ÇANKIRI KARATEKİN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KALSİNE DOLOMİTİN PROPİYONİK ASİTTE ÇÖZÜNME KİNETİĞİNİN İNCELENMESİ

MEHMET ALİ BOZ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ÇANKIRI
2019

Her hakkı saklıdır

TEZ ONAYI

Mehmet Ali BOZ tarafından hazırlanan 'Kalsine Dolomitin Propiyonik Asitte Çözünme Kinetiğinin İncelenmesi' adlı yüksek lisans tez çalışması 11.10.2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği/oy çokluğu ile Çankırı Karatekin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Yüksek lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Danışman **:** Dr.Öğr.Üyesi Muhammed Bora AKIN

Jüri Üyeleri :

Başkan **:** Dr.Öğr.Üyesi Muhammed Bora AKIN
Çankırı Karatekin Üniversiteesi

Üye **:** Dr.Öğr.Üyesi Ömer Faruk Dilmaç
Çankırı Karatekin Üniversiteesi

Üye **:** Dr.Öğr.Üyesi Mehmet Selçuk MERT
Yalova Üniversiteesi

Yukarıdaki sonucu onaylarım

Prof. Dr. Tamer KEÇELİ
Enstitü Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

KALSİNE DOLOMİTİN PROPİYONİK ASİTTE ÇÖZÜNME KİNETİĞİNİN İNCELENMESİ

Mehmet Ali BOZ

Çankırı Karatekin Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim dalı

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Muhammed Bora AKIN

Bu çalışmada, kalsine edilmiş dolomit cevherinin propiyonik asit çözeltilerindeki çözünme kinetiği incelenmiştir. Bu incelemeler için propiyonik asit derişimi, katı/sıvı oranı, karıştırma hızı, tanecik boyutu ve sıcaklık parametre olarak seçilmiştir. Yapılan deneyler sonucunda reaksiyonun birinci mertebe yalancı homojen reaksiyon modeline uygun olabileceği görülmüş, istatistiksel yöntemler ve grafiksel veriler kullanılarak reaksiyonun birinci mertebe yalancı homojen reaksiyon model eşitliğine uyduğu ispatlanmıştır ve reaksiyonun hızının karıştırma hızı, katı/sıvı oranı ve tanecik boyutuyla ters oranlı olduğu görülmüştür. Reaksiyonun aktivasyon enerjisi (E_A) 21,316 $kJ.mol^{-1}$ ve Arrhenius sabiti (A) 4.10^{-4} olarak bulunmuştur.

Belirlenen kinetik modelle birlikte, gıda sektöründe E282 koda sahip, koruyucu olarak, özellikle ekmek ve diğer unlu mamullerde küf, mantar ve diğer organizmaların gelişip çoğalmasını önlemek için kullanılan kalsiyum propiyonatın dolomit cevherinden elde edilmesinin ilk aşaması olan propiyonik asit çözeltilerindeki çözünme kinetiği incelenerek çözünme için uygun şartlar bulunmuştur.

2019, 56 Sayfa

ANAHTAR KELİMELER: Kalsine Dolomit, Propiyonik Asit, Çözünme, Kinetik, Kalsiyum Propiyonat

ABSTRACT

Master of Science Thesis

INVESTIGATION OF KINETICS OF DISSOLUTION OF CALCINED DOLOMITE IN PROPIONIC ACID

Mehmet Ali BOZ

Çankırı Karatekin Univercity

Institute of Natural an Applied Sciences

Department of Chemical

Supervisor: Asst. Prof. Dr. Muhammed Bora AKIN

In this study the dissolution kinetics of calcined dolomite ore was investigated in propionic acid solutions. For this investigation; propionic acid concentration, solid-liquid ratio, stirring speed, particle size and reaction temperature were chosen as parameters. As a result of the experiments, it was observed that it conforms to the first order pseudo homogeneous reaction model. Statistical methods and graphical data were used to confirm that reaction kinetics was to fit first order pseudo homogeneous reaction model equation. The rate of reaction was found to be inversely correlated to stirring speed, solid-liquid ratio and particle size. The activation energy (E_A) of the reaction was found to be 21.316 kJ.mol^{-1} and Arrhenius constant (A) of the reaction was found to be 4.10^{-4}.

With the determination of the kinetic model, the dissolution kinetics of propionic acid solutions was investigated and optimum conditions for dissolution were determined. Dissolution process is the first step of obtaining calcium propionate from dolomite ore. Propionic acid is widely used in the food manufacturing and also known as E282. It is frequently used to prevent the growth of molds, fungi and other organisms, especially in bread and other bakery products.

2019, 56 Pages

KEY WORDS: Calcined Dolomite, Propionic Acid, Dissolution, Kinetic, Calsium Propionate

ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜR

“Kalsine Dolomitin Propiyonik Asitte Çözünme Kinetiğinin İncelenmesi” adlı bu çalışma 2016-2019 yılları arasında hazırlanarak Çankırı Karatekin Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsüne “Yüksek Lisans Tezi” olarak sunulmuştur.

Yüksek lisans tezi olarak sunduğum bu çalışmada büyük ilgi ve desteğini gördüğüm, çalışma süresince karşılaştığım her türlü problemin çözümünde bilgi birikimini esirgemeyen, tecrübesiyle beni yönlendiren, göstermiş olduğu yakınlıkla destek olan bölüm başkanı hocam Sayın Prof. Dr. Mehmet Muhtar KOCAKERİM’e

Yüksek lisans tez çalışmam süresince elinden gelen her türlü desteği, ilgisi, tecrübesiyle beni yönlendirmeleri ve karşılaştığım problemleri çözme kolaylıklarını gösterdiği için Danışman hocam Sayın Dr. Öğr. Üyesi Muhammed Bora AKIN’a

Bu çalışmam sırasında beni teşvik edip bir itici kuvvet olup desteğini esirgemeyen Sayın Dr. Öğr. Üyesi Ömer Faruk DİLMAÇ’a

Çalışmanın başlamasında önemli bir basamak olan kalsinasyon işlemleri sırasında ki yardım desteğinden ötürü Sayın Doç. Dr. Ersoy YILMAZ’a

Çalışmanın gerçekleşmesi sırasında verdikleri teknik bilgi ve manevi destekten ötürü değerli çalışma arkadaşlarım Dr. Arş. Gör. Mustafa DAĞ ve Arş. Gör. Vedat Arda KÜÇÜK’e teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET i
ABSTRACT ii
ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜR iii
İÇİNDEKİLER iv
SİMGELER DİZİNİ vi
ŞEKİLLER DİZİNİ vii
ÇİZELGELER DİZİNİ viii
1. GİRİŞ 1
1.1. Dolomit 1
1.1.1. Dolomitin tanımı 1
1.1.2. Dolomitin oluşumu 2
1.1.3. Dolomitin fiziksel ve kimyasal özellikleri 2
1.2. Heterojen Reaksiyonların Kinetiği 4
1.2.1. İlerleyen dönüşüm modeli 5
1.2.2. Sabit boyutlu taneciklerde reaksiyon vermemiş çekirdek modeli 6
1.2.3. Akışkan filminden difüzyon kontrollü sistemler 9
1.2.4. Üründen difüzyon kontrollü sistemler 9
1.2.5. Kimyasal reaksiyon kontrollü sistemler 10
2. KAYNAK ÖZETİ 11
2.1. Dolomit İle Yapılan Çalışmalar 11
2.2. Farklı Cevherlerle Yapılan Kinetik Çalışmalar 13
3. MATERYAL ve YÖNTEM 15
3.1. Materyallerin Temini ve Hazırlanması 15
3.2. Yöntem 18
3.2.1. Kinetik çalışmalar için deneysel metot 18
3.2.2. Analizler 19
3.2.3. Kalsiyum iyonu (Ca^{2+}) analizi 19
3.2.4. Magnezyum iyonu (Mg^{2+}) analizi 20
4. BULGULAR 21
4.1. Kinetik Çalışmaların Deney Sonuçları ve Değerlendirilmesi 21

4.1.1. Propiyonik asit derişiminin değiştirilmesi 21
4.1.2. Katı/Sıvı oranının değiştirilmesi..... 21
4.1.3. Karıştırma hızının değiştirilmesi 22
4.1.4. Tane boyutunun değiştirilmesi..... 22
4.1.5. Sıcaklığın değiştirilmesi 22
4.2. Çözünme Reaksiyonları 34
4.3. Kalsine Dolomitin Propiyonik Asitte Çözünmesinin Kinetik Analizi..... 34
5. TARTIŞMA SONUÇ 39
5.1. Sonuç..... 39
5.2. Tartışma 39
KAYNAKLAR 41
ÖZGEÇMİŞ 46

SİMGELER DİZİNİ

AAS	Atomik Absorbsiyon Spektroskopisi
P	Basınç
x	Çarpım işareti
dk	Dakika
rpm	Devir/dakika
X	Dönüşüm
R	Evrensel gaz sabiti
e	Exponansiyel
g	Gram
J	Joule
KH	Karıştırma hızı
K/S	Katı/sıvı oranı
K	Kelvin
kg	Kilogram
kJ	Kilojoule
C	Konsantrasyon
L	Litre
log	Logaritma
mL	Mililitre
mm	Milimetre
M	Molar
D	Partikül çapı
°C	Santigrat Derece
cm^3	Santimetre küp
T	Sıcaklık
TB	Tanecik boyutu
TGA	Termogravimetrik analiz
%	Yüzde

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1 Dolomit cevheri 4
Şekil 1.2 Reaksiyona giren katı taneciklerin davranışı (Levenspiel 1999, Karagöz 2018)..... 5
Şekil 1.3 İlerleyen dönüşüm modeline göre, reaksiyonun katı tanecikte ilerlemesi (Levenspiel 1999) 6
Şekil 1.4 Sabit boyutlu taneciklerde reaksiyon vermemiş çekirdek modeline göre, reaksiyonun katı tanecikte ilerlemesi (Levenspiel 1999) 7
Şekil 1.5 Reaksiyona girmemiş çekirdek modelinde konsantrasyon profili (Levenspiel 1999) ... 8
Şekil 1.6 Heterojen reaksiyondan etkilenen partikülde direnç bölgeleri 9
Şekil 3.1 Porselen fırındaki kalsine edilmemeden önceki dolomit 16
Şekil 3.2 Porselen fırındaki kalsine edildikten sonraki 17
Şekil 3.3 Deney sistemi..... 19
Şekil 4.1 Propiyonik asit derişimine bağlı olarak Ca^{2+}un dönüşüm zaman grafiği..... 29
Şekil 4.2 Propiyonik asit derişimine bağlı olarak Mg^{2+}un dönüşüm zaman grafiği 29
Şekil 4.3 Katı/Sıvı oranına bağlı olarak Ca^{2+}un dönüşüm zaman grafiği 30
Şekil 4.4 Katı/Sıvı oranına bağlı olarak Mg^{2+}un dönüşüm zaman grafiği 30
Şekil 4.5 Karıştırma hızına bağlı olarak Ca^{2+}un dönüşüm zaman grafiği..... 31
Şekil 4.6 Karıştırma hızına bağlı olarak Mg^{2+}un dönüşüm zaman grafiği..... 31
Şekil 4.7 Tanecik boyutun bağlı olarak Ca^{2+}un dönüşüm zaman grafiği..... 32
Şekil 4.8 Tanecik boyutun bağlı olarak Mg^{2+}un dönüşüm zaman grafiği..... 32
Şekil 4.9 Reaksiyon sıcaklığına bağlı olarak Ca^{2+}un dönüşüm zaman grafiği..... 33
Şekil 4.10 Reaksiyon sıcaklığına bağlı olarak Mg^{2+}un dönüşüm zaman grafiği 33
Şekil 4.11 Reaksiyon sıcaklıklarında zaman - ln(1-X) grafiği..... 36
Şekil 4.12 1/T – ln(k) grafiği 37
Şekil 4.13 Dönüşüm oranlarının teorik ve deneysel olarak karşılaştırılması..... 38

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1 İçeriklerine göre dolomitin sınıflandırılması (Folk 1959) 2
Çizelge 1.2 Karbonatlı kayaç minerallerine ait fiziksel ve kimyasal özellikler (Dal 2005) 4
Çizelge 3.1 Çalışmada kullanılan kalsine dolomit cevherinin kimyasal analizi 15
Çizelge 3.2 Dolomit cevherinin termogramı 16
Çizelge 3.3 Kinetik çalışmalarda kullanılan parametreler ve değerleri 17
Çizelge 4.1 Çözünme kesrine üzerine propiyonik asit derişiminin etkisi 24
Çizelge 4.2 Çözünme kesrine üzerine katı/sıvı oranın etkisi 25
Çizelge 4.3 Çözünme kesrine üzerine karıştırma hızının etkisi 26
Çizelge 4.4 Çözünme kesrine üzerine tanecik boyutunun etkisi 27
Çizelge 4.5 Çözünme kesrine üzerine sıcaklığın etkisi 28
Çizelge 4.6 Reaksiyon kinetiği için hız denklemleri ve regresyon katsayıları 35

1. GİRİŞ

1.1. Dolomit

1.1.1. Dolomitin tanımı

Türkiye'de bol miktarda bulunan dolomite (Şekil 1.1), üzerinde çok fazla çalışama yapmış, 18. yüzyılda yaşamış Fransız jeolog D.G. Dolomieu ismine ithafen verilmiştir (Bathurst 1972). Dolomitin işletmesi zor olmayan ve açık ocak işletme sayesinde kolaylıkla elde edilebilen bir mineraldir. Üretimi ve sanayide kullanıma hazırlanması kolay ve ekonomiktir (Güney, 1999).

Bir başka tanıma göre bileşiminde % 50'den fazla kalsiyum karbonat bulunan biyokimyasal ve kimyasal kayaçlara kireçtaşı, kireçtaşında da magnezyum oranı fazla olanlarına dolomit denilmektedir. İyi kalite bir dolomitin ticari değerinin yüksek olması için en az % 20 MgO içermesi gerekmektedir. (TS 1991b).

Dolomitler temelde üç ayrı sınıfta değerlendirilmektedirler. Buna göre dolomitler, kalsitler, magnezyum oksit (MgO) ve kalsiyum oksit (CaO) oranlarına göre ve kimyasal içeriklerine ayrılmaktadırlar.

Kireçtaşı: % 90 oranında bileşiminde kalsiyum karbonat, ($CaCO_3$) içeren bir tortul kayaçtır.

Dolomitik Kireçtaşı: % 10-35 kalsiyum karbonat ($CaCO_3$) yanında kütlece % 10-35 magnezyum karbonatı ($MgCO_3$) bileşiminde içeren bir tortul kayaçtır.

Dolomit: % 35'ten fazla magnezyum karbonatı ($MgCO_3$) bileşiminde içeren tortul bir kayaçtır. (Harben 1995).

