça üleksitin çözünürlüğü artmış, amonyum klorür çözeltisinin derişiminin artırılmasıyla çözünürlük artmış, partikül boyutu küçüldükçe çözünürlük artmış, katı sıvı oranı arttıkça çözünürlük azalmış, amonyum klorür çözeltisinin derişimi arttıkça üleksitin çözünürlüğü artmıştır. Üleksitin amonyum klorür çözeltisindeki çözünürlüğünün ikinci dereceden bir tepkime olduğu saptanmıştır (Demirkıran 2008).

Demirkıran ve arkadaşları (2007) üleksitin perklorik asit çözeltilerindeki çözünme kinetiğini araştırmışlardır. Çalışmada sıcaklığın, parçacık boyutunun, karıştırma hızının, katı-sıvı oranının ve perklorik asit derişiminin üleksitin çözünürlüğü üzerine etkisi incelenmiştir. Tepkime sıcaklığı arttıkça üleksitin çözünürlüğü artmış, perklorik asit çözeltisinin derişiminin artırılmasıyla çözünürlük artmış, partikül boyutu küçüldükçe çözünürlük artmıştır (Demirkıran 2007).

Künkül ve arkadaşları (2007) kalsine üleksit cevherinin amonyum karbonat çözeltilerindeki çözünme kinetiğini araştırmışlardır. Çalışmada sıcaklığın, katı-sıvı oranının ve amonyum karbonat çözeltisinin derişiminin üleksitin çözünürlüğü üzerine etkisi incelenmiştir. Sıcaklık arttıkça üleksitin çözünürlüğü artmış, partikül boyutu küçüldükçe çözünürlük artmış, katı sıvı oranı arttıkça çözünürlük azalmış, amonyum karbonat çözeltisinin derişimi arttıkça üleksitin çözünürlüğü artmıştır (Künkül 2007).

Gür ve arkadaşları (2007) üleksitin sülfürik asit çözeltilerindeki, hidroklorik asit çözeltilerindeki, hidroklorik asit sülfürik-asit karışımı içeren çözeltilerdeki çözünme kinetiğini ve çözünme mekanizmasını araştırmışlardır. Çalışmada sülfürik asit çözeltisinin derişiminin, hidroklorik asit-sülfürik asit karışımlarının, sülfat iyonu derişiminin üleksitin çözünürlüğü üzerine etkisi incelenmiştir (Gür 2007).

Küçük (2006) Taguchi yöntemiyle üleksitin amonyum klorür çözeltilerindeki optimum çözünme koşullarını araştırmıştır. Çalışmada tepkime sıcaklığının, tepkime süresinin, parçacık boyutunun, katı-sıvı oranının ve amonyum klorür derişiminin üleksitin çözünürlüğü üzerine etkisi incelenmiştir (Küçük 2006).

Küçük ve arkadaşları (2005) Taguchi yöntemiyle üleksitin kükürt dioksit ile doyurulmuş sulu çözeltilerdeki optimum çözünme koşullarını araştırmışlardır. Çalışmada tepkime sıcaklığının, tepkime süresinin, parçacık boyutunun, karıştırma hızının, katı-sıvı oranının üleksitin çözünürlüğü üzerine etkisi incelenmiştir (Küçük 2005).

Alkan ve arkadaşları (2004) üleksit cevherinin okzalik asit çözeltilerindeki çözünme kinetiğini araştırmışlardır. Çalışmada sıcaklığın, katı-sıvı oranının, karıştırma hızının, tanecik boyutunun, kalsinasyon sıcaklığının ve okzalik asit çözeltisinin derişiminin üleksitin çözünürlüğü üzerine etkisi incelenmiştir. Sıcaklık arttıkça üleksitin çözünürlüğü artmış, partikül boyutu küçüldükçe çözünürlük artmış, okzalik asit çözeltisinin derişimi arttıkça üleksitin çözünürlüğü artmıştır (Alkan 2004).

Künkül ve arkadaşları (2003) üleksit cevherinin amonyum sülfat çözeltilerindeki çözünme kinetiğini araştırmışlardır. Çalışmada sıcaklığın, katı-sıvı oranının, karıştırma hızının ve amonyum sülfat çözeltisinin derişiminin üleksitin çözünürlüğü üzerine etkisi incelenmiştir. Sıcaklık arttıkça üleksitin çözünürlüğü artmış, partikül boyutu küçüldükçe çözünürlük artmış, katı sıvı oranı arttıkça çözünürlük azalmış, karıştırma hızı arttıkça çözünürlük artmış, amonyum sülfat çözeltisinin derişimi arttıkça üleksitin çözünürlüğü artmıştır. Tepkimenin kül filmi modeline uyduğu tespit edilmiştir (Künkül 2003).

Alkan ve arkadaşları (2000) üleksitin EDTA çözeltilerindeki çözünme kinetiğini araştırmışlardır. Çalışmada tepkime sıcaklığının sıcaklığın, parçacık boyutunun, pH'nın ve EDTA çözeltisinin derişiminin üleksitin çözünürlüğü üzerine etkisi incelenmiştir. EDTA çözeltisinin derişiminin artırılmasıyla çözünürlük artmış, partikül boyutu küçüldükçe çözünürlük artmış, pH azaldıkça üleksitin çözünürlüğü artmıştır. Üleksitin EDTA çözeltisindeki çözünmesinin büzülen nüve modeline uygun olarak gerçekleştiği saptanmıştır (Alkan 2008).

Tunç ve arkadaşları (1999) üleksitin Sülfürik asit çözeltilerindeki çözünme mekanizmasını araştırmışlardır. Çalışmada sülfürik asit çözeltisinin derişiminin, sülfat iyonunun üleksitin çözünürlüğü üzerine etkisi incelenmiştir. Sülfürik asit çözeltisinin derişiminin artırılmasıyla çözünürlük artmış, sülfat iyonunun derişiminin artmasıyla çözünürlük azalmıştır. Bu durum sülfat iyonunun kalsiyum sülfat filmi oluşturmasına bağlanmıştır (Tunç 1999).

Künkül ve arkadaşları (1997) üleksitin karbondioksitle doyurulmuş amonyak çözeltilerindeki çözünme kinetiğini araştırmışlardır. Çalışmada tepkime sıcaklığının sıcaklığın, kalsinasyon sıcaklığının parçacık boyutunun, katı/sıvı oranının, karbondioksit akış hızının, karıştırma hızının ve amonyak çözeltisinin derişiminin üleksitin çözünürlüğü üzerine etkisi incelenmiştir. Amonyak çözeltisinin derişiminin artırılmasıyla çözünürlük artmış, partikül boyutu küçüldükçe çözünürlük artmış,

katı/sıvı oranı azaldıkça üleksitin çözünürlüğü artmıştır. Karıştırma hızı ve karbondioksit akış hızının üleksitin çözünürlüğü üzerinde etkisi olmadığı tespit edilmiştir. Üleksitin karbondioksitle doyurulmuş amonyak çözeltilerindeki çözeltisindeki çözünmesinin büzülen nüve modeline uygun olarak gerçekleştiği saptanmıştır (Künkül 1997).

Kocakerim ve arkadaşları (1993) kalsine edilmiş ve edilmemiş üleksitin karbon dioksit ile doyurulmuş sulardaki çözünme kinetiğini araştırmışlardır. Çalışmada tepkime sıcaklığının, parçacık boyutunun, kalsinasyon sıcaklığının üleksitin çözünürlüğü üzerine etkisi incelenmiştir. Sıcaklığın artırılmasıyla çözünürlük artmış, partikül boyutu küçüldükçe çözünürlük artmıştır (Kocakerim 1993).

Alkan ve arkadaşları (1987) üleksitin kükürt dioksit ile doyurulmuş sulardaki çözünme kinetiğini araştırmışlardır. Çalışmada tepkime sıcaklığının, parçacık boyutunun, gaz akış hızının üleksitin çözünürlüğü üzerine etkisi incelenmiştir. Sıcaklığın artırılmasıyla çözünürlük artmış, partikül boyutu küçüldükçe çözünürlük artmış, gaz akış hızının artış veya azalışı çözünürlüğü etkilememiştir (Alkan 1987).

