İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DEĞİŞİK MİNERALLERİN BORİK ASİT ÇÖZELTİLERİNDE ÇÖZÜNME KİNETİĞİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kim. Müh. Müge SARI

Anabilim Dalı : KİMYA MÜHENDİSLİĞİ

Programı : KİMYA MÜHENDİSLİĞİ

HAZİRAN 2008

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DEĞİŞİK MİNERALLERİN BORİK ASİT ÇÖZELTİLERİNDE ÇÖZÜNME KİNETİĞİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kim. Müh. Müge SARI
(506061020)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 5 Mayıs 2008
Tezin Savunulduğu Tarih : 9 Haziran 2008

Tez Danışmanı: **Prof. Dr. A. Nusret BULUTCU**

Diğer Jüri Üyeleri **Prof. Dr. Ersan KALAFATOĞLU (M.Ü.)**

Doç. Dr. Hale GÜRBÜZ (İ.T.Ü.)

HAZİRAN 2008

ÖNSÖZ

Dünya bor rezervinin %72'sine sahip olan Türkiye'nin önemi, bor minerallerinin giderek daha çok kullanım alanı bulması nedeniyle her geçen gün artmaktadır. Ülkemizin dünya bor üretimindeki etkinliğini arttırmak için, bor bileşikleri üretim teknolojileri ile ilgili araştırmaların yapılması ülkemiz açısından büyük önem taşımaktadır. Bu çalışmada, kolemanitin ve cevherde bulunan üleksit, dolomit ve kalsit gibi diğer minerallerin değişik sıcaklık ve konsantrasyonlardaki borik asit çözeltilerinde çözünme davranışları incelenmiştir.

Çalışmalarım boyunca fikirleri, önerileri, bilgi ve deneyimleri ile bana her konuda destek ve rehber olan, çok sevdiğim değerli hocam Sayın Prof. Dr. A. Nusret Bulutcu başta olmak üzere, laboratuvar çalışmalarım sırasında bana bilgi ve deneyimleri ile yardımcı olan Sayın hocam Doç. Dr. Hale Gürbüz'e, lisans öğrenimimden itibaren yoğun ilgi ve yardımlarını gördüğüm Marmara Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü öğretim üyelerinden çok sevdiğim değerli hocalarım Sayın Doç. Dr. Perviz Sayan'a ve Sayın Doç. Dr. Sibel Sargut'a, çalışmalarım süresince değerli bilgi ve önerilerini benden hiçbir zaman esirgemeyen Sayın Burcu Kuşkay Çelikoyan'a, bana çalışmalarım sırasında destek olan Sayın Esra Engin'e ve sevgili arkadaşım Fatma Melis Tunç'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca tüm öğrenim hayatım boyunca, maddi ve manevi her konuda bana tam destek veren aileme çok teşekkür ederim.

Haziran, 2008 Müge SARI

İÇİNDEKİLER

TABLO LİSTESİ v
ŞEKİL LİSTESİ vı
SEMBOL LİSTESİ ıx
ÖZET x
SUMMARY xı

1. GİRİŞ 1

2. TEORİ 3

2.1. Bor Kimyası ve Bor Minerallerinin Yapısı 3

2.2. Kolemanit Konsantresinin Kimyasal Yapısı 5

2.2.1. Kolemanit cevherindeki yan minerallerin yapısı ve sınıflandırılması 7
2.2.1.1. Üleksit mineralinin yapısı ve özellikleri 9
2.2.1.2. Dolomit mineralinin yapısı ve özellikleri 10
2.2.1.3. Kalsit mineralinin yapısı ve özellikleri 11

2.3. Borik Asitin Fiziksel ve Kimyasal Yapısı 11

2.4. Borik Asit Üretim Yöntemleri 13

2.4.1. Tinkalden borik asit üretimi 13
2.4.2. Kolemanitten borik asit üretimi 13
2.4.2.1. Kolemanitten sülfürik asitle borik asit üretim prosesinde karşılaşılan teknolojik sorunlar 14