1.1.2. Dolomitin oluşumu

Dolomit, kalsiyum karbonatla ($CaCO_3$) birlikte bulunan bir mineraldir (Betechtin 1975). Bu minerallerin oluşturduğu büyük kaya parçalarına da "Dolotaşı" denilmektedir. Yer altında bulunan magnezyumca zengin suların etkisiyle dolotaşı şeklini almadan önce $CaCO_3$ şeklinde oluşur (Temur 2001). Dolomit yataklarında magnezyum karbonat ($MgCO_3$), $CaCO_3$, silisyum oksit (SiO_2) ve sülfitler'de bulunabilmektedir. Tam olarak oluşumu şu zamana kadar net bir şekilde açıklanamamış olmasına rağmen, tortulanma ile oluşmuş olan bütün karbonat yataklarında rastlanmaktadır (Betechtin 1975).

Kalsiyum karbonat minerali olarak en çok denk geldiğimiz kalkerdir. Dolomit ise kalkerlerden kalsiyumun yerini kısmen veya tamamen magnezyum oksidin (MgO) geçmesiyle oluşur. Karbonatlı kayaçlar, yapısındaki kalker ve dolomit oranlarına göre sınıflandırılması çizelge 1.1'de verilmiştir (Folk 1959).

Çizelge 1.1 İçeriklerine göre dolomitin sınıflandırılması (Folk 1959)

Dolomit Oranı, %	Kalsit Oranı, %	Tanımı
% 90'dan fazla	% 10'dan az	Dolomit
% 50-90	% 10-50	Kalkerli Dolomit
% 10-50	% 50-90	Dolomatik Kireçtaşı
% 5-10	% 90-95	Mg'lu Kireçtaşı
% 5'den az	% 95'ten fazla	Kireçtaşı

1.1.3. Dolomitin fiziksel ve kimyasal özellikleri

Kısa kimyasal formülü $CaMg(CO_3)_2$ olan dolomit kalsiyum ve magnezyumun karbonatlı bileşiminden oluşmaktadır. Bileşimin miktarına bağlı olarak dolomitin özgül ağırlığı 2,71-2,90 $g.cm^{-3}$, Mohs sertlik skalasına göre de sertliği 3,4 ile 4 arısındadır.

Sanayide kullanılabilen saflıktaki dolomitin erime noktası 1924-2495 °C arasındadır. Dolomitin rengi genellikle grimsi beyazdır (Şekil 1.1); bu rağmen içeriğinde bulunan organik ve minerallerin miktarına göre pembe, kirli beyaz, beyaz-gri, siyah ve kahverengi renklerinde olmaktadır (Chester, 1973). Düşük sıcaklıklarda ve derişik hidroklorik asit (HCl) içinde çözünme hızı yüksek sıcaklıklara çıkıldığında ise artmaktadır (Kurt 2010).

Dolomit, eşkenar üçgen kristal yapısına sahiptir. Kristal yapısında, kalsiyum (Ca^{2+}) ve magnezyum (Mg^{2+}) iyonları, bir eksen üzerinde farklı biçimlerde dizilirler. Dolomit kafes yapısı tıpkı kalsit kafes yapısı gibidir, yalnız Ca^{2+} ve Mg^{2+} iyonları bir eksen boyunca farklılaşarak dizildikleri için simetri azalmıştır. Bir mineralin dolomit olup olmadığını anlamak için kafes yapısı araştırılmalıdır.

Dolomit safsızlık olarak % 3-4 oranında Mn^{2+} da içerebilir. Fakat buna her zaman rastlanmaz; ayrıca safsızlık olarak Co^{2+} ve Ba^{2+} da dolomitte bulunabilir. Co^{2+}, Mg^{2+}'un yerini alır ve bazı dolomitlerde % 7,5'e kadar ulaşabilir. Ba^{2+} içeriği ise % 1'den fazla değildir. Bazı dolomit yataklarında safsızlık olarak Zn^{2+} ve Pb^{2+}'a rastlanır. Bu durumda (Ca, Pb) (Mg, Zn, Fe, Co, Mn) $(CO_3)_2$ formülünde görüldüğü gibi Pb^{2+}, Ca^{2+}'un yerini; Zn^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Mn^{2+}'da Mg^{2+}'nun yerini almıştır. Dolomitin kimyasal bileşimi genelde CaO: % 30,4, MgO: % 21,9, CO_2 : % 47,7 şeklindedir. CaO ve MgO içeriği dar sınırlar içinde değişir. Dolomit yapısında, SiO_2 ve türevlerini safsızlık olarak içerir. Bunlar başlangıçta, yani kalker evresinde daha çoktur. Fakat bunlar kararsız bileşikler olduğu için, dolomitleşme sırasında bozunur ve yapıdan kısmen ayrılır. Karbonatlı kayaç minerallerine ait bazı fiziksel ve kimyasal özellikler aşağıda verilmiştir (Çizelge 1.2).

Teknolojideki gelişmelerle birlikte özellikle çelik üretiminde bazik refrakterler, dolomit ve magnezit kullanımı gün geçtikçe artmaktadır. Dolomit özellikle çelik potlarında ve çimento fırınlarında astar malzemesi şeklinde kullanılır. Tuğla üretiminde, dolomitin kalsiyum karbonat miktarı magnezyum karbonat miktarına yaklaşık olarak eşit olacak şekilde kullanılır (DPT 2001).

Çizelge 1.2 Karbonatlı kayaç minerallerine ait fiziksel ve kimyasal özellikler (Dal 2005)

		CaO	CaO_2	MgO	Yoğunluk	Renk
Mineraller	**Kimyasal Formülü**	**%**	**%**	**%**	**$g.cm^{-3}$**	**-**
Kalker	$CaCO_3$	56,0	44,0	-	2,7	Beyaz-Gri
Aragonit	$CaCO_3$	56,0	44,0	-	2,9	Beyaz
Dolomit	$CaMg(CO_3)_2$	30,4	47,7	21,9	2,8-2,9	Beyaz-Gri



Şekil 1.1 Dolomit cevheri

1.2. Heterojen Reaksiyonların Kinetiği

Heterojen reaksiyonlar bir sıvı akışkan veya gaz akışkanın bir katı ile temasa girmesiyle ürünlerin oluştuğu akışkan-tanecik reaksiyonlarıdır (Küçük ve Kocakerim 2005).

$$A(\text{akışkan}) + B(\text{katı}) \rightarrow C(\text{akışkan}) + D(\text{katı}) \qquad (1.1)$$

Reaksiyonun boyunca kabuk oluşturmayan bir kül olarak kalan safsızlıklar büyük miktarlarda olduğu veya reaksiyonlarla katı bir ürün oluştuğu zaman katı tanecikler boyutları değişmeden kalırlar. Eğer ürünler kabuk oluşturmaz ise katı reaktan taneciğinin boyutu gittikçe küçülecektir (Şekil 1.2) (Levenspiel 1999).



Şekil 1.2 Reaksiyona giren katı taneciklerin davranışı (Levenspiel 1999**,** Karagöz 2018)

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

Reaksiyonların hız ifadelerini türetmek için biri ilerleyen dönüşüm modeli, diğeri ise reaksiyon vermemiş çekirdek modeli olmak üzere iki modelden birinin seçilmesi gerekir.

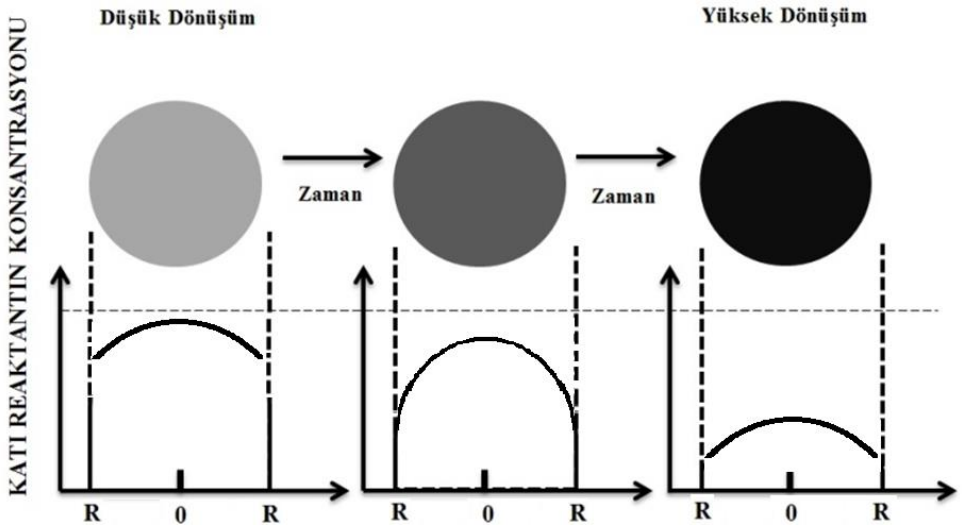
1.2.1. İlerleyen dönüşüm modeli

İlerleyen dönüşüm modelinde reaksiyona giren akışkanın katı taneciğe içine nüfuz ettiği ve taneciğin her yerinde reaksiyon verdiği kabul edilir. Bu reaksiyon, taneciğin içerisinde değişik noktalarda ve farklı hızlarda oluşur. Reaksiyon bitmeği sürece taneciğin merkezine doğru sürekli reaksiyona girmemiş bir çekirdeğe rastlamak mümkündür (Levenspiel 1999).

Akışkanın, gözenekli yapıya sahip olan katı taneciğin içine kolayca girebildiği durumlarda akışkan ile katı arasında meydana gelen reaksiyonun homojen bir ortamda oluştuğu ve homojen reaksiyon hızının tarafından sistemin kontrol edildiği düşünülebilir (Şekil 1.3). Bu tür reaksiyonların hızı, homojen reaksiyonlar için kullanılan hız eşitlikleri ile ifade edilebilir. Eşitlik 1.2 ve 1.3 bunlara birer örnektir (Levenspiel 1999).

$-\ln(1-X) = kt$ (Birinci derece reaksiyon hız eşitliği) (1.2)

$-\frac{X}{1-X} = kt$ (İkinci derece reaksiyon hız eşitliği) (1.3)

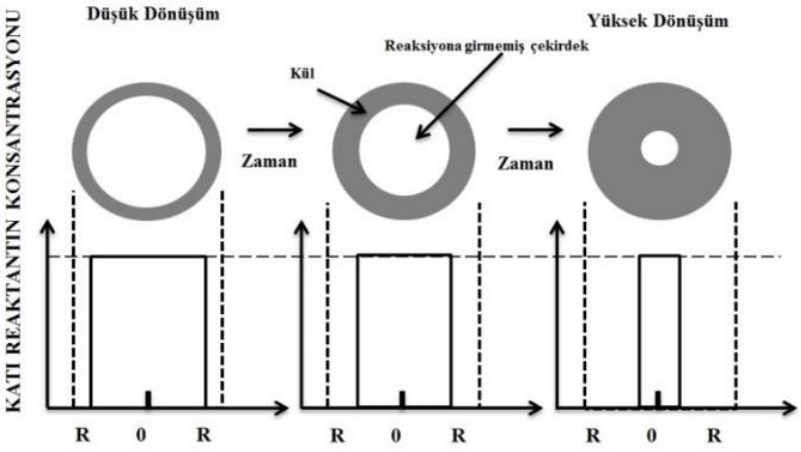


Şekil 1.3 İlerleyen dönüşüm modeline göre, reaksiyonun katı tanecikte ilerlemesi (Levenspiel 1999)

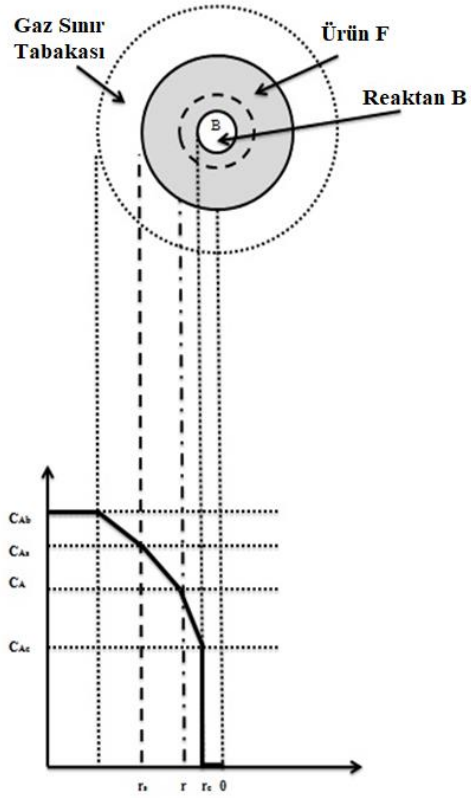
1.2.2. Sabit boyutlu taneciklerde reaksiyon vermemiş çekirdek modeli

Bu modelde reaksiyon başlayınca, reaksiyon ürünü bir katı meydana gelir ve zaman ilerledikçe bu katı kalınlığı artar, fakat reaksiyon devam ettiği sürece bir çekirdek mevcut olur (Şekil 1.4). Reaksiyona girmemiş çekirdek modelinde konsantrasyonun gaz profilinden çekirdek merkezine kadar değişimi söz konusudur (Şekil 1.5). Bir kısmı reaksiyona girmiş katı taneciklerin ara kesitler incelerinken, kül tabakası reaksiyona girmemiş olan katı maddenin ürün tabakasını sardığı görülür. Sabit boyutlu küresel tanecikler için reaksiyona girmemiş çekirdek modelinde akışkan ile katı arasındaki reaksiyonda beş direnç söz konusudur.

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

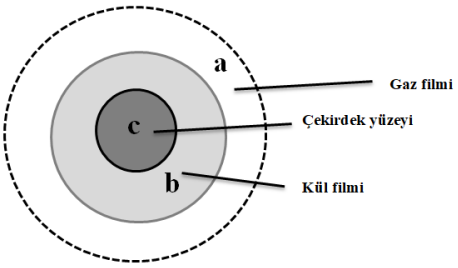


Şekil 1.4 Sabit boyutlu taneciklerde reaksiyon vermemiş çekirdek modeline göre, reaksiyonun katı tanecikte ilerlemesi (Levenspiel 1999)



Şekil 1.5 Reaksiyona girmemiş çekirdek modelinde konsantrasyon profili (Levenspiel 1999)

İncelenen sistemlerde bu kademelerin hepsi her zaman bulunmaz. Bu kademelerin her biri reaksiyonun hızı üzerinde bir direnç etkisi gösterir ve bu dirençler sistemden sisteme büyüklükçe fark ederler. Böyle sistemlerde hız, en yüksek direnci gösteren kademenin kontrolü altındadır. Şekil 1.6'de görüldüğü gibi küresel taneciklerde a bölgesinde direnç meydana geliyorsa akışkan filminden difüzyon, b bölgesinde direnç meydana geliyorsa ürün veya kül filminden difüzyon ve c bölgesinde direnç meydana geliyorsa kimyasal reaksiyon ile kontrol edilen sistemler olarak tanımlanmaktadır (Levenspiel 1999).