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1 Materyaller ve Hazırlanmaları

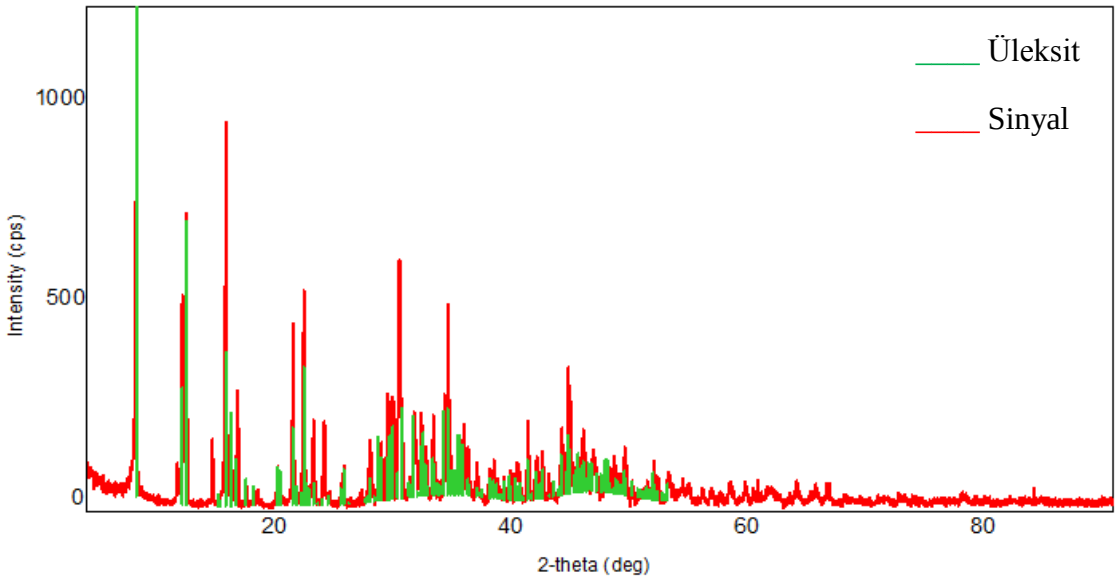
Deneyde kullanılan üleksit cevheri Eti Maden İşletmelerinden tedarik edilmiştir. Bu cevher herhangi bir temizlemeye tabii tutulmadan doğrudan öğütülmüştür. Öğütülen cevherin B_2O_3 ve SO_4 analizleri gravimetrik yöntemle ve Na, Ca, Mg, Al, Fe, Si safsızlıkları ICP-MS cihazıyla tespit edilmiş, cevherin yapısını XRD cihazında analiz edilerek kimyasal yapısının üleksit ($Na_2O.2CaO.5B_2O_3.8H_2O$) formunda olduğu teyit edilmiştir. Öğütülen cevher ASTM E11:95 standardındaki elekler kullanılarak -45µ, -75µ, -150µ, -250µ'lik fraksiyonlara ayrılmıştır. Çalışmalarda kullanılan üleksit cevheri fraksiyonlarının kimyasal analizi Çizelge 3.1'de verilmektedir. Kullanılan üleksit cevherinin XRD si de Şekil 3.1'de görülmektedir. Şekilde görülen grafikte kırmızı çizgi ölçüm sonuçlarını yeşil çizgi ise üleksitin referans piklerini göstermektedir. XRD sonuçlarına göre cevherde üleksit bulunmakta diğer bileşikler ise cihazın tespit edebileceği limitin altında kalmaktadır.

Deneylerde kullanılan kükürt dioksit gazı Linde Gaz'dan temin edilmiştir ve %99.99 saflıktadır. Kullanılan saf su Millipore marka saf su cihazı ile üretilmiş olup iletkenliği en fazla 8µS'dir.

Çalışmalarda kullanılan sodyum hidroksit, mannitol, fenolfitalein, metil kırmızısı, okzalik asit gibi kimyasallar Merck firmasından tedarik edilmiştir.

Çizelge 3.1 Çalışmalarda kullanılan öğütülmüş üleksit cevheri fraksiyonlarının kimyasal analizi

Fraksiyon, µm	B_2O_3 %	CaO %	Na_2O %	MgO %	Al_2O_3 %	Fe_2O_3 %	SiO_2 %	SO_4 %
-250	39,27	17,26	5,42	1,3	0,05	0,01	1,83	0,02
-150	40,49	16,6	5,59	1,33	0,03	0,02	2,11	0,02
-75	36,59	17,71	4,71	2,24	0,05	0,02	5,56	1,94
-45	36,94	18,70	3,50	2,50	0,04	0,04	2,28	0,25



Şekil 3.1 Çalışmalarda kullanılan üleksit cevherinin XRD grafiği

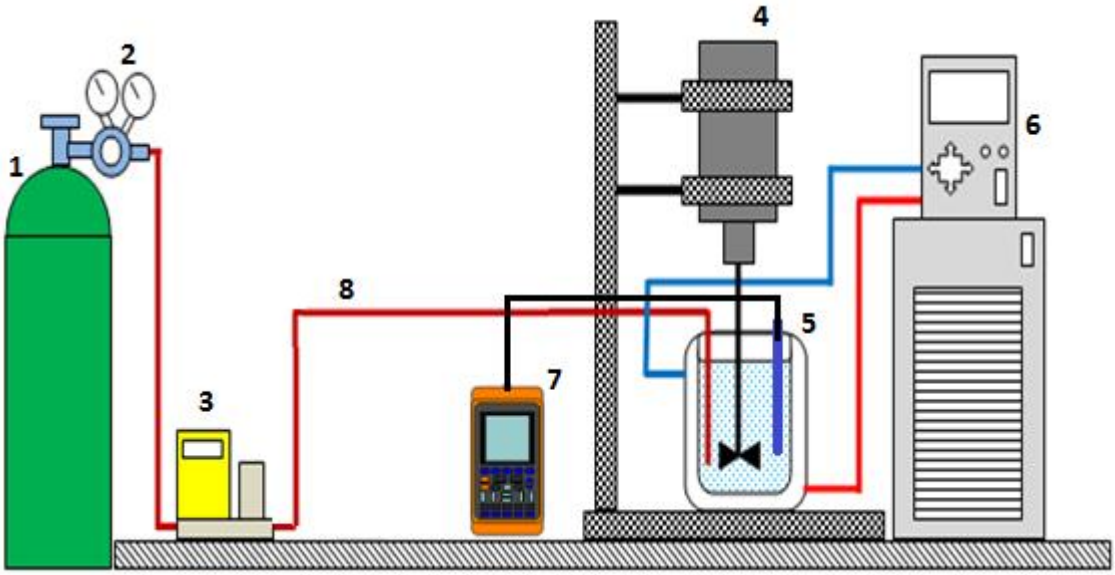
3.2 Deneysel Sistem

Deneyler 1 Litre hacimli çift cidarlı borosilikat cam reaktörde gerçekleştirilmiştir. Reaktördeki karıştırma Mtops marka devir ayarlı mekanik karıştırıcıyla, sıcaklık kontrolü Polyscience marka ısıtmalı-soğutmalı su sirkülatörüyle sağlanmıştır. Reaktöre beslenen kükürt dioksit gazı Aalborg marka debimetreli gaz regülatörüyle ayarlanmıştır. Reaktörün iç kısmındaki pH'nın ve sıcaklığın ölçümü ise Adwa marka pH metre ile yapılmıştır. Deney sisteminin şeması Şekil 3.2'de gösterilmiştir.

Reaktöre 500 mL su konmuş ve karıştırıcının dönme hızı 300 dev/dak'a ayarlanmıştır. Sirkülatör deney sıcaklığına ayarlanmış ve suyun sıcaklığı deney sıcaklığına gelinceye kadar beklenmiştir. Tanecik boyutu bilinen, öğütülmüş üleksit cevheri deney planında belirlenen katı/sıvı oranına uyacak şekilde hassas terazide tartılarak cam reaktöre konulmuş, azami 1000 mL/dak'lık bir debi ile gaz beslemesi başlatılmıştır. Belirlenen pH değerine ulaşıldığında gaz beslemesi yaklaşık 50 mL/dak'a düşürülmüştür. Belirlenen deney süresinin sorunda gaz beslemesi tamamen kesilerek reaksiyon sonlandırılmıştır.

Reaksiyon sonrasında reaktörden alınan katı sıvı karışımı vakumlu süzme düzeneğinde siyah bant filtre kağıdıyla süzülmüş, olası bir kristallenmeyi engellemek için düzenek süzme işlemi öncesinde ısıtılmış ve süzme sırasında süzüntünün toplandığı kap sıcak su banyosuna oturtulmuştur. Süzüntüden alınan 10 mL'lik örnek alınarak 100 mL lik bir balon jojede saf su ile 100 mL'ye tamamlanmıştır. Bu örneklerde B_2O_3, Ca, Mg, SO_4 ve Fe analizleri yapılmıştır. Katı atık ise iyice süzüldükten sonra etüvde azami 60 ^oC'de kurutularak analiz edilmiştir.

Katı kısım yaş iken ve kurutulduktan sonra tartılmış ve ne kadar nem içerdiği belirlenmiştir. Daha sonra kuru katıda suda çözünen ve asitte çözünen B_2O_3 analizleri yapılmış, sonrasında XRD analizi yapılmıştır.