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR 16

3.1. Kullanılan Kimyasallar ve Özellikleri 16

3.2. Deneysel Çalışma Yöntemi 17

3.3. Kimyasal Analiz Yöntemleri 18

3.4. Katı Fazların Karakterizasyon Yöntemleri 19

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA 20

4.1. Reaktör İçi İletkenlik Değerleri ve Kalsiyum Analizleri 20

4.1.1. Saf minerallerin 90^{o}C'de %17.2'lik H_3BO_3 çözeltisi içerisindeki çözünme davranışları 20
4.1.2. Saf minerallerin 90^{o}C'de %10.0'luk H_3BO_3 çözeltisi içerisindeki çözünme davranışları 26
4.1.3. Saf minerallerin 50^{o}C'de %10.0'luk H_3BO_3 çözeltisi içerisindeki çözünme davranışları 31
4.1.4. Saf minerallerin 90^{o}C'de %7.0'lik H_3BO_3 çözeltisi içerisindeki çözünme davranışları 35

4.1.5. Saf minerallerin 40°C'de %7.0'lik H_3BO_3 çözeltisi içerisindeki çözünme davranışları 38

4.2. Minerallerin Çözünürlük Davranışlarının Modellenmesi 41

5. VARGILAR VE DEĞERLENDİRME 48

KAYNAKLAR 50

ÖZGEÇMİŞ 52

TABLO LİSTESİ

		Sayfa No
Tablo 2.1	Ticari önemi olan bor mineralleri.....	4
Tablo 2.2	Kolemanit cevherinde rastlanan bor mineralleri.....	5
Tablo 2.3	Borik asitin sudaki çözünürlüğü.....	12
Tablo 3.1	Kullanılan minerallerin kimyasal analiz sonuçları ve teorik bileşimleri.....	16
Tablo 3.2	Deneylerde kullanılan borik asit çözeltileri.....	17
Tablo 4.1	90°C'de %17.2'lik H_3BO_3 çözeltilerine eklenen mineral miktarları	20
Tablo 4.2	90°C'de %17.2'lik H_3BO_3 çözeltisi kullanılarak gerçekleştirilen deneyler sonucu elde edilen katı fazların kimyasal analizi.....	22

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1 : Borik asitin kimyasal formülü..... 12
Şekil 3.1 : Deneylerde kullanılan mineraller..... 16
Şekil 3.2 : Deney düzeneği..... 18
Şekil 4.1 : 90°C'de %17.2'lik H_3BO_3 çözeltisi içerisinde saf kolemanitin çözünme davranışı..... 21
Şekil 4.2 : 90°C'de %17.2'lik H_3BO_3 çözeltisi içerisinde saf üleksitin çözünme davranışı..... 21
Şekil 4.3 : 90°C'de %17.2'lik H_3BO_3 çözeltisi içerisinde saf dolomitin çözünme davranışı..... 21
Şekil 4.4 : 90°C'de %17.2'lik H_3BO_3 çözeltisi içerisinde saf kalsitin çözünme davranışı..... 22
Şekil 4.5 : 90°C'de %17.2'lik H_3BO_3 çözeltisi içerisine saf mineraller eklenerek gerçekleştirilen deneyler sonucu elde edilen katı fazların ve saf minerallerin XRD spektrumlarının karşılaştırması..... 23
Şekil 4.6 : 90°C'de %17.2'lik H_3BO_3 çözeltilerinde saf dolomitin çözünmesi sırasında çözeltiye geçen Ca/Mg ağırlık oranlarının zamanla değişimi..... 25
Şekil 4.7 : 90°C'de %10.0'luk H_3BO_3 çözeltisi içerisinde saf kolemanitin çözünme davranışı..... 27
Şekil 4.8 : 90°C'de %10.0'luk H_3BO_3 çözeltisi içerisinde saf üleksitin çözünme davranışı..... 27
Şekil 4.9 : 90°C'de %10.0'luk H_3BO_3 çözeltisi içerisine saf üleksit eklenerek gerçekleştirilen deneyler sonucu elde edilen katı fazın ve saf üleksitin XRD spektrumlarının karşılaştırması..... 28
Şekil 4.10 : 90°C'de %10.0'luk H_3BO_3 çözeltisi içerisinde saf dolomitin çözünme davranışı..... 29
Şekil 4.11 : 90°C'de %10.0'luk H_3BO_3 çözeltisi içerisine saf dolomit eklenerek gerçekleştirilen deneyin ilk beş dakikasında elde edilen iletkenlik değişimi..... 29
Şekil 4.12 : 90°C'de %10.0'luk H_3BO_3 çözeltisi içerisinde saf kalsitin çözünme davranışı..... 30
Şekil 4.13 : 90°C'de %10.0'luk H_3BO_3 çözeltisi içerisine saf kalsit eklenerek gerçekleştirilen deney sonucu elde edilen katı fazın ve saf kalsitin XRD spektrumlarının karşılaştırması..... 30
Şekil 4.14 : 90°C'de %10.0'luk H_3BO_3 çözeltisi içerisine saf kalsit eklenerek gerçekleştirilen deneyin ilk iki dakikasında elde edilen iletkenlik değişimi..... 31
Şekil 4.15 : 50°C'de %10.0'luk H_3BO_3 çözeltisi içerisinde saf kolemanitin çözünme davranışı..... 32