Şekil 1.6 Heterojen reaksiyondan etkilenen partikülde direnç bölgeleri

1.2.3. Akışkan filminden difüzyon kontrollü sistemler

Eğer kül poroz bir yapıya sahipse ve reaksiyonda çok hızlı ise bu durumda kül direnci ihmal edilebilir ve reaksiyon akışkan filminden difüzyon kontrollü olur. Reaksiyon, reaksiyona girmemiş çekirdek ile kül ara yüzeyinde gerçekleşir ve sistem akışkan filminden akışkan reaktanın difüzyonu ile kontrol edilir. Reaksiyon hızının yüksek olması dolayısıyla reaksiyon yüzeyinde akışkan reaktanın tükendiği kabul edilir. Bu sistem için integre hız eşitliği şu şekilde ifade edilir:

$$X_B = \frac{3b \cdot k_g \cdot M_B \cdot (C_A)_b}{\rho_B \cdot r_s} \cdot t \qquad (1.4)$$

Burada, b Eşitlik 1.4'teki stokiometrik katsayı, k_g, kütle transfer katsayısı, M_B, B katı reaktanının mol ağırlığı, $(C_A)_b$ akışkan kütlesinde A akışkan reaktanının konsantrasyonu, ρ_B, B katı reaktanın molar yoğunluğu, r_s, reaksiyona girmemiş çekirdeğin yarıçapı, t zaman ve X_B B katı reaktanının dönüşüm kesridir (Levenspiel 1999).

1.2.4. Üründen difüzyon kontrollü sistemler

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

$$1 - 3(1 - X_B)^{\frac{2}{3}} + 2(1 - X_B) = \frac{6 \cdot b \cdot D_e \cdot M_B \cdot (C_A)_b}{\rho_B \cdot r_s^2} \cdot t \qquad (1.5)$$

Burada, b Eşitlik 1.5'daki stokiometrik katsayı D_e, difüzyon katsayısı, M_B, B katı reaktanının mol ağırlığı, $(C_A)_b$ akışkan kütlesinde A akışkan reaktanının konsantrasyonu, ρ_B, B katı reaktanın molar yoğunluğu, r_s, reaksiyona girmemiş çekirdeğin yarıçapı, t zaman ve X_B B katı reaktanının dönüşüm kesridir (Levenspiel 1999).

1.2.5. Kimyasal reaksiyon kontrollü sistemler

Reaksiyonun ilerlemesi kül veya ürün tabakasının mevcudiyetinden etkilenmiyorsa reaksiyona giren madde miktarı reaksiyona girmemiş çekirdek yüzeyi ile orantılı olacaktır. Böyle durumda r_c'deki reaksiyon basamağı hızı kontrol edecektir. Bu durumda hız eşitliği şu şekilde ifade edilir:

$$1-(1-X_B)^{\frac{1}{3}}=\frac{b\cdot k\cdot M_B.(C_A)_b}{\rho_B\cdot r_s}\cdot t \qquad (1.6)$$

Burada, b Eşitlik 1.6'deki stokiometrik katsayı, k, yüzey reaksiyon hız sabiti, M_B, B katı reaktanının mol ağırlığı, $(C_A)_b$ akışkan kütlesinde A akışkan reaktanının konsantrasyonu, ρ_B, B katı reaktanın molar yoğunluğu, r_s, reaksiyona girmemiş çekirdeğin yarıçapı, t zaman ve X_B B katı reaktanının dönüşüm kesridir (Levenspiel 1999).

2. KAYNAK ÖZETİ

2.1. Dolomit İle Yapılan Çalışmalar

Değişik cevherler içerisinde dolomit yer alabilmektedir (Wanas, 2002). Yüksek kusur yoğunluklu olan minerallerin etkili yüzey alanları, aynı bileşiğin kusursuz örneklerinden daha büyük olduğu için çözünmeleri daha hızlı olur. Dolomitin çözünme hızı kalsitlerden büyük ölçüde daha azdır (Chou vd 1989).

Tekli dolomit kristallerinin veya ince dispersiyon haline getirilmiş dolomit parçacıklarının kütle kaybının ölçüldüğü kinetik çalışmalarda tane boyutunun etkisi incelenmiştir (Chou vd 1989). Tane boyutu arttıkça çözülme hızı artar (Herman ve White 1985).

Dolomitin en iyi bileşimi kalsitin ve magnezitin eşmolar olarak bulunduğu yapıda kabul edilir. Bu kısaltılmış varsayım dolomiti oluşturan bileşenlerin çözünmesinin bağıl hızları hakkında olsa bilgi vermektedir, fakat literatür bu bağlamda net bir bilgi içermemektedir. Lund ve ark. tarafından atomik absorbsiyon spektroskopisi (AAS) yöntemiyle elde edilen sonuçlar (Lund vd 1975), dolomitin kalsiyum (Ca) ve magnezyum (Mg) ile ilişkili olarak stokiyometrik çözünmesini gösterirken, başka çalışmalarda ise (Rauch ve White 1977) saf dolomitin saf kalsitten daha yavaş çözüldüğü gösterilmiştir (Michałowski ve Asuero 2012).

İyonik kristallerin çözünmesi, bazı taşınım ve yüzey olaylarını içeren karmaşık bir prosestir. İyonlar katı malzemenin yüzeyinden doymamış bir çözeltiye transfer edilir (Hermann ve White 1985).

Dolomit çözünmesinin kinetiği farklı pH ve sıcaklıklarda deneyler yapılmıştır (Chou vd 1989). Busenberg ve Plummer tarafından yapılan bir modele göre (Busenberg ve

Plummer 1982), dolomitin çözünmesi, hidrojen (H^+), karbonik asit (H_2CO_3) ve suyun (H_2O) eş zamanlı etkileşime girmelerinin bir etkisidir.

Çözünme çalışmaları genellikle kullanılan heterojen katı-sıvı karışımları veya toz şeklindeki malzemeler ile gerçekleştirilmiş ve yığın çözeltideki Ca^{2+} ve Mg^{2+} iyonlarında oluşan konsantrasyon değişimleri ölçülmüştür (Zhang ve Nancollas 1990). Bu amaçla Kondüktometrik, pH-metrik, pH-statik (Tomson ve Nancollas 1978) veya Titrimetri, AAS (Boomer vd 1972) gibi analiz yöntemleri kullanılmıştır (Macpherson ve Unwin 1995). Bir başka yöntem olarak döner disk şaftının ucuna takılı olan dolomitin oluşturduğu döner disk (Rotating Disk - RD) uygulanmıştır (Barton ve McConnel, 1979). Çözünmeden kalan katı malzemeden de faydalanarak başlangıçtaki katı malzemenin kütlesindeki kayıp da ölçülebilmektedir (Hofmann ve Moll 1994).

Hidroklorik asit (HCl) içerisinde çözünürlüğü incelenen Nijerya Dolomitinin liçing işleminde uygun değer şartların araştırıldığı bir çalışmada parametreler; sıcaklık, asit konsantrasyonu, zaman ve parçacık boyutu olarak seçilmiştir. Liçing sıcaklığı 80 °C, asit konsantrasyonu 2 $mol.L^{-1}$, liçing süresi 60 dakika ve parçacık boyutu 0,01 mm olarak bulunmuştur. Dolomit cevherinin bu şartlar altında liçing işleminde % 99,3 verime ulaştığını gözlenmektedir. Çözünme kinetik dataları incelenmiş ve difüzyon kontrol mekanizmasının izlendiği de bulunan veriler arasındadır (Baba vd 2014).

Oda sıcaklığında laboratuvar koşullarında ideal dolomitin çökeltilmesi için tekrarlanan denemelerin başarısız olduğu belirtilmelidir (Usdovski 1994, Sherman ve Barak 2002). Yüksek karbondioksit (CO_2) basınçlarında kalsitin sulu ortamda Mg tuzu ile ısıtılması, sayesinde dolomitin, yüksek sıcaklıklarda (150-300 °C) (Sibley vd. 1994) çökeltilmesi başarılı olmuş bir örnektir (Dickson 2001). Stokiyometrik dolomitlerin hazırlanmasında ortaya çıkan zorluklardan dolayı (Rodriguez-Navarro vd. 1997) dolomit karmaşık, iyi anlaşılmamış fizikokimyasal olayların (Tabakh, 2003, Yoo ve Lee, 1998) bir sonucu olarak oluşmuştur. Bu zorluklar, diğerlerinin yanı sıra, farklı yöntemlere göre ölçülen suda bulunan dolomitin çözünürlük çarpımının (2.1), tutarsız ve güvenilmez sonuçlar vermesine neden olmuştur.

$$Ksp=[Ca^{2+}][Mg^{2+}][CO_3^{2-}]^2 \quad (2.1)$$

Dolomit kalsine edildiği zaman 750 °C'de $CaCO_3$.MgO bileşenine, 1000 °C'nin üzerinde ise CaO.MgO bileşenine dönüşür (Kurt 2010). 750 °C ve 1000 °C'nin üzerinde gerçekleşen reaksiyonlar eşitlik 2.2 ve 2.3'te verilmiştir.

750 °C deki reaksiyon şu şekilde ifade edilebilir

$$CaCO_3.MgCO_3 \rightarrow CaCO_3.MgO + CO_2 \quad (2.2)$$

1000 °C deki reaksiyon ise şu şekilde ifade edilebilir:

$$CaCO_3.MgCO_3 \rightarrow CaO + MgO + 2CO_2 \quad (2.3)$$

2.2. Farklı Cevherlerle Yapılan Kinetik Çalışmalar

Kolemanitin kükürt dioksitle doyurulmuş sudaki çözünürlüğünün incelendiği çalışmada çözünme hızının kimyasal reaksiyon ile kontrol edildiği ve aktivasyon enerjisinin 53,97 $kJ.mol^{-1}$ olduğunu belirlenmiştir (Kocakerim ve Alkan 1988).

Üleksitin CO_2 ile doyurulmuş sulardaki çözünme kinetiği ile ilgili yapılan bir çalışmada, sıcaklığın ve tane boyutunun çözünme hızı üzerine etkisini gözlemlenmiştir. Üleksitin 1500°C'e kalsine edilmesi halinde en yüksek çözünme hızına ulaşıldığı ve bu proses için aktivasyon enerjisinin 51,7 $kJ.mol^{-1}$ olduğu gösterilmiştir (Kocakerim et al. 1993).

Elçiçek (2012) "Sulu ortamda karbondioksit basıncı altında üleksit cevherinin çözünme kinetiği ve optimizasyonu" isimli çalışmasında reaksiyon kinetiğinin avrami model denklemine uygun olduğunu belirlemiş ve B_2O_3 çözünme kesri için elde edilen Aktivasyon enerjisi (E) 21,36 $kJ.mol^{-1}$ ve çözünme reaksiyonu nu ifade eden model prosesini en iyi ifade eden model 2.4 eşitliğinde verilmiştir.

$$X = 1 - \exp(-2207{,}08\,.\,(TB)^{-0{,}538}\,(KH)^{-0{,}051}\left(P_{CO_2}\right)^{0{,}243}\,(K/S)^{-0{,}80}(t)^{0{,}428}\cdot e^{\left(-\frac{21{,}316}{RT}\right)} \quad (2.4)$$

Kaya (2016) yapmış olduğu kinetik çalışmada, üleksitin disodyum hidrojen fosfat çözeltisindeki çözünmesini incelemiştir. Üleksitin disodyum hidrojen fosfat çözeltilerindeki çözünme hızının; sıcaklığın, karıştırma hızının ve konsantrasyonunun artması ile arttığnıı, tane boyutunun ve katı/sıvı oranının artması ile azaldığı tespit etmiştir. Aktivasyon enerjisi 63,4 kJ.mol^{-1} olarak bulmuş ve çözünmenin yüzeyden kimyasal reaksiyon kontrollü modeline uygun olduğunu tespit etmiştir.

Dağ (2019) yapmış olduğu çalışmasında katı-sıvı oranı, tanecik boyutu, reaksiyon sıcaklığı ve karıştırma hızı parametre olarak seçmiştir. Kinetik modelin üretilmesi için gerekli verileri çözeltiye geçen B_2O_3 miktarından hesaplanan dönüşüm oranlarını kullanmıştır. Dönüşüm oranlarından yararlanarak da dönüşüm-zaman grafikleri çizmiş ve heterojen reaksiyon modellerine göre bir kinetik model türetmiştir. Karıştırma hızı etkili olmadığını bulmuş ve model üretilmesinde kullanmamıştır. Elde ettiği verileri kullanarak yaptığı hesaplamalar sonucunda kül veya ürün filmi difüzyon modeline uygun olduğunu bulmuştur. Model 2.5 eşitliğinde verilmiştir:

$$1\text{-}3(1\text{-}X)^{2/3}+2(1\text{-}X) = 2.10^{-8}.(K/S)^{-0,7}.(TB)^{-2,2}.e^{(18183,4/RT)}.t \quad (2.5)$$

Demirkıran (2008) çalışmasında aktivasyon enerjisi 55,7 kJ.mol^{-1} olarak bulmuş ve üleksitin amonyum asetat çözeltisindeki çözünme kinetiğini de kimyasal reaksiyon kontrol modeline uygun olduğunu belirlemiştir. Belirlemiş olduğu model eşitlik 2.6'da verilmiştir.

$$1 - (1 - XC_A)^{1/3} = 3{,}9.10^4.C^{-0{,}55}D^{-0{,}84}.\left(\frac{S}{L}\right)^{-0{,}77}.e^{-55700/RT}t \quad (2.6)$$