Şekil 3.2 Çalışmalarda kullanılan deney sistemi

1.Kükürt dioksit tüpü, 2.Gaz regülatörü, 3.Gaz akış ölçeri, 4.Devir ayarlı mekanik karıştırıcı, 5.Ceketli cam reaktör, 6.Isıtmalı-soğutmalı su sirkülatörü, 7.pH metre, 8. Kükürt dioksit iletim borusu

3.3 Yöntem

Deneyde kullanılan parametreler yapılan ön çalışmalar sonrasında kararlaştırılmıştır. Yapılan deneysel çalışmalarda katı/sıvı oranı, tepkime sıcaklığı, pH, tanecik boyutu ve reaksiyon süresi parametre olarak incelenmiştir. Parametreler ve seviyeleri Çizelge 3.2 ve Çizelge 3.3'de verilmektedir.

Çizelge 3.2 Birinci çözünme çalışmalarında kullanılan parametreler ve seviyeleri

Parametreler		Parametre Seviyeleri			
		1	2	3	4
A	Katı/Sıvı Oranı, g/500 g	100	165	250	300
B	Sıcaklık, ^{o}C	60	70	80	90
C	pH	5,2	5,6	6,0	6,4
D	Tane Boyutu, µm	-45	-75	-150	-250
E	Süre, dakika	0	30	60	90

Çizelge 3.3 İkinci çözünme çalışmalarında kullanılan parametreler ve seviyeleri

Parametreler		Parametre Seviyeleri		
		1	2	3
A	Katı/Sıvı Oranı, g/500 g	165	250	300
B	Sıcaklık, ^{o}C	80	85	90
C	pH	5,2	5,6	6,0
D	Süre, dakika	0	5	15

Birinci aşama için belirlenen parametre sayısı 5 olup ve her bir parametrenin 4 farklı seviyesinin incelenmesi kararlaştırılmıştır. İkinci aşama içinse 4 parametre ve her bir parametre için 3 seviyenin incelenmesi kararlaştırılmıştır. Bu parametreler içerisinde optimum olanların tespitinin kolayca yapılabilmesi ve yapılması gereken deney sayısını azaltmak için birinci aşamada L_{16} (5^4) ikinci aşamada ise L_9 (3^4) Taguchi ortagonal dizini deney tasarımı olarak kullanılmıştır. Çalışmalarda kullanılan deneysel plan Çizelge 3.4 ve Çizelge 3.5'te verilmektedir.

Çizelge 3.4 Birinci çözünme çalışmalarında kullanılan Taguchi L_{16} (5^4) ortagonal dizini deney planı

Deneme 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 3.5 İkinci çözünme çalışmalarında kullanılan Taguchi L_9 (3^4) ortagonal dizini deney planı

Deneme No	Parametreler			
	A	B	C	D
1	1	1	1	1
2	1	2	2	2
3	1	3	3	3
4	2	1	2	3
5	2	2	3	1
6	2	3	1	2
7	3	1	3	2
8	3	2	1	3
9	3	3	2	1

3.4 Analizler ve Hesaplamalar

3.4.1 B_2O_3 analizi

Cevher ve katı atık içindeki bor miktarını tayin etmek için 1 g örnek asit ortamda çözülmüş ve süzülmüştür. Çözeltideki Bor'u borik asit halinde direkt olarak titre etmek mümkün değildir. Çünkü borik asit 10^{-10} mertebesinde asit sabitine sahip olan zayıf bir asittir. Çözeltideki bor miktarını tayin etmek için numunenin pH'ı, asit ve baz çözeltileri kullanılarak 7,6'ya ayarlanmıştır. Daha sonra mannitol ilave edilerek ortamdaki bor kompleks hale getirildiği zaman borik asit bir değerli asit gibi davranmakta ve pH düşmektedir. Bu kompleks asit 10^{-5} mertebesinde bir asit sabitine sahip olup ayarlı bir NaOH çözeltisi ile titre edilebilmektedir. Böylece bor kompleksi içeren çözelti ayarlı bir sodyum hidroksit çözeltisi kullanılarak pH tekrar 7,6 oluncaya kadar titre edilmiştir. Burada 1 mL 1.0 M NaOH çözeltisi 35 mg B_2O_3 e tekabül etmekte olup aşağıdaki eşitliğe göre B_2O_3 miktarları hesaplanmıştır.

$$B_2O_3 \text{ miktarı (mg)} = M.V.35 \qquad (3.1)$$

Çözeltiye geçen B_2O_3 ün yüzde olarak miktarını belirlemek için katı atıkta suda ve asitte çözünen B_2O_3 miktarları hesaplanmıştır. Bu maksatla kuru haldeki katı atıktan alınan 1 g lık iki örnekten biri 50 mL su ile 30 dakika karıştırılıp süzülmüş ve elde edilen süzüntüde B_2O_3 tayini yapılarak suda çözünen B_2O_3 miktarı bulunmuştur. Aynı şekilde ikinci örnek 50 mL % 5'lik HCl çözeltisinde çözülmüş, süzülmüş ve süzüntüde B_2O_3 tayini yapılarak asitte çözünen B_2O_3 miktarı hesaplamıştır. Buradan üleksitin çözünme yüzdesi aşağıdaki eşitlikle hesaplanmıştır.

$$\text{Üleksitin çözünme yüzdesi} = 100-[(\text{Asitte çöz. } B_2O_3-\text{Suda çöz. } B_2O_3)/\text{Örnek miktarı}]x100 \qquad (3.2)$$

Çözünme yüzdesi değerleri ayrıca, çözeltiye geçen B_2O_3 değerleri göz önüne alınarak hesaplanmış ve aynı değerler bulunmuştur.

3.4.2 Sülfat analizi

Reaksiyon sonrası elde edilen sıvı çözeltideki ve sıvı çözeltinin buharlaştırılmasıyla elde edilen sodyum pentaborat kristallerindeki sülfat miktarı gravimetrik ve türbidimetrik olmak üzere iki yöntemle tayin edilmiştir.

Gravimetrik yöntemde sıvı çözeltiden alınan 10 mL'lik numunenin üzerine 20mL 1.0 M baryum klorür çözeltisi yavaşça eklenerek çözelti içerisindeki sülfat iyonlarının baryum sülfat olarak çöktürülmesi sağlanmıştır. Oluşturulan bu çökelti siyah bant filtre kağıdı ile ayrılmış, porselen krozeye konularak 600 °C'de 3 saat boyunca yakılmıştır. Desikatörde soğutulduktan sonra hassas terazide tartılarak baryum sülfat miktarı tespit edilmiştir. Tespit edilen baryum sülfat miktarından çözeltide bulunan sülfat iyonlarının miktarı hesaplanmıştır. Sıvı çözeltiden elde edilen sodyum pentaborat katısından aynı analiz 1 g'lık numune alınarak 100 mL'ye seyreltilerek yapılmıştır.

Türbidimetrik yöntemde sıvı çözeltiden 40 mL örnek alınarak üzerine 0.1 g baryum klorür çözeltisi eklenerek iyice karıştırılmış, sonrasında saf su ilave edilerek çözelti 50 mL'ye tamamlanmıştır. Hazırlanan çözelti bekletilmeden ölçüm küvetine konularak 420 nm dalga boyunda saf su ile sıfırlaması yapılmış morötesi ışın spektrofotometresinde okutulmuştur. Elde edilen absorbans değerlerine karşılık gelen derişim değerleri sodyum sülfat çözeltisi kullanılarak elde edilen kalibrasyon grafiği yardımıyla elde edilmiştir.

3.4.3 Safsızlık analizleri

Reaksiyon sonrası elde edilen sıvı çözeltinin ve sıvı çözeltinin kurutulmasıyla elde edilen kristallerin Ca, Mg, Fe safsızlıkları ICP-MS ile tayin edilmiştir.

4. BULGULAR

Reaksiyon sonrasında elde edilen katı-sıvı karışımı vakumlu filtrasyon düzeneğinde süzülerek sıvı kısım ayrılmıştır. Sıvı fazdaki toplam B_2O_3 (boroksit) miktarı tepkimeye sokulan öğütülmüş cevherdeki toplam B_2O_3 miktarına oranlanarak cevherdeki boroksitin ne kadarının sıvı faza geçtiğini gösteren "çözünme yüzdesi" hesaplanmıştır. Hesaplanan çözünme yüzdeleri Çizelge 4.1 ve Çizelge 4.2'de verilmiştir.