Şekil 4.16 : 50°C'de %10.0'luk H_3BO_3 çözeltisi içerisinde saf üleksitin çözünme davranışı..... 32
Şekil 4.17 : 50°C'de %10.0'luk H_3BO_3 çözeltisi içerisinde saf dolomitin çözünme davranışı..... 33
Şekil 4.18 : 50°C'de %10.0'luk H_3BO_3 çözeltisi içerisinde saf kalsitin çözünme davranışı..... 34
Şekil 4.19 : 50°C'de %10.0'luk H_3BO_3 çözeltisi içerisine saf kalsit eklenerek gerçekleştirilen deney sonucu elde edilen katı fazın ve saf kalsitin XRD spektrumlarının karşılaştırması..... 34
Şekil 4.20 : 90°C'de %7.0'lik H_3BO_3 çözeltisi içerisinde saf kolemanitin çözünme davranışı..... 35
Şekil 4.21 : 90°C'de %7.0'lik H_3BO_3 çözeltisi içerisinde saf üleksitin çözünme davranışı..... 36
Şekil 4.22 : 90°C'de %7.0'lik H_3BO_3 çözeltisi içerisine saf üleksit eklenerek gerçekleştirilen deney sonucu elde edilen katı fazın ve saf üleksitin XRD spektrumlarının karşılaştırması..... 36
Şekil 4.23 : 90°C'de %7.0'lik H_3BO_3 çözeltisi içerisinde saf dolomitin çözünme davranışı..... 37
Şekil 4.24 : 90°C'de %7.0'lik H_3BO_3 çözeltisi içerisinde saf kalsitin çözünme davranışı..... 38
Şekil 4.25 : 40°C'de %7.0'lik H_3BO_3 çözeltisi içerisinde saf kolemanitin çözünme davranışı..... 39
Şekil 4.26 : 40°C'de %7.0'lik H_3BO_3 çözeltisi içerisinde saf üleksitin çözünme davranışı..... 39
Şekil 4.27 : 40°C'de %7.0'lik H_3BO_3 çözeltisi içerisinde saf dolomitin çözünme davranışı..... 40
Şekil 4.28 : 40°C'de %7.0'lik H_3BO_3 çözeltisi içerisinde saf kalsitin çözünme davranışı..... 40
Şekil 4.29 : 40°C'de %7.0'lik H_3BO_3 çözeltisi içerisine saf kolemanit eklenerek gerçekleştirilen deney sonucu elde edilen katı fazın ve saf kolemanitin XRD spektrumlarının karşılaştırması..... 41
Şekil 4.30 : Saf kolemanitin %17.2'lik borik asit çözeltilerindeki çözünürlük grafiği..... 42
Şekil 4.31 : Saf kolemanitin borik asit çözeltilerinde çözünmesi sırasında çözeltiye geçen %Ca değerleri kullanılarak belirlenen doygunluk konsantrasyonları (C*)..... 43
Şekil 4.32 : Saf kolemanitin borik asit çözeltilerinde çözünmesi sırasında çözeltiye geçen %Ca değerleri kullanılarak hesaplanan kompleksleme konsantrasyonları (C_0)..... 43
Şekil 4.33 : Saf üleksitin borik asit çözeltilerinde çözünmesi sırasında çözeltiye geçen %Ca değerleri kullanılarak belirlenen doygunluk konsantrasyonları (C*)..... 44
Şekil 4.34 : Saf üleksitin borik asit çözeltilerinde çözünmesi sırasında çözeltiye geçen %Ca değerleri kullanılarak hesaplanan kompleksleme konsantrasyonları (C_0)..... 45
Şekil 4.35 : Saf dolomitin borik asit çözeltilerinde çözünmesi sırasında çözeltiye geçen %Ca+Mg değerleri kullanılarak belirlenen doygunluk konsantrasyonları (C*)..... 46