3. MATERYAL ve YÖNTEM

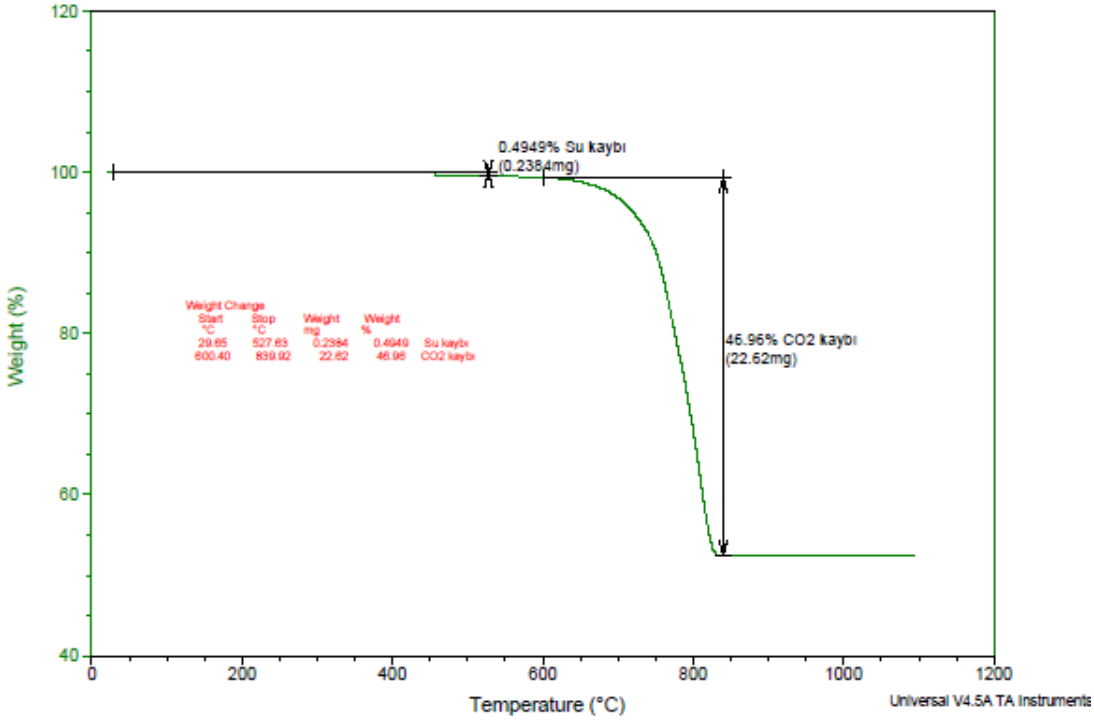
3.1. Materyallerin Temini ve Hazırlanması

Bu çalışmada kullanılan dolomit cevheri İzmirdeki Doltaş Madencilik A.Ş.'den temin edilmiştir. Bu mineral titreşimli diskli öğütücü Retsch RS200 ile öğütülmüş, titreşimli elek sallayıcı Retsch AS200 ile elenerek fraksiyonlarına ayrılmıştır. Bu fraksiyonlar daha sonra 1000°C'de 3 saat süreyle Thermcore marka porselen fırınında kalsine edilmiştir (Şekil 3.1 Şekil 3.2). Kalsine edilen dolomitten üçer adet 1 g alınıp sırayla HCl ile çözündürülmüş, 100 °C deki bir etüvde 1 saat bekletilmiş ve 800 °C bir yüksek sıcaklık fırınında 15 dk bekletilip cevherin analizi yapılmış ve Çizelge 3.1'de sonuçlar verilmiştir. Dolomitten 48,1740 mg alınıp TA Instrument SDT Q600 cihazında 1100°C'ye kadar 10 °C/dk ile ısıtılarak termogravimetrik analizi (TGA) yapılmıştır (Çizelge 3.2). Çalışma da sıcaklık, katı/sıvı oranı, asit konsantrasyonu, tane boyutu ve karıştırma hızı parametre olarak alınarak kinetik inceleme yapılmıştır (Çizelge 3.3).

Çizelge 3.1 Çalışmada kullanılan kalsine dolomit cevherinin kimyasal analizi

Bileşenler	**% w/w**
Ca	41,20
Mg	25,00
O	33,06
Nem	0,20
Kül	0,54

Çizelge 3.2 Dolomit cevherinin termogramı





Şekil 3.1 Porselen fırındaki kalsine edilmemeden önceki dolomit



Şekil 3.2 Porselen fırındaki kalsine edildikten sonraki

Çizelge 3.3 Kinetik çalışmalarda kullanılan parametreler ve değerleri

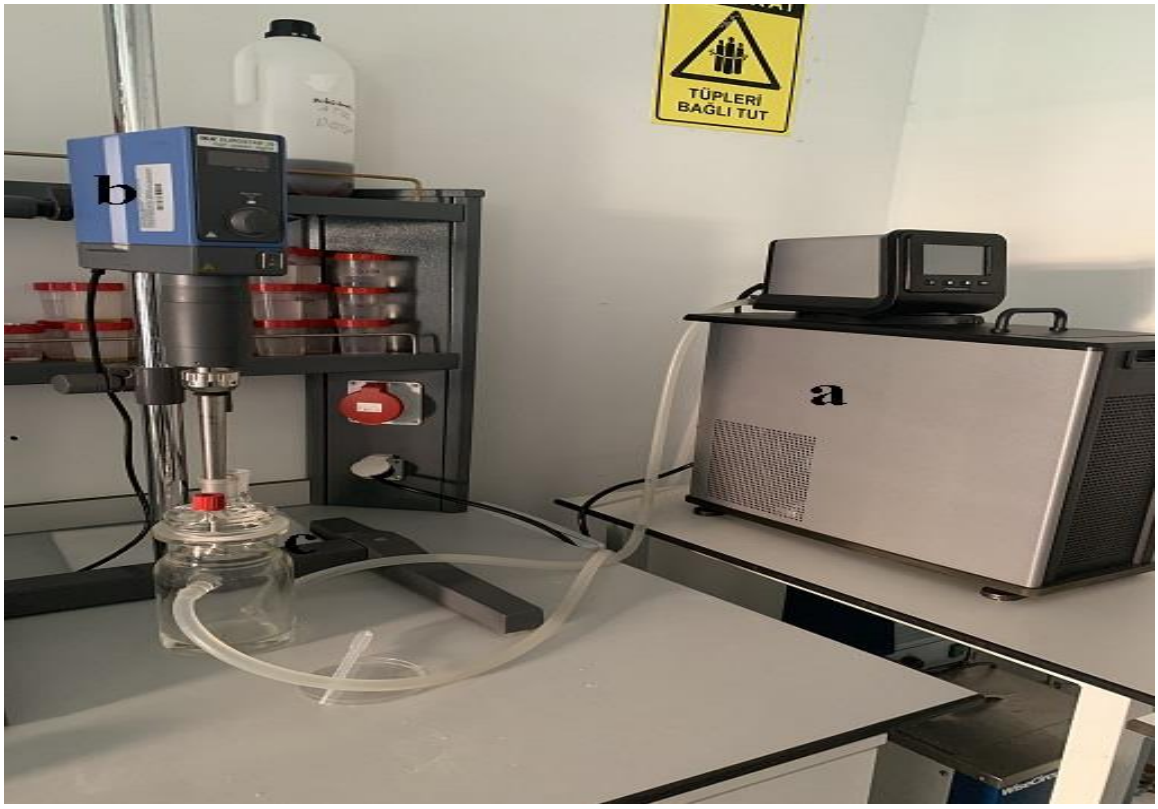
Parametreler	**Parametre değerleri**
Propiyonik asit derişimi, M	(0,6)*, (0,7), (0,8), (0,9)
Katı/sıvı oranı, g.mL^{-1}	(0,01), (0,02), (0,04*), (0,06)
Karıştırma hızı, rpm	300*, 400, 500, 600
Tane boyutu, mm	(-0,177+0,149), (-0,25+0,177*), (-0,35+0,25), (-0,59+0,35), (-0,84+0,59)
Reaksiyon sıcaklığı, K	283, 290*, 298, 303, 313, 323
Süre, dk	1, 2, 3, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40

* ile işaretli değerler diğer parametreler incelenirken sabit tutulmuştur.

3.2. Yöntem

3.2.1. Kinetik çalışmalar için deneysel metot

Çözünürlük deneyleri 500 mL'lik çift cidarlı ceketli bir cam reaktörde yapılmıştır. Deneyde sıcaklığı sabit tutmak için Polyscience marka sirkülatörlü su banyosu, çözeltiyi homojen karıştırmak için IKA Eurostar20 mekanik karıştırıcısı kullanılmıştır. Deneye başlamadan önce reaktöre belirlenen derişimde 300 mL su-propiyonik asit çözeltisi konulmuştur. Deney süresince belirli bir karıştırma hızında karıştırılmıştır. Sirkülatörlü su banyosu çalıştırılıp çözeltinin reaksiyon sıcaklığına gelmesi beklenmiştir. Termometre yardımıyla reaktördeki çözeltinin reaksiyon sıcaklığı kontrol edilmiştir. Reaksiyon sıcaklığına reaktördeki çözeltinin ulaştığı anda belirlene miktardaki ve tanecik boyutundaki kalsine dolomit cevheri reaktöre eklenmiştir ve aynı anda kronometre çalıştırılmıştır. Deney için tasarlanan süre kronometre ile takip edilmiştir. Deney tamamlandığı anda mekanik karıştırıcı kapatılmış ve çözelti içinde bulunan katının çökmesi beklenmiştir. Bu bekleme çok uzun olmamasına dikkat edilmiştir; zira çözelti içinde çözünme devam etmektedir. Analizlerde kullanılacak numuneler, çözelti üst kısmındaki berrak kısımdan 1 mL çözelti alınıp süzgeç kağıdı ile süzülüp 100 mL'ye tamamlanmıştır. Bütün deneyler sonunda çözeltiye geçen kalsiyum ve magnezyum tayinleri yapılmıştır. Deney sistemi Şekil 3.3'de verilmiştir.



Şekil 3.3 Deney sistemi

a) Sirkülastörlü Su Banyosu b**)** mekanik karıştırıcı **c)** ceketli cam reaktör

3.2.2. Analizler

3.2.3. Kalsiyum iyonu (Ca^{2+}) analizi

Çözeltide Ca^{2+} analizleri volumetrik yöntemle yapılmıştır. Çözeltiden alınıp 100 mL'ye tamamlanan çözeltiden alınan 10 mL'lik örneğe pH değeri 12 oluncaya kadar NaOH ilave edilmiştir. pH 12 olduğu anda hemen 0,1 g mureksid indikatörü eklenip 0,01 M EDTA (titripleks-III) çözeltisiyle portakal renginden menekşe rengine dönünceye kadar titrasyon gerçekleştirilmiştir. Titrasyon sonucunda harcanan 1 mL 0,01 M EDTA çözeltisi 0,4008 mg Ca^{2+}'a eşdeğer alınarak hesaplamalar yapılmıştır (Gülensoy 2003).

3.2.4. Magnezyum iyonu (Mg^{2+}) analizi

Çözeltide Mg^{2+} analizleri volumetrik yöntemle yapılmıştır. Çözeltiden alınıp 100 mL'ye tamamlanan çözeltiden alınan 10 mL'lik örneğe 1-1,5 mL amonyak ilave edilir ve daha sonra pH değeri 12 oluncaya kadar NaOH ilave edilmiştir. pH değerinin 12'ye ulaşmasıyla indikatör buffer tableti eklenip 0,01 M EDTA (titripleks-III) çözeltisiyle patlıcan renginden yeşil renge dönünceye kadar titrasyon gerçekleştirilmiştir. Titrasyon sonucunda harcana 0,01 M EDTA çözeltisi kalsiyum ve magnezyum miktarlarının toplamına eşit olduğu için Ca^{2+} analizinde harcanan 0,01 M EDTA çözeltisinin miktarını çıkarmamız gerekmektedir. Titrasyon sonucunda harcanan 1 mL 0,01 M EDTA çözeltisi 0,2432 mg Mg^{2+}'a eşdeğer alınarak hesaplamalar yapılmıştır (Gülensoy 2003).

4. BULGULAR

4.1. Kinetik Çalışmaların Deney Sonuçları ve Değerlendirilmesi

Bu çalışmada kalsine dolomit atmosferik basınç altında propiyonik asitte çözünme kinetiği üzerine; propiyonik asit derişimi, katı/sıvı oranı, karıştırma hızı, tane boyutu ve sıcaklık parametlerinin çözünme üstüne etkileri incelenmiştir. Bulunan sonuçlar zaman karşı çözünme kesri olarak grafiği geçirilmiştir.

4.1.1. Propiyonik asit derişiminin değiştirilmesi

Kalsine dolomit cevherinin çözünme kesri üzerine propiyonik asit derişiminin etkisi; 0,60 M, 0,70 M, 0,80 M, 0,90 M derişimlerde incelenmiştir. Çalışmalar sırasında katı/sıvı oranı 0,04 $g.mL^{-1}$, karıştırma hızı 300 rpm, tane boyutu -0,59-+0,35 mm, reaksiyon sıcaklığı 290 K olarak sabit tutulmuştur. Deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen Ca^{2+} ve Mg^{2+} çözünme kesirleri Çizelge 4.1'de verilmiştir. Elde edilen sonuçlar Ca^{2+} ve Mg^{2+} için zamana karşılık grafiğe geçirilerek (Şekil 4.1 ve Şekil 4.2) çözünme kesrinin değişimi gözlemlenmiştir. Deneyler sırasında 0,04 $g.mL^{-1}$, 300 rpm, -0,59-+0,35 mm, 290 K sabit parametreler olmuştur.

4.1.2. Katı/Sıvı oranının değiştirilmesi

Kalsine dolomit cevherinin çözünme kesri üzerine katı/sıvı oranının etkisi; 0,01 $g.mL^{-1}$, 0,02 $g.mL^{-1}$ 0,04 $g.mL^{-1}$ 0,06 $g.mL^{-1}$ katı/sıvı oranlarında incelenmiştir. Çalışmalar sırasında propiyonik asit derişimi 0,60 M, karıştırma hızı 300 rpm, tane boyutu -0,59-+0,35 mm, reaksiyon sıcaklığı 290 K olarak sabit tutulmuştur. Deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen Ca^{2+} ve Mg^{2+} çözünme kesirleri Çizelge 4.2'de verilmiştir. Elde edilen sonuçlar Ca^{2+} ve Mg^{2+} için zamana karşılık grafiğe geçirilerek (Şekil 4.3 ve Şekil 4.4) çözünme kesrinin değişimi gözlemlenmiştir. Deneyler sırasında 0,60 M, 300 rpm, -0,59- +0,35 mm, 290 K sabit parametreler olmuştur.

4.1.3. Karıştırma hızının değiştirilmesi

Kalsine dolomit cevherinin çözünme kesri üzerine karıştırma hızının etkisi; 300 rpm, 400 rpm, 500 rpm, 600 rpm karıştırma hızlarında incelenmiştir. Çalışmalar sırasında propiyonik asit derişimi 0,60 M, katı/sıvı oranı 0,04 g.mL^{-1}, tane boyutu -0,59-+0,35 mm, reaksiyon sıcaklığı 290 K olarak sabit tutulmuştur. Deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen Ca^{2+} ve Mg^{2+} çözünme kesirleri Çizelge 4.3'de verilmiştir. Elde edilen sonuçlar Ca^{2+} ve Mg^{2+} için zamana karşılık grafiğe geçirilerek (Şekil 4.5 ve Şekil 4.6) çözünme kesrinin değişimi gözlemlenmiştir. Deneyler sırasında 0,60 M, 0,04 g.mL^{-1}, -0,59- +0,35 mm, 290 K sabit parametreler olmuştur.