Çizelge 4.1 Birinci çözünme çalışmaları sonucunda elde edilen çözünme yüzdeleri

Deneme No	Parametreler					Çözünme Yüzdesi		
	A	B	C	D	E	İlk Deneme	İkinci Deneme	Ortalama
1	1	1	1	1	1	99,53	99,81	99,67
2	1	2	2	2	2	98,95	99,88	99,42
3	1	3	3	3	3	98,65	100,00	99,33
4	1	4	4	4	4	98,1	99,79	98,95
5	2	1	2	3	4	98,38	99,95	99,17
6	2	2	1	4	3	99,23	99,89	99,56
7	2	3	4	1	2	98,12	97,48	97,80
8	2	4	3	2	1	97,74	98,97	98,36
9	3	1	3	4	2	97,29	99,11	98,20
10	3	2	4	3	1	94,84	99,15	97,00
11	3	3	1	2	4	98,27	100,00	99,14
12	3	4	2	1	3	98,65	99,69	99,17
13	4	1	4	2	3	96,21	97,28	96,75
14	4	2	3	1	4	96,37	97,94	97,16
15	4	3	2	4	1	97,74	98,91	98,33
16	4	4	1	3	2	98,31	99,84	99,08

Çizelge 4.2 İkinci çözünme çalışmaları sonucunda elde edilen çözünme yüzdeleri

Deneme No	Parametreler				Çözünme Yüzdesi		
	A	B	C	D	İlk Deneme	İkinci Deneme	Ortalama
1	1	1	1	1	96,68	96,95	96,82
2	1	2	2	2	96,98	96,47	96,72
3	1	3	3	3	96,77	96,87	96,82
4	2	1	2	3	95,33	95,55	95,44
5	2	2	3	1	96,06	96,04	96,05
6	2	3	1	2	94,44	95,38	94,91
7	3	1	3	2	96,10	95,26	95,68
8	3	2	1	3	93,77	95,25	94,51
9	3	3	2	1	96,16	95,64	95,90

Reaksiyon sonrasında elde edilen katı-sıvı karışımı vakumlu filtrasyon düzeneğinde süzülerek sıvı kısım ayrıldıktan sonra sıvı fazda safsızlık oluşturan magnezyum, kalsiyum ve demir miktarları ICP-MS cihazıyla tespit edilmiştir. SO_4 miktarları ise gravimetrik olarak tayin edilmiştir. Elde edilen bulgular Çizelge 4.3 ve Çizelge 4.4'de verilmiştir.

Çizelge 4.3 Birinci çözünme çalışmaları sonucunda elde edilen safsızlık miktarları

Deneme No	Parametreler					Mg (ppm)	Ca (ppm)	Fe (ppb)	SO_4 (ppm)
	A	B	C	D	E				
1	1	1	1	1	1	386	72	235	1033
2	1	2	2	2	2	344	54	109	1712
3	1	3	3	3	3	426	35	66	883
4	1	4	4	4	4	153	70	222	464
5	2	1	2	3	4	769	46	78	1176
6	2	2	1	4	3	451	70	366	1855
7	2	3	4	1	2	73	146	231	245
8	2	4	3	2	1	132	131	177	197
9	3	1	3	4	2	177	1017	1748	207
10	3	2	4	3	1	94	394	556	138
11	3	3	1	2	4	1060	79	97	1352
12	3	4	2	1	3	933	231	285	466
13	4	1	4	2	3	72	232	323	114
14	4	2	3	1	4	345	406	555	487
15	4	3	2	4	1	258	398	1423	359
16	4	4	1	3	2	1574	74	120	1247

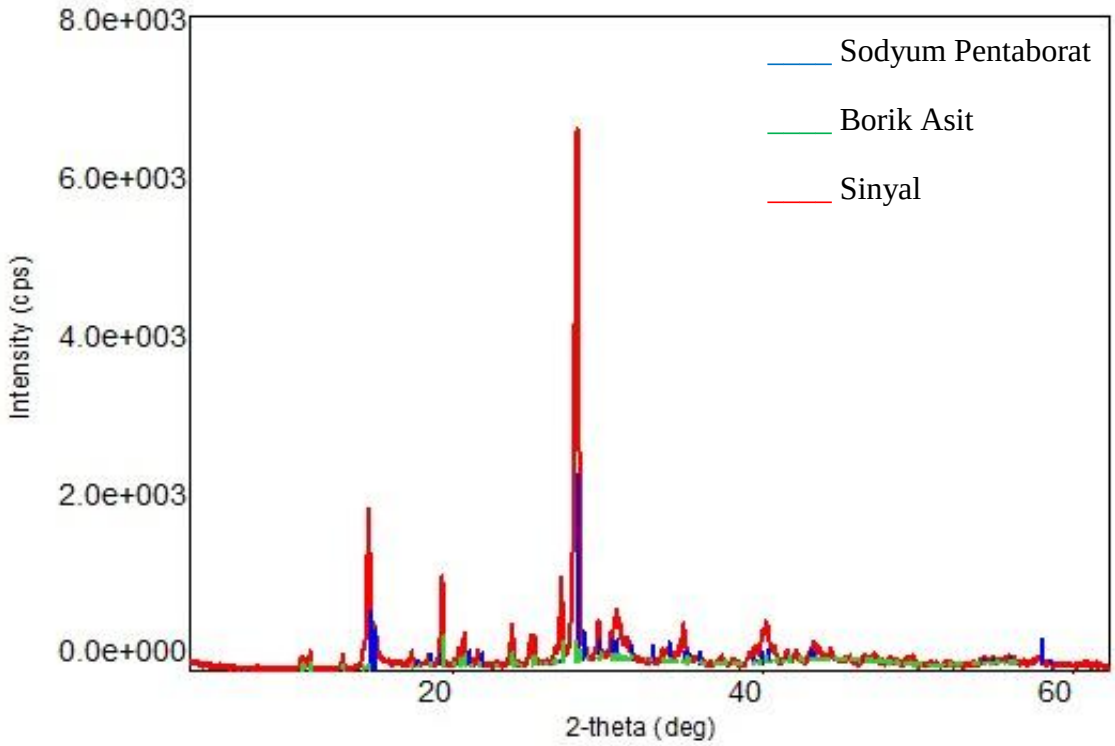
Çizelge 4.4 İkinci çözünme çalışmaları sonucunda elde edilen safsızlık miktarları

Deneme No	Parametreler				Mg (ppm)	Ca (ppm)	Fe (ppb)	SO_4 (ppm)
	A	B	C	D				
1	1	1	1	1	524	279	242	992
2	1	2	2	2	541	82	215	1550
3	1	3	3	3	232	162	256	821
4	2	1	2	3	241	106	160	1145
5	2	2	3	1	58	239	158	1181
6	2	3	1	2	383	58	454	501
7	3	1	3	2	57	582	260	1285
8	3	2	1	3	401	185	228	1657
9	3	3	2	1	145	729	223	655

Denemeler sonunda elde edilen çözelti kaynatılarak suyu uzaklaştırılmış ve böylece sodyum pentaborat katısı hidratlı formda elde edilmiştir. Kristallerde gravimetrik yöntemle B_2O_3 yüzdesi ve SO_4 safsızlıkları, ICP-MS cihazıyla Ca, Mg, Fe safsızlıkları tespit edilmiştir. %59 B_2O_3 içerdiği tespit edilen kristallerin içerdiği safsızlıklar Çizelge 4.5'de verilmektedir. Kristallerin XRD'si Şekil 4.1'de verilmektedir. Şekilde görülen

kırmızı çizgi ölçüm sonuçlarını yeşil çizgi ise sodyum pentaborat dekahidrat mavi çizgi ise borik asitin referans piklerini göstermektedir. Kristallerde büyük oranda sodyum pentaborat ve daha az oranda borik asit olduğu tespit edilmiş, kristallerde diğer bileşikler ise cihazın tespit edebileceği limitin altında kalmıştır.