Şekil 4.36 : Saf dolomitin borik asit çözeltilerinde çözünmesi sırasında çözeltiye geçen %Ca+Mg değerleri kullanılarak hesaplanan komplekslenme konsantrasyonları (C_0)..... 46
Şekil 4.37 : Saf kalsitin borik asit çözeltilerinde çözünmesi sırasında çözeltiye geçen %Ca değerleri kullanılarak belirlenen doygunluk konsantrasyonları (C*)..... 47
Şekil 4.38 : Saf kalsitin borik asit çözeltilerinde çözünmesi sırasında çözeltiye geçen %Ca değerleri kullanılarak hesaplanan komplekslenme konsantrasyonları (C_0)..... 47

SEMBOL LİSTESİ

$\mathbf{R_D}$	**:** Birim zamanda birim yüzeyden çözünen madde miktarı, [kg/m^2.s]
$\mathbf{k_D}$	**:** Difüzyon için kütle transfer katsayısı, [kg/(m^2.s.(% ağırlık))]
m	**:** Kullanılan mineral miktarı, [kg]
t	**:** Zaman, [s]
A	**:** Partikül yüzey alanı, [m^2]
V	**:** Hacim, [m^3]
Δ**C**	**:** Doygunluk konsantrasyonu ile çözelti konsantrasyonu arasındaki fark, [% ağırlık]
C*	**:** Doygunluk konsantrasyonu, [% ağırlık]
$\mathbf{C_0}$	**:** Komplekslenme konsantrasyonu, [% ağırlık]
C	**:** Anlık konsantrasyon, [% ağırlık]

DEĞİŞİK MİNERALLERİN BORİK ASİT ÇÖZELTİLERİNDE ÇÖZÜNME KİNETİĞİ

ÖZET

Bu çalışmada, kolemanitin ve cevherde bulunan üleksit, dolomit ve kalsit gibi diğer minerallerin değişik sıcaklık ve konsantrasyonlardaki borik asit çözeltilerinde çözünme davranışları incelenmiştir.

Deneylerde, borik asit üretim prosesinde karşılaşılan 90°C'de %17.2'lik, 50°C'de %10.0'luk ve 40°C'de %7.0'lik borik asit çözeltileri değişik minerallerin çözündürülmesinde temel alınmıştır. Çözünme davranışlarına sıcaklığın etkisini belirleyebilmek için minerallerin %10.0'luk ve %7.0'lik borik asit çözeltilerinde 90°C'deki çözünme davranışları da incelenmiştir.

Borik asit çözeltilerinin düşük iletkenlik göstermesi ve çözünen maddelerin iletkenliği önemli ölçüde değiştirmesi nedeni ile çözünme davranışları, iletkenlik ölçümü ile sürekli olarak takip edilmiştir. Bu ölçümler deney ortamından alınan numunelerin kimyasal analizleri ile desteklenmiştir.

Deneyler sonrası elde edilen katı fazların karakterizasyonu X-ışınları kırınım spektroskopisi (XRD) ve kimyasal analizler ile yapılmıştır.

Farklı sıcaklık ve konsantrasyonlardaki H_3BO_3 çözeltileri kullanılarak gerçekleştirilen deneyler sonucunda, saf minerallerin borik asit çözeltilerindeki çözünürlüğünü etkileyen en önemli parametrenin borik asit konsantrasyonu olduğu, sıcaklığın önemli etkisi olmadığı sonucuna varılmıştır.

Yüksek sıcaklık ve yüksek borik asit konsantrasyonuna sahip çözeltilerde, minerallerin belirli bir seviyeye kadar çok hızlı bir şekilde çözündüğü ve daha sonra bor içeren bileşikler halinde çöktükleri belirlenmiştir. Düşük sıcaklık ve düşük borik asit konsantrasyonuna sahip çözeltilerde ise minerallerin çözünmelerini takip eden herhangi bir çökme olayı ile karşılaşılmamıştır. Çöken maddelerin nobleit ve goverit yapısında olduğu belirlenmiştir.