4.1.4. Tane boyutunun değiştirilmesi

Kalsine dolomit cevherinin çözünme kesri üzerine tane boyutunun etkisi; -0,177+0,149 mm, -0,25+0,177 mm, -0,35+0,25 mm, -0,59+0,35 mm, -0,84+0,59 mm tane boyutlarında incelenmiştir. Çalışmalar sırasında propiyonik asit derişimi 0,60 M, katı/sıvı oranı 0,04 g.mL^{-1}, karıştırma hızı 300 rpm, reaksiyon sıcaklığı 290 K olarak sabit tutulmuştur. Deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen Ca^{2+} ve Mg^{2+} çözünme kesirleri Çizelge 4.4'de verilmiştir. Elde edilen sonuçlar Ca^{2+} ve Mg^{2+} için zamana karşılık grafiğe geçirilerek (Şekil 4.7 ve Şekil 4.8) çözünme kesrinin değişimi gözlemlenmiştir. Deneyler sırasında 0,60 M, 0,04 g.mL^{-1}, 300 rpm, 290 K sabit parametreler olmuştur.

4.1.5. Sıcaklığın değiştirilmesi

Kalsine dolomit cevherinin çözünme kesri üzerine sıcaklığın etkisi; 283 K, 290 K, 298 K, 303 K, 313 K, 323 K sıcaklılarında incelenmiştir. Çalışmalar sırasında propiyonik asit derişimi 0,60 M, katı/sıvı oranı 0,04 g.mL^{-1}, karıştırma hızı 300 rpm, tane boyutu -0,59-+0,35 mm olarak sabit tutulmuştur. Deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen Ca^{2+} ve Mg^{2+} çözünme kesirleri Çizelge 4.5'de verilmiştir. Elde edilen sonuçlar Ca^{2+} ve Mg^{2+} için zamana karşılık grafiğe geçirilerek (Şekil 4.9 ve Şekil 4.10) çözünme kesrinin

değişimi gözlemlenmiştir. Deneyler sırasında 0,60 M, 0,04 g.mL^{-1}, 300 rpm, -0,59-+0,35 mm sabit parametreler olmuştur.

Çizelge 4.1 Çözünme kesrine üzerine propiyonik asit derişiminin etkisi

t Zaman, dk	Propiyonik Asit Derişimi, M							
	0,6		0,7		0,8		0,9	
	Dönüşüm		Dönüşüm		Dönüşüm		Dönüşüm	
	X		X		X		X	
	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Mg^{2+}
1	0,363	0,109	0,460	0,121	0,473	0,133	0,510	0,170
2	0,448	0,115	0,582	0,133	0,582	0,146	0,607	0,182
3	0,594	0,121	0,691	0,157	0,703	0,158	0,704	0,206
5	0,806	0,206	0,909	0,279	0,958	0,303	0,984	0,352
10	0,981	0,400	0,993	0,509	0,995	0,509	0,996	0,704
15	0,999	0,757	0,993	0,800	0,995	0,873	0,996	0,947
20	0,999	0,902	0,993	0,957	0,995	0,995	0,996	0,996
25	0,999	0,969	0,993	0,993	0,995	0,995	0,996	0,996
30	0,999	0,999	0,993	0,993	0,995	0,995	0,996	0,996

* Sabit parametreler 0,04 $g.mL^{-1}$, 300 rpm, -0,59-+0,35 mm, 290 K

Çizelge 4.2 Çözünme kesrine üzerine katı/sıvı oranın etkisi

t Zaman, dk	Katı/Sıvı oranı, $g.mL^{-1}$							
	0,01		0,02		0,04		0,06	
	Dönüşüm		Dönüşüm		Dönüşüm		Dönüşüm	
	X		X		X		X	
	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Mg^{2+}
1	0,646	0,277	0,475	0,238	0,363	0,109	0,290	0,080
2	0,793	0,314	0,618	0,261	0,448	0,115	0,346	0,089
3	0,941	0,369	0,760	0,285	0,594	0,121	0,402	0,097
5	0,996	0,618	0,974	0,451	0,806	0,206	0,563	0,145
10	0,996	0,941	0,998	0,903	0,981	0,400	0,837	0,257
15	0,996	0,996	0,998	0,998	0,999	0,757	0,990	0,443
20	0,996	0,996	0,998	0,998	0,999	0,902	0,998	0,700
25	0,996	0,996	0,998	0,998	0,999	0,969	0,998	0,853
30	0,996	0,996	0,998	0,998	0,999	0,999	0,998	0,957
35	0,996	0,996	0,998	0,998	0,999	0,999	0,998	0,998

* Sabit parametreler 0,60 M, 300 rpm, -0,59-+0,35 mm, 290 K

Çizelge 4.3 Çözünme kesrine üzerine karıştırma hızının etkisi

t Zaman, dk	Karıştırma Hızı, rpm							
	300		400		500		600	
	Dönüşüm		Dönüşüm		Dönüşüm		Dönüşüm	
	X		X		X		X	
	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Mg^{2+}
1	0,363	0,109	0,382	0,119	0,360	0,120	0,396	0,132
2	0,448	0,115	0,501	0,131	0,504	0,144	0,515	0,156
3	0,594	0,121	0,620	0,143	0,648	0,168	0,659	0,180
5	0,806	0,206	0,811	0,191	0,864	0,216	0,887	0,216
10	0,981	0,400	0,966	0,417	0,984	0,456	0,983	0,479
15	0,999	0,757	0,990	0,680	0,996	0,804	0,995	0,827
20	0,999	0,902	0,990	0,846	0,996	0,931	0,995	0,940
25	0,999	0,969	0,990	0,961	0,996	0,979	0,995	0,995
30	0,999	0,999	0,990	0,990	0,996	0,996	0,995	0,995

* Sabit parametreler 0,60 M, 0,04 $g.mL^{-1}$, -0,59-+0,35 mm, 290 K

Çizelge 4.4 Çözünme kesrine üzerine tanecik boyutunun etkisi

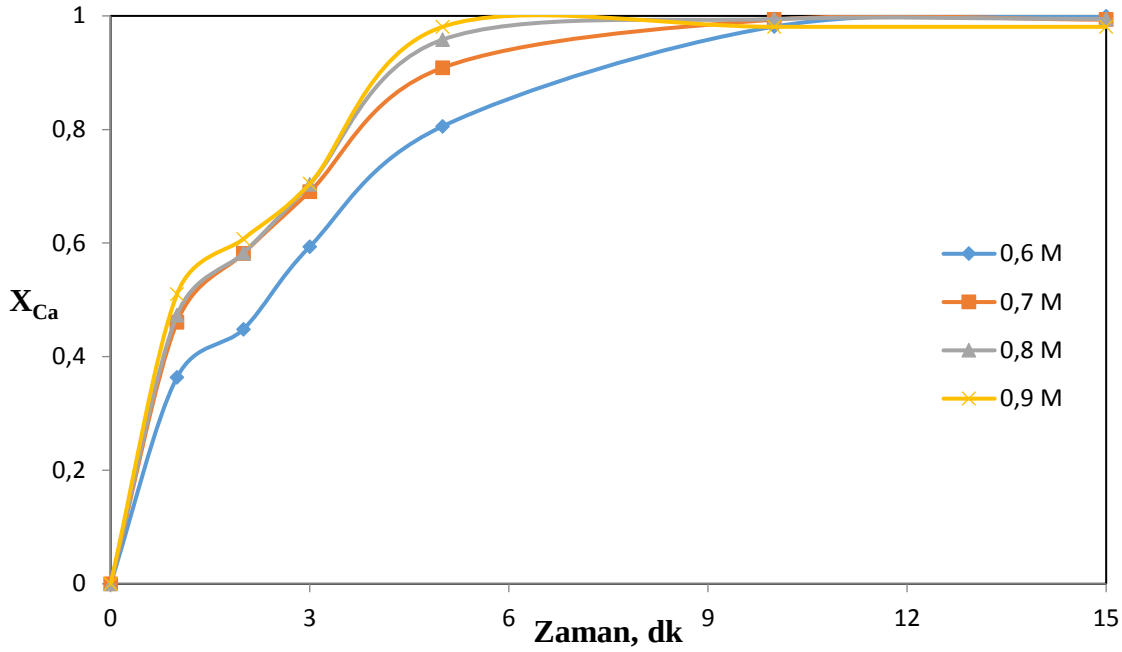
t Zaman, dk	Tanecik Boyutu, mm									
	-0,84 +0,59		-0,59 +0,35		-0,35 +0,25		-0,25 +0,177		-0,177 +0,149	
	Dönüşüm		Dönüşüm		Dönüşüm		Dönüşüm		Dönüşüm	
	X		X		X		X		X	
	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Mg^{2+}
1	0,310	0,167	0,363	0,109	0,596	0,191	0,715	0,167	0,832	0,357
2	0,430	0,179	0,448	0,115	0,691	0,214	0,822	0,214	0,903	0,452
3	0,549	0,191	0,594	0,121	0,786	0,238	0,929	0,262	0,986	0,559
5	0,716	0,239	0,806	0,206	0,929	0,453	0,989	0,667	0,998	0,903
10	0,907	0,406	0,981	0,400	0,989	0,655	0,989	0,953	0,998	0,998
15	0,991	0,680	0,999	0,757	0,989	0,941	0,989	0,989	0,998	0,998
20	0,991	0,907	0,999	0,902	0,989	0,989	0,989	0,989	0,998	0,998
25	0,991	0,974	0,999	0,969	0,989	0,989	0,989	0,989	0,998	0,998
30	0,991	0,991	0,999	0,999	0,989	0,989	0,989	0,989	0,998	0,998

* Sabit parametreler 0,60 M, 0,04 $g.mL^{-1}$, 300 rpm, 290 K

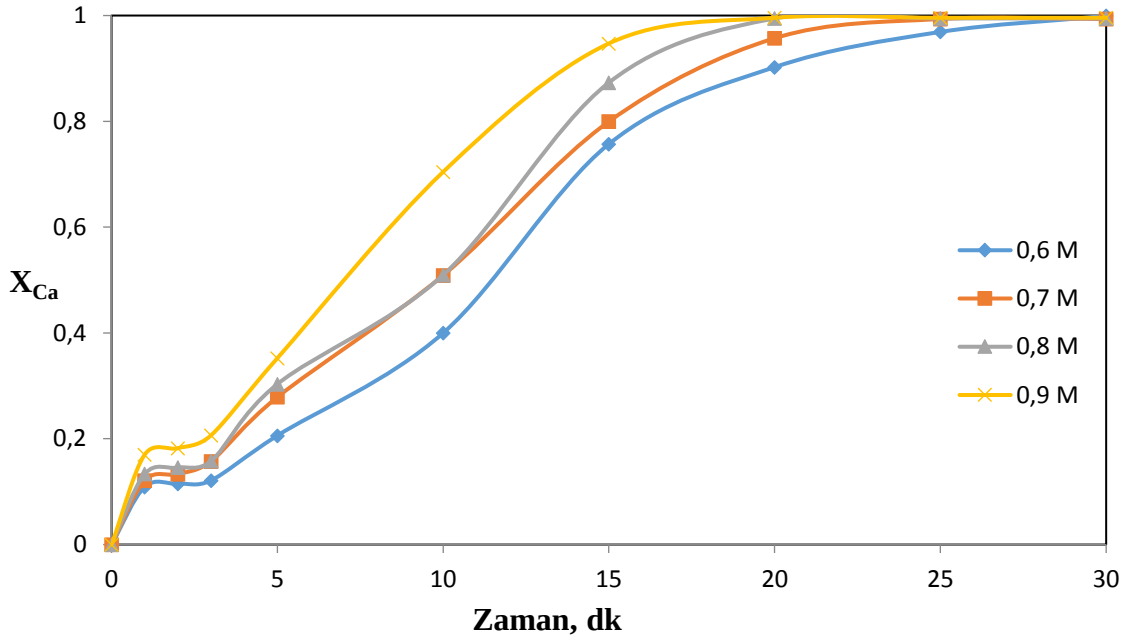
Çizelge 4.5 Çözünme kesrine üzerine sıcaklığın etkisi

t Zaman, dk	Sıcaklık, K											
	283		290		298		303		313		323	
	Dönüşüm		Dönüşüm		Dönüşüm		Dönüşüm		Dönüşüm		Dönüşüm	
	X		X		X		X		X		X	
	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Mg^{2+}
1	0,240	0,048	0,363	0,109	0,430	0,167	0,502	0,191	0,527	0,239	0,601	0,360
2	0,300	0,060	0,448	0,115	0,538	0,203	0,586	0,215	0,730	0,263	0,781	0,396
3	0,360	0,072	0,594	0,121	0,646	0,239	0,718	0,239	0,934	0,287	0,961	0,432
5	0,551	0,144	0,806	0,206	0,837	0,311	0,957	0,455	0,982	0,694	0,997	0,853
10	0,839	0,336	0,981	0,400	0,992	0,657	0,993	0,945	0,994	0,946	0,997	0,997
15	0,947	0,491	0,999	0,757	0,992	0,944	0,993	0,993	0,994	0,994	0,997	0,997
20	0,995	0,719	0,999	0,902	0,992	0,980	0,993	0,993	0,994	0,994	0,997	0,997
25	0,995	0,851	0,999	0,969	0,992	0,992	0,993	0,993	0,994	0,994	0,997	0,997
30	0,995	0,930	0,999	0,999	0,992	0,992	0,993	0,993	0,994	0,994	0,997	0,997
35	0,995	0,971	0,999	0,999	0,992	0,992	0,993	0,993	0,994	0,994	0,997	0,997
40	0,995	0,995	0,999	0,999	0,992	0,992	0,993	0,993	0,994	0,994	0,997	0,997