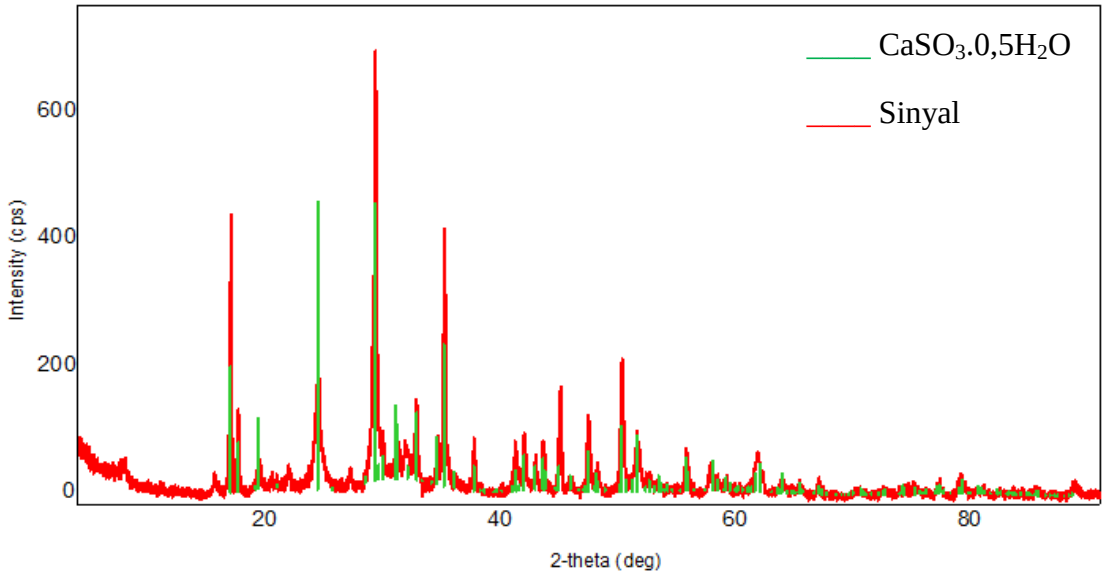
Çözünme reaksiyonları sonunda karışımın süzülmesi ile elde edilen katı atığın da XRD'si alınmış olup Şekil 4.2'de verilmektedir. Şekilde görülen kırmızı çizgi ölçüm sonuçlarını yeşil çizgi ise $CaSO_3.0,5H_2O$ referans piklerini göstermektedir. XRD sonuçlarına göre katı atıkta çok büyük ölçüde $CaSO_3.0,5H_2O$ bulunmakta diğer bileşikler ise cihazın tespit edebileceği limitin altında kalmıştır.



Şekil 4.1 Üretilen katı sodyum pentaborat kristallerinin XRD grafiği

Çizelge 4.5 Üretilen sodyum pentaborat kristallerindeki safsızlıklar

Safsızlıklar	Safsızlık konsantrasyonu, %
Sülfat	0,0175
Kükürt	0.91
Magnezyum	0.04
Kalsiyum	0.02
Silisyum	0.02
Alüminyum	0.02



Şekil 4.2 Çözünme çalışmaları sonucu elde edilen katı atığın XRD grafiği

Deneyler sonunda elde edilen çözünme yüzdelerinden Minitab paket programı kullanılarak ortalama çözünme yüzdeleri, sinyal/gürültü oranları, standart sapmalar hesaplanmış ve ANOVA analizi yapılmıştır. Sonuçlar Çizelge 4.6, Çizelge 4.7, Çizelge 4.8, Çizelge 4.9, Çizelge 4.10, Çizelge 4.11, Çizelge 4.12, Çizelge 4.13; Şekil 4.3 ve Şekil 4.4'de verilmektedir.

Çizelge 4.6 Birinci çözünme çalışmaları için hesaplanan sinyal/gürültü oranları

Seviye	A	B	C	D	E
1	39,94	39,86	39,94	39,86	39,85
2	39,89	39,85	39,91	39,86	39,88
3	39,86	39,88	39,85	39,88	39,89
4	39,81	39,90	39,79	39,89	39,88

Çizelge 4.7 Birinci çözünme çalışmaları için hesaplanan standart sapmalar

Seviye	A	B	C	D	E
1	0,7513	0,8379	0,7425	0,6240	1,2357
2	0,7248	1,3205	0,8326	0,8768	0,8697
3	1,5733	0,8644	1,055	1,5486	0,7283
4	0,8485	0,4826	0,6204	0,9245	0,5074

Çizelge 4.8 Birinci çözünme çalışmaları için hesaplanan ortalama çözünme yüzdeleri

Seviye	A	B	C	D	E
1	99,34	96,45	99,36	98,45	98,34
2	98,72	98,28	99,02	98,41	98,62
3	98,38	98,65	98,26	98,64	97,70
4	97,83	98,89	97,62	98,76	98,60

Çizelge 4.9 İkinci çözünme çalışmaları için hesaplanan sinyal/gürültü oranları

Seviye	A	B	C	D
1	39,72	39,64	39,59	39,67
2	39,60	39,62	39,64	39,62
3	39,59	39,63	39,66	39,61

Çizelge 4.10 İkinci çözünme çalışmaları için hesaplanan standart sapmalar

Seviye	A	B	C	D
1	0,2074	0,3134	0,6340	0,1909
2	0,2781	0,4737	0,2946	0,5398
3	0,6694	0,1603	0,4078	0,3488

Çizelge 4.11 İkinci çözünme çalışmaları için hesaplanan ortalama çözünme yüzdeleri

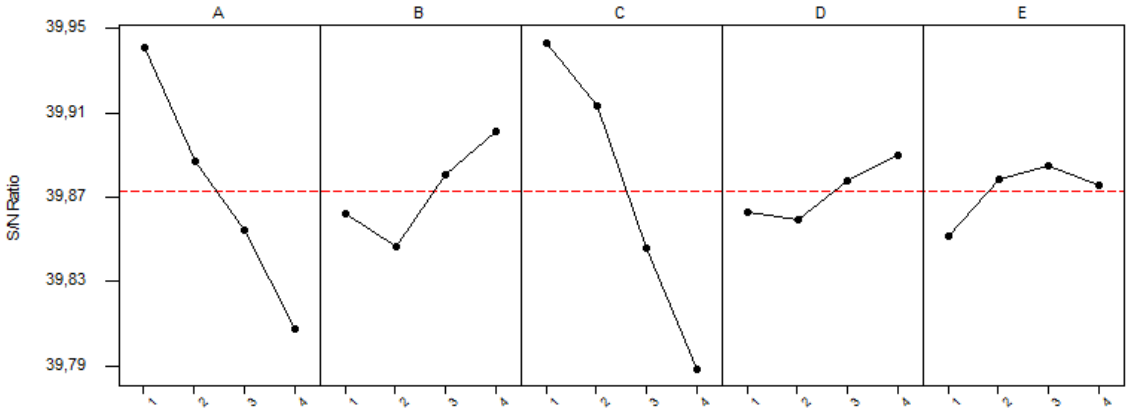
Seviye	A	B	C	D
1	97,79	95,79	95,41	96,26
2	95,47	95,76	96,02	95,77
3	95,36	95,88	96,18	95,59

Çizelge 4.12 Birinci çözünme çalışmaları için hesaplanan ANOVA analizi sonuçları

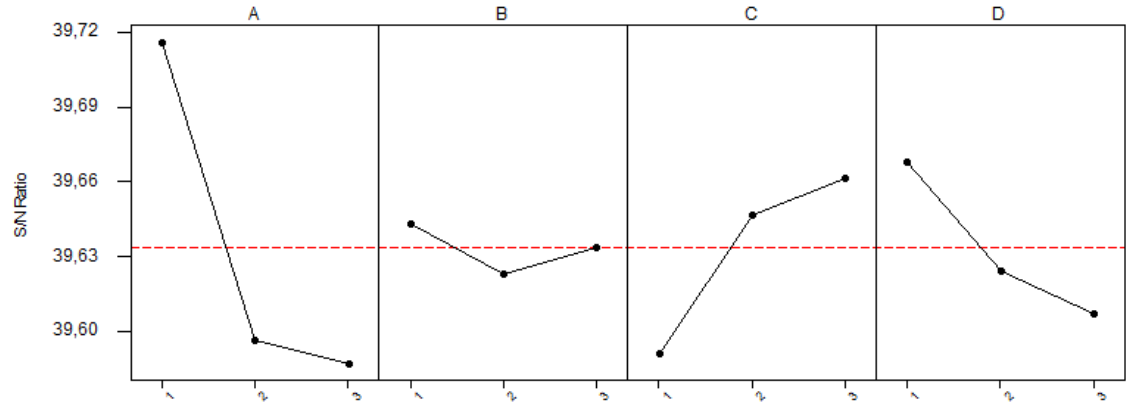
Parametreler	Serbestlik Derecesi (SDi)	Kareler Toplamı (SSi)	Kareler Ortalaması (MSi)	F
A	3	9,651	3,217	2,35
B	3	1,638	0,546	0,40
C	3	14,579	4,860	3,56
D	3	0,636	0,212	0,16
E	3	0,601	0,200	0,15
Hata	16	21,864	1,366	
Toplam	31	48,968		

Çizelge 4.13 İkinci çözünme çalışmaları için hesaplanan ANOVA analizi sonuçları

Parametreler	Serbestlik Derecesi (SDi)	Kareler Toplamı (SSi)	Kareler Ortalaması (MSi)	F
A	2	7,558	3,779	15,31
B	2	0,141	0,071	0,29
C	2	1,987	0,994	4,03
D	2	1,418	0,709	2,87
Hata	9	2,221	0,247	
Toplam	17	13,325		