Dolomitin çözünmesi, çökmeden sonra ikinci çözünme davranışı göstermesi ile diğer minerallerden faklı olmuştur. Bu mineralden çözeltiye geçen magnezyum, amorf yapılı magnezyum boratların çökmesine neden olmuştur.

Şimdiye kadar yapılan çalışmalarda, borik asit üretim prosesinde çözelti ortamına geçen safsızlığın, sülfürik asitin bu minerallere etki etmesi sonucu oluştuğu varsayılmış olmasına rağmen, bu çalışmada, borik asitin kendisinin de çözeltiye safsızlık geçmesinde etkin olduğu ve daha sonraki çökme olayları ile bor kayıplarına neden olabileceği belirlenmiştir.

DISSOLUTION KINETICS OF VARIOUS MINERALS IN BORIC ACID SOLUTIONS

SUMMARY

In this study, dissolution behaviours of colemanite and other minerals which are found in ore, such as ulexite, dolomite and calcite, were investigated in boric acid solutions at various temperatures and boric acid concentrations.

In the experiments, boric acid solutions at concentration of 17.2% at 90^{o}C, 10% at 50 ^{o}C and 7% at 40 ^{o}C, which are encountered in the boric acid production process were selected as base in the dissolution of various minerals. The dissolution behaviours of minerals in boric acid solutions at concentration of 10% and 7% at 90^{o}C were also investigated to determine the effect of temperature on the dissolution behaviours of minerals.

Because of boric acid solutions have low conductivity and solute materials change conductivity value significantly, the dissolution behaviours of the minerals were continuously monitored by recording the conductivity values of the system. These conductivity values were supported by chemical analysis of samples taken from experiment medium.

The characterization of the solid phases obtained at the end of experiments was realized by X-ray diffraction spectroscopy (XRD) and chemical analysis.

At the end of the experiments which were performed by using of H_3BO_3 solutions at different temperatures and concentrations, it was concluded that the most important parameter, affecting the dissolution behaviours of the pure minerals in boric acid solutions, is the concentration of boric acid and change in temperature has no significant effect.

In boric acid solutions at high temperature and high concentration, it was determined that all of the pure minerals dissolves very fast and then precipitates as compounds containing boron. On the other hand, in boric acid solutions at low temperature and low concentration, no precipitation followed by the dissolution of the minerals was observed. It was determined that the precipitated materials were in the form of nobleite and gowerite.

The dissolution of dolomite, having second dissolution step followed by precipitation, was different from other minerals. The magnesium ion released to solution from this mineral caused the precipitation of magnesium borates which have amorphous structure.

Although at the earlier studies, it has been assumed that the impurities released to solution formed in the production of boric acid, occurred as a result of interaction between sulfuric acid and these minerals, in this study, it was determined that also boric acid takes part in release of impurities to solution and this may cause the loss of boron by post-precipitation of the minerals.

1. GİRİŞ

Kolemanit, dünya bor maden yataklarının yaklaşık %72'sine sahip olan Türkiye'nin en önemli yeraltı zenginliklerinden biridir [1,2]. Yapısında değişik kil mineralleri içeren kolemanit, monoklinik kristal yapısı ile $2CaO.3B_2O_3.5H_2O$ formülüne sahiptir ve cam elyaf üretiminde doğrudan kullanıldığı gibi borik asit üretiminde de kullanılır [3,4].

Endüstride kolemanitten borik asit üretimi, aşağıdaki reaksiyon esas alınarak gerçekleştirilir.

$$Ca_2B_6O_{11}.5H_20 + 2\ H_2SO_4 + 6\ H_2O \rightarrow 2\ CaSO_4.2H_2O + 6\ H_3BO_3 \qquad \textbf{(1.1)}$$

Kolemanitin sıcak H_2SO_4 çözeltilerinde çözündürülmesi ile gerçekleşen reaksiyon sonucu borik asit çözeltide kalırken, jips çözeltide aşırı doygunluk değerine ulaşarak çökmektedir [5]. Jipsin çöktürülmesine dayanan bu proses 80-95ºC arasında gerçekleştirilebilir. Sıcak çözeltide oluşan jipsin filtrasyonu yapıldıktan sonra, berrak çözeltiden borik asit kristallendirilmektedir [6]. Jips yerine kalsiyum sülfat hemihidrat ($CaSO_4.1/2H_2O$) çöktürülerek bu reaksiyon 102ºC'ye kadar gerçekleştirilebilir.