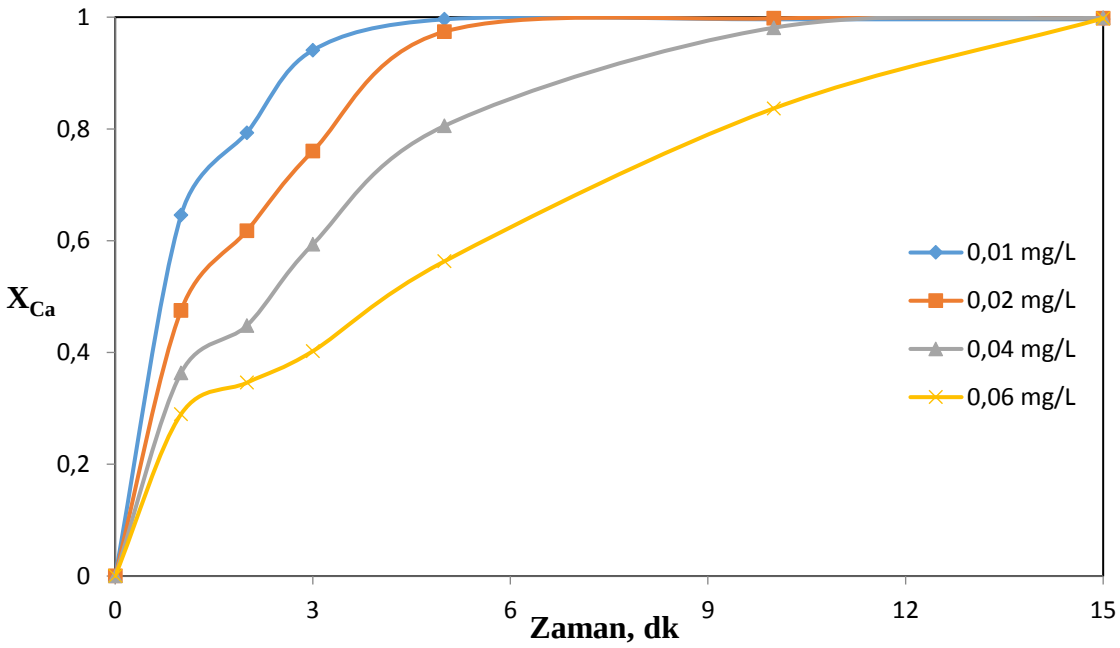
* Sabit parametreler 0,60 M, 0,04 $g.mL^{-1}$, 300 rpm, , -0,59-+0,35 mm



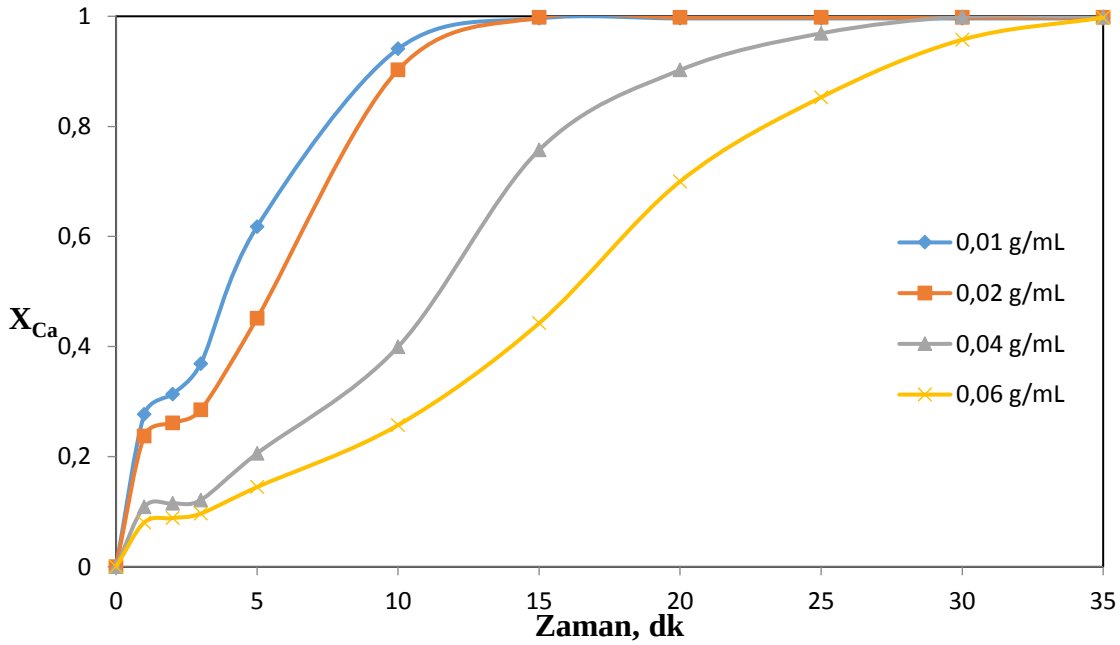
Şekil 4.1 Propiyonik asit derişimine bağlı olarak Ca^{2+}un dönüşüm zaman grafiği



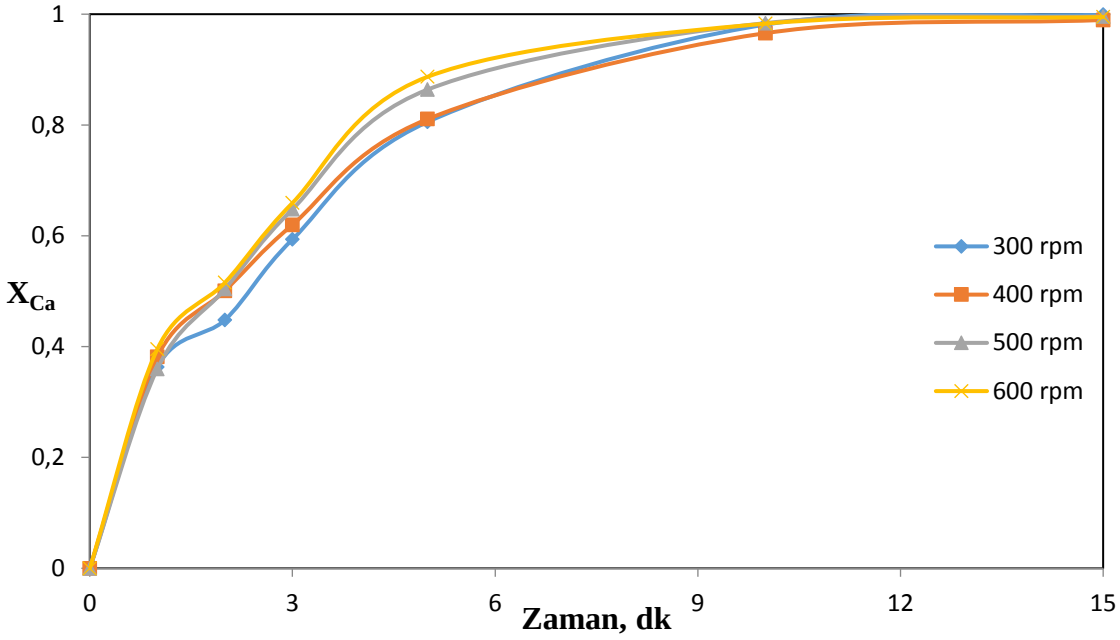
Şekil 4.2 Propiyonik asit derişimine bağlı olarak Mg^{2+}un dönüşüm zaman grafiği



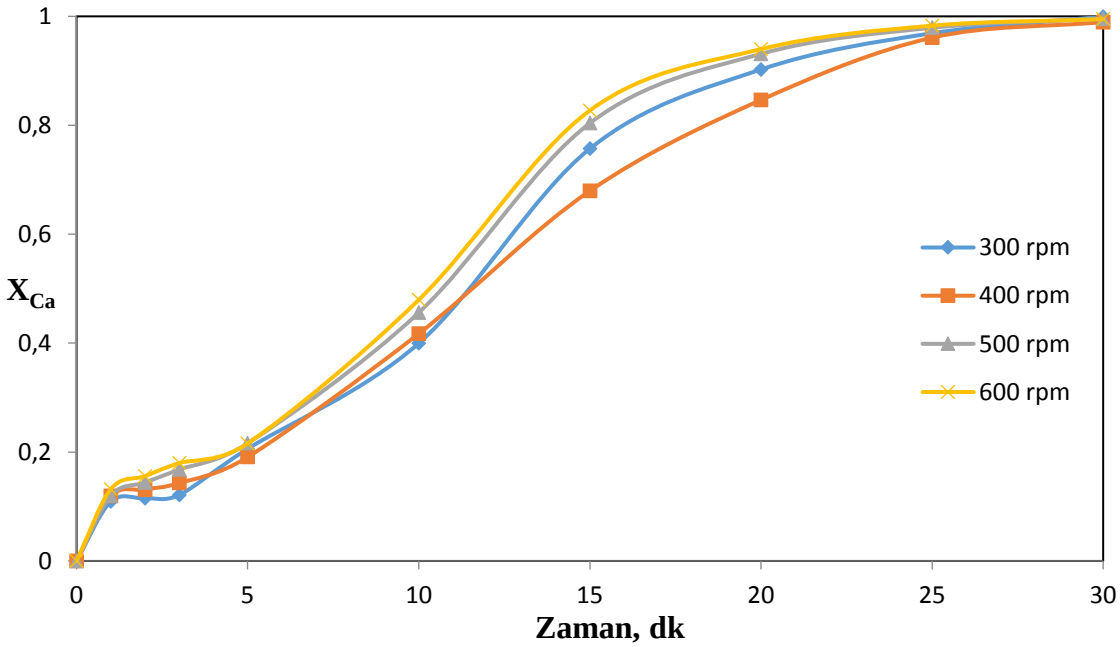
Şekil 4.3 Katı/Sıvı oranına bağlı olarak Ca^{2+}un dönüşüm zaman grafiği



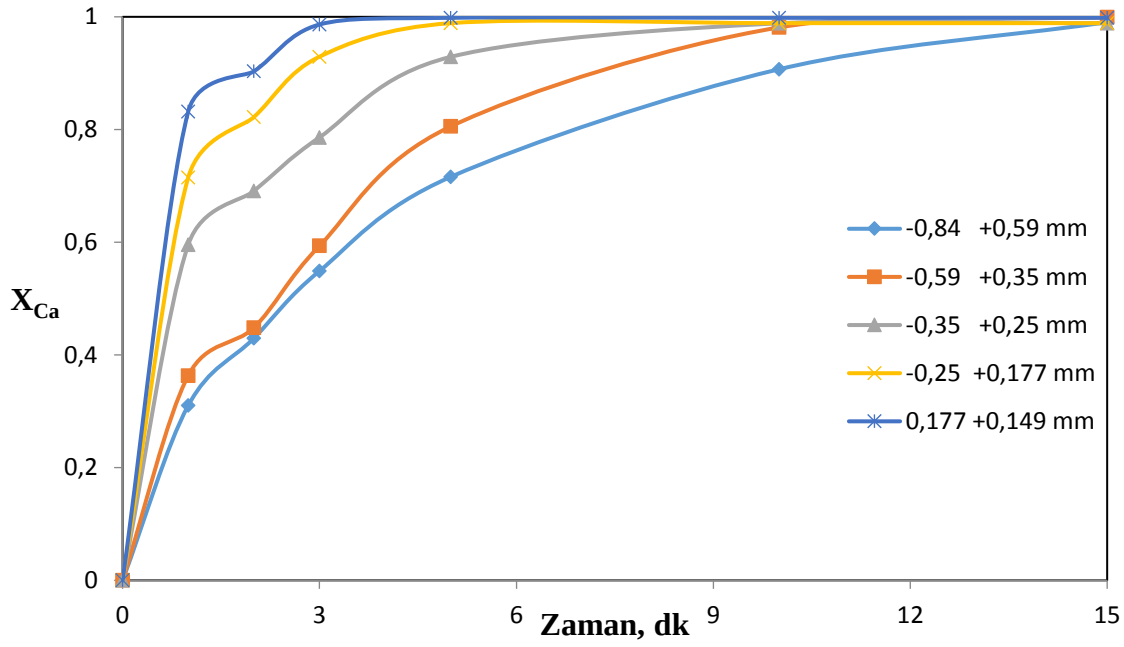
Şekil 4.4 Katı/Sıvı oranına bağlı olarak Mg^{2+}un dönüşüm zaman grafiği



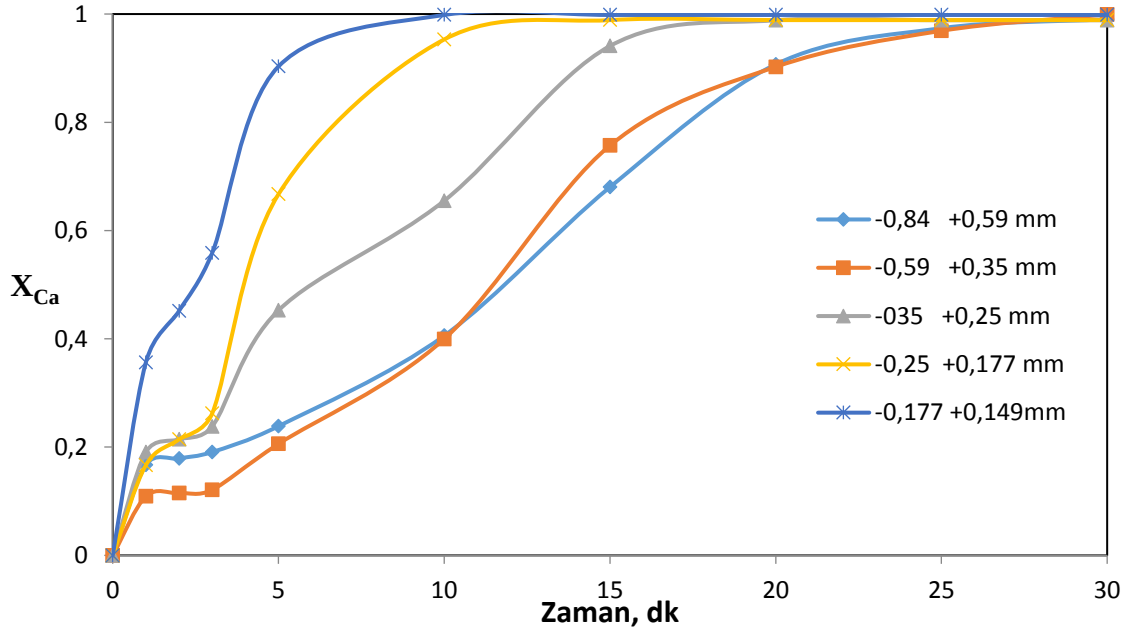
Şekil 4.5 Karıştırma hızına bağlı olarak Ca^{2+}un dönüşüm zaman grafiği