Şekil 4.3 Birinci çözünme çalışmaları için hesaplanan sinyal/gürültü oranları



Şekil 4.4 İkinci çözünme çalışmaları için hesaplanan sinyal/gürültü oranları

Her bir parametre için sinyal gürültü oranlarının en yüksek olanları tespit edilerek seçilen deney tasarımı için optimum koşullar belirlenmiştir. Birinci çözünme çalışmaları için belirlenen optimum koşullar sırasıyla A1, B4, C1, D3 ve E3'tür. Tespit edilen optimum parametrelerin değerleri ise katı/sıvı oranı için 100 g/500 g, sıcaklık için 90 °C, pH için 5.2, tane boyutu için -150 µm ve süre için 60 dakikadır. Optimum parametre seviyeleri için tahmin edilen çözünme yüzdesi %100 olup deneysel olarak elde edilen sonuçlar sırsıyla %99.77 ve %99.02'dir. Birinci aşamadaki deneyler için hesaplanan güven aralığı (Küçük 2006) %100 ile %96.52 arasındadır. Parametrelerin etkinlikleri, en etkin olandan en az etkin olana göre sırasıyla C, A, B, E, D'dir. Şekil 4.12'de verilen ANOVA tablosunda hesaplanan F değeri en büyük olan parametreler C

ve A'dır. Standart F dağılımı hesaplayıcısı kullanarak, %95 olasılık için F(3,16)=3.25 bulunmuştur. C parametresi için hesaplanan F değeri bu değerden büyüktür, %99 olasılık için F(3,16)=5.30 olduğu hesaplanmıştır bütün parametreler için hesaplanan F değerleri bu değerden küçüktür.

İkinci çözünme çalışmaları için belirlenen optimum koşullar sırasıyla A1, B1, C3, D1'dir. Tespit edilen optimum parametrelerin değerleri ise katı/sıvı oranı için 165 g/500 g, sıcaklık için 80 °C, pH için 6.0 ve süre için 0 dakikadır. Optimum parametre seviyeleri için tahmin edilen çözünme yüzdesi %97.59 olup deneysel olarak elde edilen sonuçlar sırasıyla %97.82 ve %98.24'dür. İkinci aşamadaki deneyler için hesaplanan güven aralığı (Küçük 2006) %97.99 ile %97.19 arasındadır. Parametrelerin etkinlikleri, en etkin olandan en az etkin olana göre sırasıyla A, C, D, B'dir. Standart F dağılımı hesaplayıcısı kullanarak, %95 olasılık için F(2,9)=4.26 bulunmuştur. A parametresi için hesaplanan F değeri bu değerden büyüktür, %99 olasılık için F(3,16)=8.02 bulunmuştur, A parametresi için hesaplanan F değeri bu değerden büyüktür. ANOVA analizi sonucunda %99 olasılık için bütün parametrelerin etkisiz, %95 olasılık için yalnızca bir parametrenin etkin olduğu görülmektedir. Ancak ANOVA analizi normal dağılım gösteren örneklerde ve örnek sayısının 20'den fazla olduğu durumlarda doğru sonuç verebilmektedir.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Doğal borat cevherlerinin işlenmesinde cevher zenginleştirmeden sonra ilk adım cevherlerin genellikle sülfürik asitle tepkimeye sokulması yoluyla gerçekleştirilen borik asit üretimidir. Kalsiyum iyonu içeren cevherlerde sülfürik asitle gerçekleştirilen tepkimeler sonucunda kalsiyum sülfat oluşmaktadır. Kalsiyum sülfat üretilen üründe istenmeyen bir safsızlıktır. Sudaki çözünürlüğü düşüktür ve reaksiyon sonrasındaki süzme işlemini son derece zorlaştırmaktadır.

Bu çalışmada üleksit cevheri atık bir gaz olan kükürt dioksit gazı ile suda çözülerek sodyum pentaborat elde edilmiştir. Daha önce yapılmış diğer çalışmaların aksine çözeltiye beslenen kükürt dioksit gazı besleme debisi azami 1000 mL/dak olacak şekilde kontrollü debi ile reaktöre verilmiştir. Böylece reaktöre beslenen gazın neredeyse tamamı reaksiyona sokulabilmiş ve reaktörden yayılan fazla kükürt dioksit miktarı çok büyük ölçüde düşürülmüştür. Gaz debisinin kontrol edilmesiyle diğer çalışmaların aksine %0.02-%0.03 sapmayla pH'ın sabitlenmesi mümkün olmuştur.

Çalışmalar sırasında reaktörde kontrollü şartlarda gerçekleşen reaksiyonlar şu şekilde sıralanabilir.

1. Kükürt dioksit gazı suda çözünerek sülfüroz asidi oluşturur,

$$SO_{2(g)} + H_2O \rightarrow H_2SO_{3(ç)} \qquad (5.1)$$

2. Sülfüroz asit suda çözünerek hidronyum ve sülfit iyonlarını açığa çıkarır:

$$H_2SO_{3(ç)} + H_2O \rightarrow H_3O^+_{(ç)} + HSO_3^-{}_{(ç)} \qquad (5.2)$$

$$HSO_3^-{}_{(ç)} + H_2O \rightarrow H_3O^+{}_{(ç)} + SO_3^{2-}{}_{(ç)} \quad (5.3)$$

3.Üleksit sulu ortamda aşağıdaki gibi çözünür, pentaborat ve hidroksit iyonları oluşturur.

$$Na_2O.2CaO.5B_2O_3.16H_2O_{(k)} \rightarrow 2Na^+{}_{(ç)} + 2Ca^{2+}{}_{(ç)} + 2B_5O_6(OH)^-{}_{(ç)} + 4OH^-{}_{(ç)} \quad (5.4)$$

4. Oluşan hidronyum ve hidroksil iyonları aşağıdaki gibi reaksiyon verir:

$$H_3O^+{}_{(ç)} + OH^-{}_{(ç)} = 2H_2O \quad (5.5)$$

5. Kalsiyum ve sülfit iyonları tepkimeye girerek kalsiyum sülfit oluşturur,

$$2Ca_{(ç)}^{2+} + 2SO_{3(ç)}^{2-} + H_2O \rightarrow 2CaSO_3.0{,}5H_2O_{(k)} \quad (5.6)$$

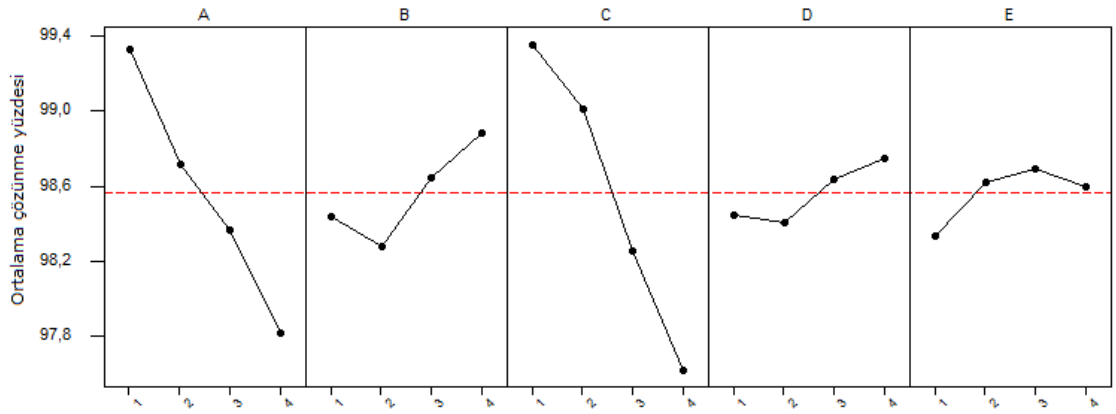
6. Toplam reaksiyon ise şu şekilde ifade edilebilir,

$$Na_2O.2CaO.5B_2O_3.16H_2O_{(k)} + 2SO_{2(g)} \rightarrow 2CaSO_3.0{,}5H_2O_{(k)} + 2NaB_5O_6(OH)_{4(ç)} + 11H_2O \quad (5.7)$$