Bu reaksiyon sonucunda oluşan jipsin çözünürlüğü çok düşüktür ve borik asit konsantrasyonundan hemen hemen bağımsızdır [6].

Jipsin düşük çözünürlüğünün avantajı çözeltiden kolayca ayrılabilmesi ve kalan çözeltiden de borik asitin kristallendirilebilmesidir. Bu avantaj kolemanit cevheri içerisindeki kalsiyum iyonu ile düşük çözünürlüklü tuz oluşturabilen tüm asitler için geçerlidir [7]. Ürünlerden veya yan ürünlerden birinin kristallendirildiği bu tip katı-sıvı heterojen reaksiyon sistemlerinde oluşan katı tanecikler reaksiyona girmemiş katı reaktanın yüzeyini kaplayarak reaksiyon hızının yavaşlamasına, hatta bloke ederek reaksiyonun durmasına, bu nedenle verimin azalmasına neden olmaktadır [5].

Kolemanit mineralinin cevher yapısı da borik asit üretiminde bazı teknolojik sorunlar yaratmaktadır. Kolemanit cevherinde montmorillonit grubu kil mineralleri, stronsiyum boratlar, magnezyum boratlar, üleksit, dolomit, kalsit ve arsenik

bileşikleri bulunmaktadır. Yan minerallerin H_2SO_4 ile reaksiyonu veya borik asit ile çözündürülmesi ile çözeltiye geçen iyonlar prosesin verimini önemli ölçüde etkilemektedir. Şimdiye kadar yapılan çalışmalarda, safsızlığın sülfürik asitin bu minerallere etkisi nedeni ile oluştuğu varsayılmıştır. Oysa borik asitin kendisi de çözeltiye safsızlık geçmesinde etkin olabilir.

Borik asit üretim prosesinin daha iyi anlaşılabilmesi için borik asitin kolemanit cevherindeki mineralleri ne şekilde ve hangi hızla çözdüğünü bilmek gerekir. Borik asitin kolemanit mineralini çözdüğü bilinmekte ve bu olgu üretim prosesinde kullanılmaktadır. Diğer mineraller için veri eksiktir [8].

Gerçekleştirilen bu çalışmanın amacı, sıcaklık ve borik asit konsantrasyonuna bağlı olarak kolemanit cevherinde bulunması muhtemel minerallerin borik asit çözeltilerindeki çözünme davranışlarının incelenmesidir.

2. TEORİ

2.1 Bor Kimyası ve Bor Minerallerinin Yapısı

1808 yılının aynı dönemlerinde Gay-Lussac, Thenard ve Davy tarafından bulunan bor, kahverengimsi-siyah, biçimsiz bir toz görünümüne sahiptir ve oldukça serttir. Elektrik iletkenliği sıcaklıkla aşırı ölçüde artar. Kimyasal özellikleri bakımından karbon, silisyum ya da alüminyum gibi kimi metallere benzemektedir. Ametaller arasında en elektropozitif olanıdır. Havada yeşil bir alevle yanarak borik anhidridi (B_2O_3) verir. Kükürt, azot, karbon ve halojenlerle bileşir. Metallerin çoğuyla borürleri oluşturur. Özellikle iyi bir indirgendir; tüm ametal oksitlerle metal oksitlerin büyük bölümünü indirger.

Çok sayıda bor bileşiği, elektron eksikliği gösterir; çünkü bor atomunun çevresinde bilinen elektron sekizlisi oluşmaz. Giderek bu atom elektron alıcı bir eğilim gösterir. Bileşikleri Lewis'e göre asit niteliği taşır.

Bor atomunun yüksek birleşme eğilimi ve bor bileşiklerinin kararlılığı nedeniyle, borun elde edilmesi çok zordur. Moissan, akkor sıcaklıkta borik anhidridi magnezyumla indirgeyerek bor elde etmeyi başarmıştır. Ancak Bor 1300ºC'ta, bor bromürün (BBr_3) tantal filamanı üzerinde hidrojenle indirgenmesinden de elde edilebilir. Ayrıca KBF_4'ün elektrikle ayrıştırılması da yüksek arılıkta bor verir.