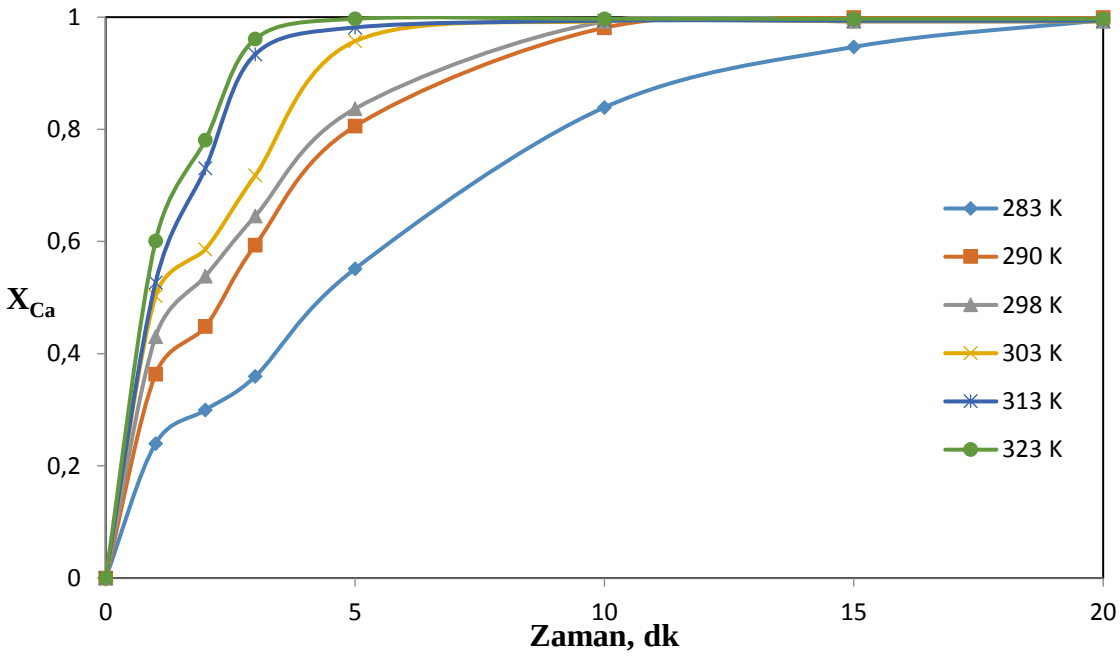
Şekil 4.6 Karıştırma hızına bağlı olarak Mg^{2+}un dönüşüm zaman grafiği



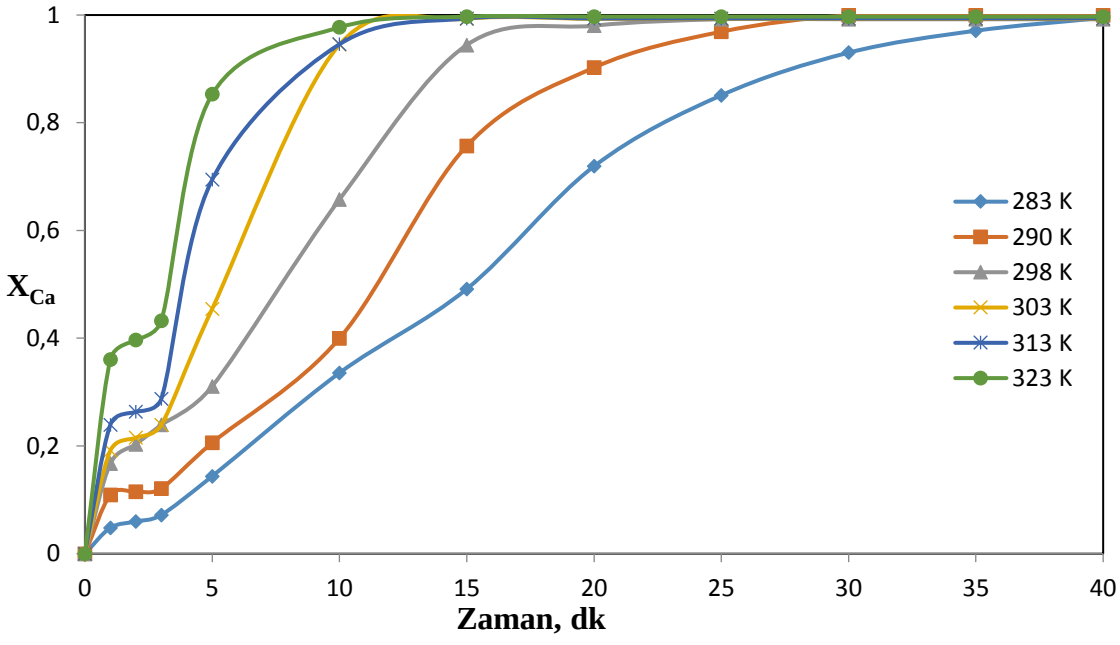
Şekil 4.7 Tanecik boyutun bağlı olarak Ca^{2+}un dönüşüm zaman grafiği



Şekil 4.8 Tanecik boyutun bağlı olarak Mg^{2+}un dönüşüm zaman grafiği



Şekil 4.9 Reaksiyon sıcaklığına bağlı olarak Ca^{2+}un dönüşüm zaman grafiği



Şekil 4.10 Reaksiyon sıcaklığına bağlı olarak Mg^{2+}un dönüşüm zaman grafiği

4.2. Çözünme Reaksiyonları

Çalışma süresince reaktörde bir dizi reaksiyon gerçekleşmektedir. İlk olarak kalsiyum oksit ve magnezyum oksit su ile bir tepkime vererek ve kalsiyum hidroksit ($CaOH^+$) ve magnezyum hidroksit($MgOH^+$) oluşturmuşlardır. Sonra $CaOH^+$ ve $MgOH^+$ ve propiyonik asitle reaksiyon vererek kalsiyum propiyonat ($Ca(C_2H_5COO)_2$) ve magnezyum propiyonat ($Mg(C_2H_5COO)_2$) oluşturmuşlardır.

$$CaO + H_2O \rightleftharpoons CaOH^+_{(suda)} + H^+_{(suda)}$$

$$CaOH^+_{(suda)} + CH_3CH_2COOH \rightleftharpoons Ca^{2+}_{(suda)} + C_2H_5COO^-_{(suda)} + H_2O$$

$$Ca(C_2H_5COO)_{2(suda)} \rightleftharpoons Ca^{2+}_{(suda)} + 2\ C_2H_5COO^-_{(suda)}$$ (Akıncıoğlu 2015)

$$MgO + H_2O \rightleftharpoons MgOH^+_{(suda)} + H^+_{(suda)}$$

$$MgOH^+_{(suda)} + CH_3CH_2COOH \rightleftharpoons Mg^{2+}_{(suda)} + C_2H_5COO^-_{(suda)} + H_2O$$

$$Mg(C_2H_5COO)_{2(suda)} \rightleftharpoons Mg^{2+}_{(suda)} + 2\ C_2H_5COO^-_{(suda)}$$ (Fu and Mathews 2005)

4.3. Kalsine Dolomitin Propiyonik Asitte Çözünmesinin Kinetik Analizi

Kalsine dolomit cevherinin propiyonik asitte atmosferik basınç altında çözünme kinetiği elde edilen deneysel veriler kullanılarak incelenmiştir. Çözünme sürecine ait veriler akışkan-katı reaksiyon modelleri için geçerli olan hız ifadeleri dikkate alınarak kinetik analizler yapılmıştır. Bu sürecin hangi hız denklemine ile kontrol edildiğini bulmak için kontrol mekanizmalarına göre reaksiyon hız denklem Ca^{2+} için elde edilen veriler kullanılarak bir bilgisayar programı yardımıyla modelleme yapılmış ve ilgili korelasyon katsayıları Çizelge 4.6'da verilmiştir. Bu inceleme sonucunda kalsine dolomtin çözünme hızının birinci mertebe yalancı homojen reaksiyon modeline uyduğu tespit edilmiştir.

Kalsine dolomit cevherinin propiyonik asitle atmosferik basınç altındaki reaksiyonun kinetiği homojen ve heterojen reaksiyon modelleri kullanılarak grafiksel ve istatiksel olarak incelenmiştir. Uygun bir hız denklemi elde etmek için yapılan denemeler sonucunda denklemler içerisinde birinci mertebe yalancı homojen reaksiyon modeline ait korelasyon katsayısı (R^2) değerinin 0,983 ile en yüksek çıkması sistemin birinci mertebe yalancı homojen reakasiyon modeline göre yürüdüğü sonucuna varılmıştır.

Çizelge 4.6 Reaksiyon kinetiği için hız denklemleri ve regresyon katsayıları

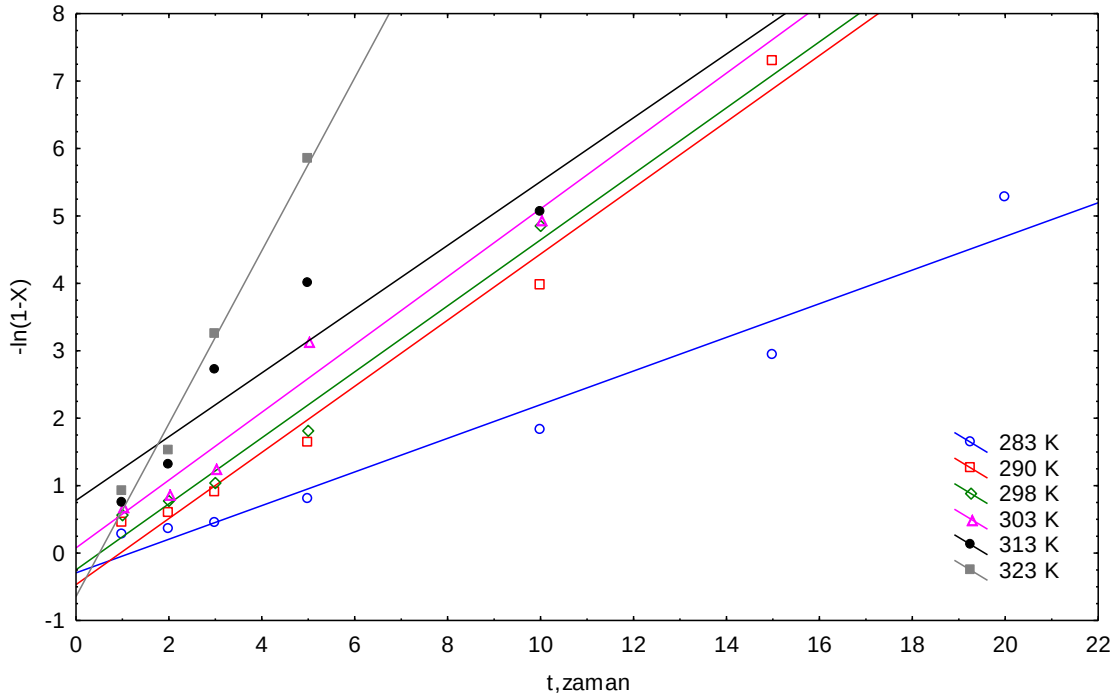
Hız Denklemleri	**Hız Kontrol Şekilleri**	**R^2**
$kt = 1 - 3(1-X)^{2/3} + 2(1-X)$	Sabit boyutlu taneler için kül film difüzyon kontrollü küre	0,962
$kt = 1 - (1-X)^{1/3}$	Kimyasal reaksiyon kontrollü	0,970
$kt = 1 - (1-X)^{1/2}$	Büzülen küre için akışkan film difüzyon kontrollü, büyük taneler	0,955
$kt = 1 - (1-X)^{2/3}$	Büzülen küre için akışkan film difüzyon kontrollü, küçük taneler	0,918
$kt = -\ln(1-X)$	Birinci mertebe yalancı homojen reaksiyon modeli	**0,983**
$kt = X/(1-X)$	İkinci mertebe yalancı homojen reaksiyon modeli	0,890
$kt^m = -\ln(1-X)$	Avrami	0,925
$kt = X^2$	Kül film difüzyon kontrollü düz levha	0,921
$kt = X + (1-X)\ln(1-X)$	Kül film difüzyon kontrollü silindir levha	0,948

Aktivasyon enerjisini grafiksel yöntemle bulmak için birinci mertebe yalancı homojen reaksiyon modeline ait hız ifadesini aşağıdaki denklem (4.2) kullanılarak farklı sıcaklıklarda zamana karşı $-\ln(1-X)$ grafiği çizilmiştir (Şekil 4.11). Çizilen bu grafik

yardımıyla her bir sıcaklık için k sabitleri hesaplanmıştır. Bulunan k sabitleriyle –ln(k) değerlerine karşılık 1/T grafiği çizilerek (Şekil 4.12.) doğru denkleminden aktivasyon enerjisi (E) ve Arrhenius (A) sabiti hesaplanmıştır.

$$k = Ae^{-E/RT} \tag{4.1}$$

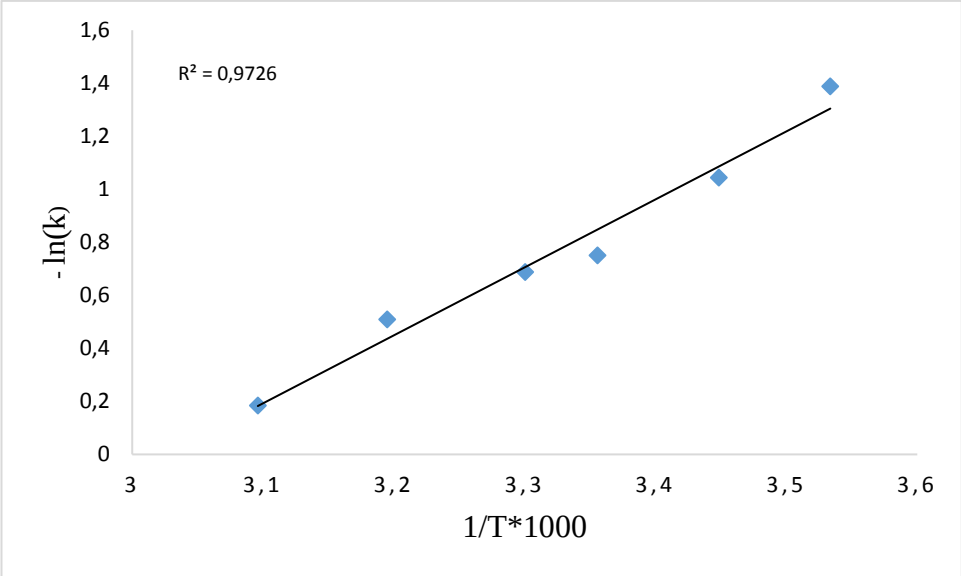
$$\ln k = \ln A - \frac{E}{RT} \tag{4.2}$$



Şekil 4.11 Reaksiyon sıcaklıklarında zaman - ln(1-X) grafiği

Çözünme sürecinde aktivasyon enerjisini belirlemek için bir matematiksel ifadeye ihtiyaç vardır. Bunun için süreç verileri ve bilgisayar programı kullanılarak hesaplamalar yapılmış ve aktivasyon enerjisi ve Arrhenius sabiti bulunmuştur. Şekil 4.12'deki doğru denklemi (4.3) numaralı eşitlikte verilmiştir. Bu denklemden Ca^{2+} için Aktivasyon enerjisi 21,316 $kJ.mol^{-1}$ ve Arrhenius sabiti 4.10^{-4} olarak bulunmuştur.