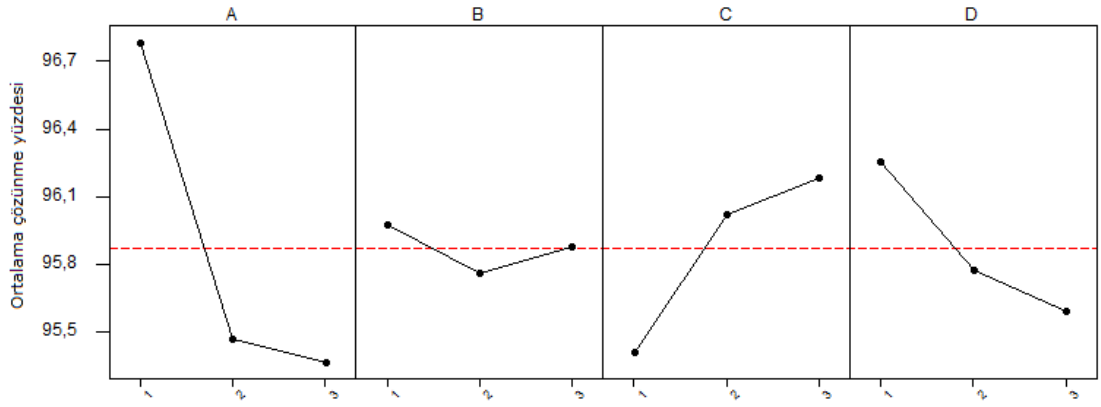
Bu tepkimeler sonucu elde edilen sodyum pentaboratın ticari değeri üleksite kıyasla oldukça yüksektir. Tepkimeler sonunda oluşan kalsiyum sülfitin sudaki çözünürlüğü de kalsiyum sülfata göre daha düşüktür. Ayrıca tepkime sonucu elde edilen sıvı çözelti kaynatılarak kalsiyum sülfit bozundurulabilir ve böylece ürün içerisindeki sülfit

safsızlığı ciddi ölçüde düşürülebilir. Kalsiyum sülfitin bu özellikleri elde edilen ürünün saflaştırılmasını büyük ölçüde kolaylaştırmaktadır.

Çözünme çalışmalarının optimizasyonu için birinci adımda çözünmeyi etkilediği düşünülen dört seviyeli beş parametre ikinci adımda üç seviyeli dört parametre incelenmiştir. Her bir parametrenin çözünmeye etkisinin incelenmesi için Minitab programında ana etki grafikleri oluşturulmuştur. Bu etki grafikleriyle her bir parametrenin çözünme yüzdesine etkisi belirlenebilmiştir. Çözünme yüzdesinin en yüksek değerde olması istendiğinden değerlendirmeler "daha büyükse daha iyidir" koşuluna göre yapılmıştır. Buna ek olarak parametre etkinliklerinin istatistiki açıdan incelenmesi için birinci ve ikinci çözünme çalışmaları için ANOVA analizi yapılmıştır.



Şekil 5.1 Birinci çözünme çalışmalarında parametrelerin çözünme yüzdesine etkisi



Şekil 5.2 İkinci çözünme çalışmalarında parametrelerin çözünme yüzdesine etkisi

Şekil 5.1 ve Şekil 5.2 incelendiğinde çözünme yüzdelerinin %100'e son derece yakın olduğu görülmektedir. Bu durum belirlenen şartlarda üleksitin çözündürülmesinde kükürt dioksit gazının oldukça başarılı olduğunu göstermektedir. Deney tasarım yöntemi ve deney şartları dikkate alındığında tespit edilen tepkime koşullarının sanayiye uygulanabilir olduğu düşünülebilir. Şekil 5.1'de görülen birinci çözünme çalışmalarının etki grafiğinde incelenen çözünme parametrelerinden sıcaklık, katı/sıvı oranı ve pH'nın tane boyutu ve süreye kıyasla çok daha etkin olduğunu göstermektedir. Tane boyutu ve sürenin etkili olmayışı kullanılan üleksit örneklerinin elek altı olmasından kaynaklandığı düşünülmüştür. Çünkü bu örneklerin elek analizlerinde üleksitin büyük oranda küçük boyutlu tanecikler içerdiği tespit edilmiştir. Şekil 5.2'de görülen ikinci çözünme çalışmalarının etki grafiğinde katı sıvı oranı ve pH'nın süre ve özellikle de sıcaklığa göre data etkin olduğu görülmektedir. Bu iki çözünme çalışması kıyaslandığında en çözünmeye etkiyen en etkin iki parametrenin katı sıvı oranı ve pH olduğu tepkime süresi ve özellikle de sıcaklığın belirli değerlerin üstüne çıkıldığı takdirde etkinliklerinin son derece azaldığı söylenebilir.

Bu çalışmada Eti Maden İşletmelerinden temin edilen zenginleştirilmiş üleksit cevheri sulu ortamda kükürt dioksit ile tepkimeye sokularak sodyum pentaborat üretilmiştir. Çalışmada katı/sıvı oranı, sıcaklık, pH, tanecik boyutu, süre parametreler olarak seçilmiş, parametrelerin etkisi ve reaksiyon için optimum şartlar belirlenmiştir. Yapılan çalışmadan aşağıdaki sonuçlara varılmıştır.

- Seçilen parametrelerin üleksitin kükürt dioksit ile reaksiyonu üzerinde etkili olduğu belirlenmiştir.
- Katı/sıvı oranının artmasıyla çözünme yüzdesinin düştüğü, sıcaklığın artmasıyla çözünme yüzdesinin yükseldiği, pH'nın artmasıyla çözünme yüzdesinin düştüğü, süreyle çözünme yüzdesinin arttığı görülmüştür. Tanecik boyutunun etkisinin doğru veya ters orantılı olmadığı belirlenmiştir. Tanecik boyutunun incelenmediği ikinci çözünme çalışmalarında da aynı sonuç elde edilmiştir.

- Seçilen parametre seviyelerinde çözünme yüzdelerinin oldukça yüksek olduğu buna karşın sinyal/gürültü oranlarının optimum noktaların tespitine olanak verdiği tespit edilmiştir.
- Deneylerin tekrarlanabilirlik oranlarının çok yüksek olmadığı buna karşın değerlendirme yapılmaya müsait olduğu belirlenmiştir.
- Kükürt dioksitin sudaki çözünürlüğünün artan sıcaklıkla azalmasına rağmen çözünme yüzdesinin artan sıcaklıkla arttığı belirlenmiştir. Böylece pH kontrollü kükürt dioksit beslemesinin oldukça etkili olduğu tespit edilmiştir.
- Tepkime sonucunda elde edilen sıvı kısmın buharlaştırılmasıyla öngörüldüğü üzere sodyum pentaborat kristallerinin elde edilebildiği, saflaştırma işlemi yapılmamasına karşın kurutma sırasında sıvı çözeltideki sülfitlerin önemli ölçüde uzaklaştırılabildiği ve katı ürün içerisinde düşük miktarda sülfat kirliliği olduğu belirlenmiştir. Bununla birlikte daha saf bir ürün elde edilmek istenilirse bu kristallerin yeniden suda çözülüp kristallendirilmeye tabi tutulması uygun olacaktır.
- Tepkime sonucunda elde edilen sıvı kısmın buharlaştırılmasıyla elde edilen katı kristallerin çok büyük ölçüde sodyum pentaborat formunda olduğu belirlenmiş, bununla beraber elde edilen katıda bir miktar borik asit olduğu da gözlemlenmiştir. Elde edilen bu katı ürün tekrar suda çözülür ve oluşan çözeltiye boraks eklenirse saf sodyum pentaborat elde etmek mümkün olacaktır.

KAYNAKLAR

Anonim. 2006. DPT Bor çalışma Grubu Raporu, DPT, 58 s., Ankara.

Anonim. 2012. Eti Maden İşletmeleri 2012 Faaliyet Raporu, Eti Maden İşletmeleri, 75 s., Ankara.

Anonim. 2013. Eti Maden İşletmeleri 2013 Bor Sektör Raporu, Eti Maden İşletmeleri, 63 s., Ankara.

Abalı, Y. Bayca, S. Mıstıncık, E. 2011. Leaching Kinetics of Ulexite in Oxalic Acid. Physicochemical Problems of Mineral Processing, 47, 139-148.

Alkan, M. Kocakerim, M. M. 1987. Dissolution Kinetics of Ulexite in Water Saturated by Sulphur Dioxide. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 40, 215-222.

Alkan, M. Çiftçi, C. Ayaz, F. Doğan 2000. Dissolution Kinetics of Ulexite in Aqueous EDTA Solutions. Canadian Metallurgical Quarterly, 39-4, 433-440.

Alkan, M. Doğan, M. Namlı, H. 2004. Dissolution Kinetics and Mechanism of Ulexite in Oxalic Acid Solutions. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 43, 1591-1598.

Anovitz, L.M. Grew, E.S. 1996. Boron: Mineralogy, Petrology and Geochemistry (Introduction) in Reviews in Mineralogy. The Mineralogical Society of America, 37.

Audi, G. Wapstra, A. H. Thibault, C. Blachot, J. Bersillon O. 2003. The NUBASE Evaluation of Nuclear and Decay Properties. Nuclear Physics A, 729, 3–128.

Braman, R. S. 1968. Boron Determination, in Encyclopedıa of Industrial Chemical Analysis. John Wiley & Sons, 7, 384-423 p., New York.

Cotton, F.A. Wilkinson, G. 1988. Advanced Inorganic Chemistry. New York, John Wiley and Sons, 1356 p., New York.

Dean, J.A. 1999. Lange's Handbook Of Chemistry. McGraw-Hill, 1291 p., New York.

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

Demirkıran, N. Künkül, A. 2011. Dissolution of Ulexite in Ammonium Carbonate Solutions. Theoretical Foundations of Chemical Engineering, 45-1, 114-119.

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

Demirkıran, N. Bayrakçı, N. Asin, C. 2013. Dissolution of Thermally Dehydrated Ulexite in Ammonium Acetate Solutions. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 23-6, 1797-1803.

Demirkıran, N. Künkül, A. 2007. Dissolution Kinetics of Ulexite in Perchloric Acid Solutions. International Journal of Mineral Processing, 83, 76–80.

Demirkıran, N. Künkül, A. 2008. Dissolution Kinetics of Ulexite Prepared Under Different Calcination Temperatures, Brazilian Journal of Chemical Engineering, 25-26.

Doğan, H. T., Yartaşı, A. 2009 Kinetic ,Investigation of Reaction Between Ulexite Ore and Phosphoric Acid. Hydrometallurgy, 96-4, 294-299.

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

Ekmekyapar, A. Künkül, A. Demirkıran , N. 2010. Kinetic Investigation of Reaction Between Mineral Ulexite and Citric Acid. Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, 31, 250-255.

Emsley, J. 2011. Nature's Building Blocks An A-Z Guide to the Elements. Oxford University Press, 587 p., London.

Garrett, D.E. 1998. Borates.Handbook of Deposits, Processing, Properties, and Use. Academic Press, 582 p., California.

Gür, A. Yıldız, A. Çelik, H. Selçuk, A. 2008. Determination of The Optimum Conditions for Boric Acid Extraction from Ulexite in Perchloric Acid Solutions. Asian Journal of Chemistry, 20-4, 2929-2936.

Gür, A. Selçuk, A. 2007. Studies on Dissolution Mechanism of Ulexite in Sulphuric Acid, Asian Journal of Chemistry, 195-5, 3345-3352.

Haxel, G.B. Hedrick, J.B. Orris, G.J. 2002. Rare Earth Elements Critical Resources for High Technology. USGS Fact Sheet, 02, 87-88.

Haynes, W.M. 2011. CRC's Handbook of Chemistry and Physics. CRC Press, 768 p., Florida.

Helvacı, C. Alonso, R. N. 2000. Borate Deposits of Turkey and Argentina; A Summary and Geological Comparison. Turkish Journal of Earth Sciences, 9, 7-12.

İTÜ Maden Fakültesi Koridor Müzesi, 2015. Web sitesi. http://web.itu.edu.tr/~maden/muze/giris1.htm. Erişim Tarihi 01.09.2015.

Kavcı, E. Çalban, T. Çolak, S. Kuşlu, S. 2014. Leaching Kinetics of Ulexite in Sodium Hydrogen Sulphate Solutions. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 20- 5, 2625-2631.

Kirk, R. E. Othmer, D. 1991. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. John Wiley & Sons, 370-372 p., New York.

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

Kuşlu, S. Dişli, F.Ç. Çolak, S. 2010. Leaching Kinetics of Ulexite in Borax Pentahydrate Solutions Saturated with Carbon Dioxide. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 16-5, 673-678.

Küçük, Ö. 2006. Application of Taguchi Method in the Optimization of Dissolution of Ulexite in Ammonium Chloride Solutions. Korean Kournal of Chemical Engineering, 23-1, 21-27.

Küçük, Ö. Kocakerim, M. 2005. Optimization of Dissolution of Ulexite in Water Saturated with Sulphur Dioxide. Chemical Engineering and Processing, 44, 1005–1011.

Künkül, A. Demirkıran, N. 2007. Dissolution Kinetics of Calcined Ulexite in Ammonium Carbonate Solutions. Korean Kournal of Chemical Engineering, 24-6, 947-952.

Künkül, A. Yapıcı, S. Kocakerim, M. M. Çopur, M. 1997. Dissolution Kinetics of Ulexite in Ammonia Solutions Saturated with Carbon Dioxide. Hydrometallurgy, 44, 135-145.

Künkül, A. Demirkıran, N. Baysar, A. 2003. Dissolution Kinetics of Ulexite in Ammonium Sulfate Solutions. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 42, 982-968.

MINDAT, 2015. Çevrimiçi Mineral Veritabanı. http://www.mindat.org. Erişim Tarihi 01.09.2015.

Morgan, V. 1980. Boron Geochemistry, Longman, 649 p., New York.

Moseman, R.F. 1994. Chemical Disposition of Boron in Animals and Humans. Environmental Health Perspectives, 102, 113–117.

Nemodruk, A. A. Karalova, Z. K. Kondor, R. T. 1969. Analytical Chemistry of Boron. Ann Arbor Humphrey Science Publishers, 267.

Oganov, A. R. Chen, J. Ma, Y. Glass, C. W. Yu, Z. Kurakevych, O. O. Solozhenko, V. L. 2009. Ionic High Pressure Form of Elemental Boron. Nature, 457-7027, 863–868.

Owen, L. A. Pickering, K. T. 1997. An Introduction to Global Environmental Issues. Taylor & Francis. 33p., New York.

Pubchem, 2015. Çevrimiçi Kimyasal Madde Veritabanı. http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov. Erişim Tarihi 01.09.2015.

Rosman, K.J.R. Taylor, P.D.P 1997. Isotopic Compositions Of The Elements. Pure & Applied Chemistry, 70-1, 217-235.

Sert, H. Yıldıran, H. Toscalı, D. 2012. An Investigation on The Production of Sodium Metaborate Dihydrate From Ulexite by Using Trona and Lime. International Journal of Hydrogen Energy, 37-7, 5833-5839.

Smith, R.A. McBroom, R.B. 1992. Boron Oxides, Boric Acid and Borates in Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. John Wiley & Sons, 858 p., New York.

Şanyılmaz, M. 2006. Deney tasarımı ve kalite geliştirme faaliyetlerinde Taguchi yöntemi ile bir uygulama. Yüksek lisans tezi. Dumlupınar Üniversitesi, 97 s., Kütahya.

Şimşek, B. 2014. Hazır Betonun Optimal Karışım Oranlarının Belirlenmesi İçin Bir Çok Yanıtlı Modelleme Ve Eniyileme Uygulaması: Topsis Tabanlı Taguchi Yaklaşımı İle Cevap Yüzey Yöntemi. Doktora Tezi. Ankara Üniversitesi, 75 s, Ankara.

Taguchi, G. Chowdhury, S. and Wu, Y.2005.Taguchi's Quality Engineering Handbook. John Wiley and Sons., 1662 p., New Jersey, USA.

Taylor, J.A. Simpson, R.W. Jakeman, A. J. 1987. A Hybrid Model for Predicting The Distribution of Sulphur Dioxide Concentrations Observed Near Elevated Point Sources. Ecological Modelling, 36-3, 269–296.

Tunç, M. 2008. Dissolution Kinetics of Ulexite in Phosphoric Acid. Asian Journal of Chemistry, 20-4, 3161-3170.

Tunç, M. Kocakerim, M.M. Yapıcı, S. Bayrakçeken, S. 1999. Dissolution Mechanism of Ulexite in Sulphuric Acid Solutions. Hydrometallurgy, 51, 359-370.

Ullman, F. 2007. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Wiley-VCH, 989 p., Weinheim.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Vedat Arda KÜÇÜK

Doğum Yeri : Eskişehir

Doğum Tarihi : 30/07/1985

Medeni Hali : Bekâr

Yabancı Dili : İngilizce

Adres : Çankırı Karatekin Üniversitesi, Uluyazı Kampusu, Mühendislik Fakültesi 1. Kat No:121 18100 Merkez/Çankırı

Tel : +90 376 218 95 32

E-posta : ardakucuk@karatekin.edu.tr

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise : ÇEAŞ Seyhan Anadolu Lisesi (2003)

Lisans : Anadolu Üniversitesi Kimya Mühendisliği (2008)

Yüksek Lisans : Çankırı Karatekin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Ekim (2016)

Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yıl

Çankırı Karatekin Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü /Devam ediyor

Yayınlar (SCI ve diğerleri)

1. Küçük, V.A., Kocakerim, M. M., 2015. Sodyum Pentaborat Üretiminde Üleksit Cevherinin Baca Gazı ile Reaksiyonunun Optimum Şartlarının Araştırılması Ulusal Kimya Kongresi, Bildiri Özetleri Kitabı, 486 s, Çanakkale