$$y = 2{,}5639x - 7{,}7553 \tag{4.3}$$



Şekil 4.12 1/T – ln(k) grafiği

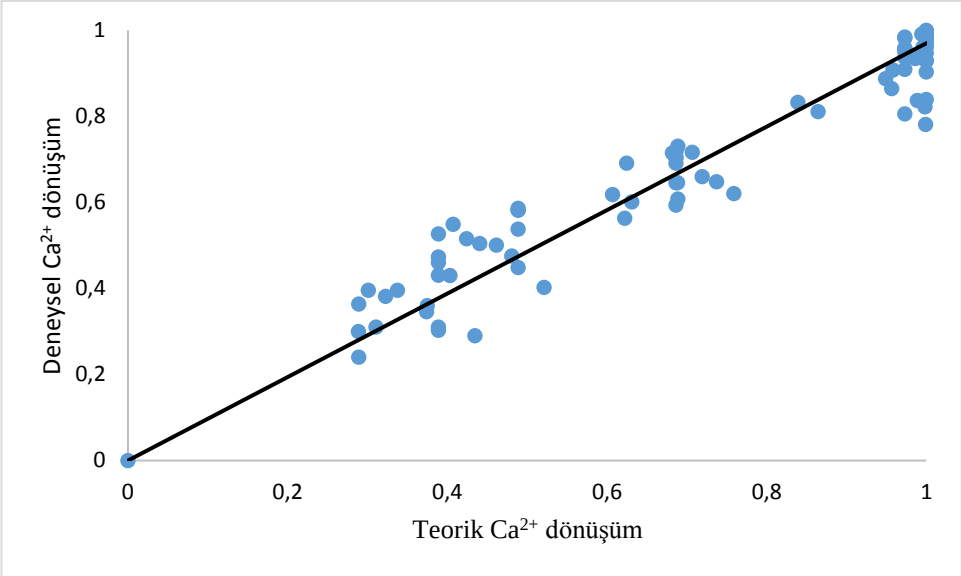
Birinci mertebe yalancı homojen reaksiyon model eşitliği ile (4.1) numaralı eşitlik birleştirip sadeleştirildiğinde;

$$-\ln(x-1) = k \cdot (KH)^a \cdot (K/S)^b (TB)^c e^{\left(-\frac{-E}{RT}\right)} \cdot t \qquad (4.4)$$

(4.4) eşitliği elde edilir. Burada a, b, c, ve d bilinmeyenleri bir istatistiksel hesaplama yapan bilgisayar programı yardımı ile hesaplanmıştır. Bu hesaplama sonucunda elde edilen model (4.5) eşitlinde verilmiştir.

$$-\ln(x-1) = -20{,}59 \cdot 10^{-4} \cdot (KH)^{-0{,}28} \cdot (K/S)^{-1{,}8} \cdot (TB)^{-2{,}8} \cdot e^{\left(-\frac{21{,}316}{RT}\right)} \cdot t \qquad (4.5)$$

Denklem (4.5) nolu birinci mertebe yalancı homojen reaksiyon model eşitliğinden elde edilen teorik verilerle deneysel çalışmadan elde edilen veriler Ca^{2+} için grafiğe aktarılmıştır (Şekil 4.13). Deney sonuçları ile teorik veriler bu grafikler incelendiğinde bir uyum içinde bulunmaktadır.



Şekil 4.13 Dönüşüm oranlarının teorik ve deneysel olarak karşılaştırılması

5. TARTIŞMA SONUÇ

5.1. Sonuç

Bu çalışmada kullanılan dolomit cevheri Doltaş Madencilik A.Ş. firmasından temin edilip olarak 1000 °C'de yüksek sıcaklık fırınında 3 saat süreyle dolomit cevherinin kalsine edilmiş ardından propiyonik asitte çözünme kinetiğini incelenmiştir.

İncelenen parametrelerde; propiyonik asit derişiminin artması (Şekil 4.1), katı/sıvı oranının azalması (Şekil 4.2), tanecik boyunun azalması (Şekil 4.4) ve sıcaklığın artması (Şekil 4.5), dönüşüm oranlarını arttırdığı gözlemlenmiştir. Karıştırma hızının dönüşüm oranına etkisinin düşük olduğu (Şekil 4.3) yapılan çalışmalar sonucunda belirlenmiştir.

Yapılan bu çalışmanın birinci mertebe yalancı homojen reaksiyon modeline uyduğu belirlenmiş. Aktivasyon enerjisi (E) 21,316 kJ.mol^{-1} ve Arrhenius sabiti (A) 0,0004 olarak bulunmuştur.

Çalışma sonunda elde edilen matematiksel kinetik model aşağıda ifade edilmektedir:

$$-\ln(x-1) = -20{,}59 \cdot 10^{-4} \cdot (KH)^{-0{,}28} \cdot (K/S)^{-1{,}8} \cdot (TB)^{-2{,}8} \cdot e^{\left(-\frac{21{,}316}{RT}\right)} \cdot t$$

5.2. Tartışma

Ülkemizde bol miktarda bulunan cevherlerden biri olan dolomit, gıda sektöründe E282 olarak bilinen kalsiyum propiyonatın elde edilmesinde kullanılabiecek bir kaybaktır. Bu amaca yönelik olarak ilgili cevherin propiyonik asitte çözündürülmesi işlemi başarı ile tamamlanmıştır. Kalsiyum propiyonat gıda sektöründe korucu madde olarak kullanılmaktadır. Çalışmamızda kalsine dolomit (CaO.MgO) propiyonik asitle çözünmesi sırasında kalsiyum iyonları (Ca^{2+}), magnezyum iyonlarına (Mg^{2+}) göre daha çabuk çözeltiye geçmiştir. Bundan ötürü kalsiyum propiyonat çözelti içinde çözünmüş

halde bulunmaktadır. Kristallendirme, kurutma gibi çeşitli ayırma yöntemleri uygulanması sonrasında kalsiyum propiyonat üretimi gerçekleştirilebilir. Endüstride sıklıkla kullanılan saflaştırma metotlarıyla da ürün istenilen kalitede elde edilebilir.

KAYNAKLAR

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

Baba, A.A., Omipidan, A.O., Adekola, F.A., Job, O., Alabi, A.G.F, Baral, A., Samal, R, 2014. Optimization Study Of A Nigerian Dolomite Ore Dissolution by Hydrochloric Acid. Journal of Chemical Technology and Metallurgy, 49, 3, 280-287.

Barton, A. F. M., McConnel, S. R., 1979. Dissolution behavior of solids: the rotating disc method. Chemistry in Australia, vol. 46, pp. 427–433.

Bathurst, R.G.C., 1972. Carbonate Sediments and Their Diagenesis. Elsevies Publishing Company Amsterdam, pp. 238-239

Betechtin, A.G., Leutwein, H.F., Somer, M., Prescher H., Tölle, H., 1975. Textbook of Special Mineralogy, Portaverlag, Munich, pp. 346-356

Boomer, D. R., McCune, C. C., Fogler, H. S., 1972. Rotating disk apparatus for reaction rate studies in corrosive liquid environments. Review of Scientific Instruments, vol. 43, no. 2, pp. 225–229.

Boynton, R.S.,1980. Chemistry and Technology of Lime and Limestone. John Wiley and Sons., Inc., Second Edition, New York, pp.7-190.

Busenberg, E., Plummer, L. N., 1982. The kinetics of dissolution of dolomite in CO_2-H_2O systems at 1.5 to 65 °C and 0 to 1 atm PCO_2. American Journal of Science, vol. 282, no. 1, pp. 45–78.

Chesters, J.H., 1973. Steelplant Refractories: Testing. Research and Development, The United State Com.,Sheffield.

Chou, L., Garrels, R. M., Wollast ,R., 1989. Comparative study of the kinetics and mechanisms of dissolution of carbonate minerals. Chemical Geology, vol. 78, no. 3-4, pp. 269–282.

Dağ, M., 2019. Kükürtdioksit Gazı Kullanılarak Kolemanitten Borik Asit Üretiminin Optimizasyonu ve Kinetiği. Doktora tezi (basılmamış). 109 s. Çankırı.

Demirkıran, N., 2008. A study on dissolution of ulexite in ammonium acetate solutions. Chemical Engineering Journal, 141, 180-186.

Dickson, J. A. D., 2001. Transformation of echinoid Mg calcite skeletons by heating. Geochimica et Cosmochimica Acta, vol. 65, no. 3, pp. 443–454.

DPT. 2001. Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu. DPT: 2612, ÖĞK: 623, 107 s.

Elçiçek, H., 2012. Sulu ortamda karbondioksit basıncı altında üleksit cevherinin çözünme kinetiği ve optimizasyonu. Yüksek lisans tezi. 69 s. Erzurum.

Folk, R. L., 1959. Practical petrographic classification of limestones. AAPG Bulletin, 43(1): 1-38.

Fu, W. and A. P. Mathews 2005. Two-stage fermentation process for the production of calcium magnesium acetate and propionate road deicers. Enzyme and microbial technology 36(7): 953-959.

Güney, A., Tarkan, M., 1999, Karbonatlı Kayaçlar. Endüstriyel Mineraller El Kitabı, İstanbul.

Güney, A., Yurt Madenciliği Geliştirme Vakfı, 1999. Türkiye Dolomit Envanteri, İstanbul Maden İhracatçıları Birliği, İstanbul.

Gülensoy, H., 2003. Kompleksometrinin esasları ve kompleksometrik titrasyonlar, Türkiye kimya derneği, İstanbul.

Harben, P., 1995. Industrial Minerals Handybook. 2nd Edition, IndustrialMinerals Information Ltd., London, pp.36-43.

Herman, J. S., White, W. B., 1985. Dissolution kinetics of dolomite: effects of lithology and fluid flow velocity. Geochimica et Cosmochimica Acta, vol. 49, no: 10, pp. 2017–2026.

Hofmann, D., Moll, F.,1994. The effect of ultrasonics on the dissolution rate of powdered drugs. European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics, vol. 40, no. 3, pp. 142– 146.

Karagöz, Ö., 2018. Kolemanitin potasyum dihidrojen fosfat çözeltilerinde çözünme kinetiği, optimizasyonu ve potasyum pentaborat eldesi, Doktora tezi . 114 s., Erzurum.

Kaya. B. Ö., 2016. Üleksitin hidrojen fosfat çözeltisinde çözünme kinetiğive optimizasyonu. Yüksek lisans tezi. 95 s. Erzurum.

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

Kocakerim, M.M., Çolak, S., Davies, T., Alkan, M., 1993. Dissolution Kinetics of Ulexite in CO_2 Saturated Water. Canadian Metallurgical Quarterly, 32(4), 393-396.

Kurt, C.H., 2010. Dolomit cevherinin kalsinasyon karakteristiklerinin belirlenmesi. Yüksek lisans tezi. Çukurova Üniversitesi, 68s., Adana.

Kuźvart, M., 1984, Industriel Minerals and Rocks, Elsevier, New York.

Küçük, Ö., Kocakerim, M. M., 2005. Dissolution of ulexite-containing clay minerals in sulfur dioxide-saturated water. Industrial Engineering Chemistry Research, 44 (6), 1728-1733.

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

Lund, K., Fogler, H. S., Mccune, C. C., Ault, J. W., 1975. Cidization-II. The dissolution of calcite in hydrochloric acid. Chemical Engineering Science, vol. 30, no. 8, pp. 825–835.

Macpherson, J. V., Unwin, P. R., 1995. Recent advances in kinetic probes of the dissolution of ionic crystals. Progress in Reaction Kinetics, vol. 20, no: 3, pp. 185–244, 1995.

Michałowski, T., Asuero, A. G., 2012. New approaches in modeling carbonate alkalinity and total alkalinity. Critical Reviews in Analytical Chemistry, 42(3), 220-244.

Rauch, H. W., White, W. B., 1977. Dissolution kinetics of carbonate rocks - 1. Effects of lithology on dissolution rate. Water Resources Research, vol. 13, no. 2, pp. 381–394, 1977.

Rodriguez-Navarro, C., Sebastian, E. Gallego, 1997. M. R., An urban model for dolomite precipitation: authigenic dolomite on weathered building Stones.Sedimentary Geology, vol. 109, no. 1-2, pp. 1–11.

Sherman, L. A., Barak, P., 2000. Solubility and dissolution kinetics of dolomite in Ca-Mg-HCO_3/CO_3solutions at 25 °C and 0.1 MPa carbon dioxide. Soil Science Society of America Journal, vol. 64, no. 6, pp. 1959–1968.

Sibley, D. F., Nordeng, S. H., Borkowski, M. L., 1994. Dolomitization kinetics in hydrothermal bombs and natural settings. Journal of Sedimentary Research A, vol. 64, no. 3, pp. 630–637.

Tabakh, M. E., Utha-Aroon, C., Warren, J. K., Schreiber, B. C., 2003. Origin of dolomites in the Cretaceous Maha Sarakham evaporites of the Khorat Plateau, northeast Thailand. Sedimentary Geology, vol. 157, no. 3-4, pp. 235–252.

Temur, S., 2001. Endüstriyel Hammaddeler, Çizgi Kitabevi, 3. Baskı, Konya.

Usdovski, E., 1994. Synthesis of dolomite and geochemical implications. in Dolomites: A Volume in Honour of Dolomieu, B. Purser et al., Ed., pp. 345–360, Blackwell Sci. Publ, Oxford, UK, 1994.

Tomson, M. B., Nancollas, G. H., 1978. Mineralization kinetics: a constant composition approach. Science, vol. 200, no. 4345, pp. 1059–1060.

Wanas, H. A., 2022. Petrography, geochemistry and primary origin of spheroidal dolomite from the Upper Cretaceous/Lower Tertiary Maghra El-Bahari Formation at Gabal Ataqa, Northwest gulf of Suez, Egypt, Sedimentary Geology, vol. 151, no. 3-4, pp. 211–22.

Yoo C. M., Lee, Y. I., 1998. Origin and modification of early dolomites in cyclic shallow platform carbonates, Yeongheung Formation (Middle Ordovician), Korea. Sedimentary Geology, vol. 118, no. 1–4, pp. 141–157.

Z. Zhang and G. H. Nancollas, “Mechanisms of growth and dissolution of sparingly soluble salts,” Reviews in Mineralogy and Geochemistry, vol. 23, no. 1, pp. 365–396, 1990.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı	:	Mehmet Ali BOZ
Doğum Yeri	:	Akhisar/MANİSA
Doğum tarihi	:	06/03/1981
Medeni Hali	:	Evli
Yabancı Dili	:	İngilizce, İspanyolca
Adres	:	Çankırı Karatekin Üniversitesi, Uluyazı Kampusu, Mühendislik Fakültesi 1. Kat No:104 18100 Merkez/Çankırı
Tel	:	+90 376 218 95 00
e-posta	:	maliboz@karatekin.edu.tr

Eğitim durumu (Kurum ve Yılı)

Lise	:	Akhisar Yabancı Dil Ağırlıklı Lisesi	(1999)
Lisans	:	Sivas Cumhuriyet Üniversitesi Kimya Mühendisliği	(2012)
Yüksek lisans	:	Çankırı Karatekin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı	(2019)

Çalıştığı kurum/Kurumları Yıl
Çankırı Karatekin Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü 2014/Devam ediyor