Bor doğada serbest olarak bulunmaz, ancak oksijenle birleşerek bor tuzları (boratlar) şeklinde veya silikatlar halinde bulunur. Bor elementinin oksitleri ile diğer elementlerin oksitlerinin kombinasyonundan borat bileşikleri oluşur. Endüstrinin değişik alanlarında kullanılan bor bileşikleri, bor içeren cevherlerden elde edilir [9].

Bor cevher yataklarının oluşumunun nedeni volkanik olup, volkanik faaliyetler sırasında uçuculuğu yüksek tüm maddeler buhar fazı olarak dışarı çıkarlar. Çıkan fazlar içinde yüksek uçuculuğa sahip borik asit kaçınılmaz olarak bulunurken, alkali metallerin (Na, K, Li) klorür, bromür ve karbonatları buna refakat ederler. Bu gazın yoğuşması ile oluşan göller, alkali göller olarak isimlendirilir ve birçok kimyasal maddenin üretim kaynağını oluştururlar. ABD'de Searles gölü bu oluşumun tipik bir

örneğidir. Göl sularına karışan borik asit alkali bikarbonatlarla reaksiyona girerek alkali boratları oluşturur. Bu alkali boratların aynı göl sularında mevcut toprak alkali metallerle reaksiyonu ile genelde yüksek kristal suyu içeren sodyum-kalsiyum, kalsiyum, magnezyum ve kalsiyum-magnezyum boratlar oluşur. İlk oluşanlar boraks yanında hemen her zaman üleksittir. Halen canlı yatak olarak tanımlanan Güney Amerika yatakları temelde bu iki minerali içerir [7].

Bor doğada genellikle metal boratlar olarak bulunur. Bunların başlıcaları kalsiyum ve sodyum boratlardır. Boratlar yaygın olarak cam, seramik ve deterjan sanayilerinde, ayrıca tarım sektöründe kullanılır [1].

Bor elementi 200 civarında mineralin yapısı içinde yer almasına rağmen ekonomik değeri olan bor mineralleri genellikle kalsiyum, sodyum ve magnezyum elementlerinin boratları halinde bulunurlar. Doğada bulunan bor bileşikleri içinde ticari önemi olan bor mineralleri tinkal ($Na_2B_4O_7.10H_2O$), kolemanit ($Ca_2B_6O_{11}.5H_2O$), üleksit ($NaCaB_5O_9.8H_2O$), probertit ($NaCaB_5O_9.5H_2O$), borasit ($Mg_3B_7O_{13}Cl$), szaybelit ($MgBO_2(OH)$), hidroborasit ($CaMgB_6O_{11}.6H_2O$) ve kernit ($Na_2B_4O_7.4H_2O$) olarak sıralanabilir [5].

Bu mineraller, dünyada sınırlı sayıda ülke tarafından üretilmekte ve dünya üretiminin %90'ı ABD ve Türkiye tarafından gerçekleştirilmektedir. Doğada bulunan en önemli bor mineralleri ve bulundukları bölgeler Tablo 2.1'de verilmiştir [5].

Tablo 2.1: Ticari Önemi Olan Bor Mineralleri [5]

Mineral	**Kimyasal Formülü**	**%$B_2 0_3$**	**Bulunduğu Bölgeler**
Boraks	$Na_2B_4O_7.10H_2O$	36.5	Türkiye, ABD, Arjantin
Kolemanit	$Ca_2B_6O_{11}.5H_2O$	50.8	Türkiye, ABD, Meksika
Kernit	$Na_2B_4O_7.4H_2O$	51.0	ABD, Arjantin, Türkiye
Üleksit	$NaCaB_5O_9.8H_2O$	43.0	Türkiye, ABD, Şili
Probertit	$NaCaB_5O_9.5H_2O$	49.6	ABD, Türkiye
Hidroborasit	$CaMgB_6O_{11}.6H_2O$	50.5	Türkiye, Rusya
Szaybelit	$MgBO_2(OH)$	41.4	Kazakistan, Çin
Pandermit	$CaB_{10}O_{19}.7H_2O$	49.8	Türkiye, Kuzey Amerika

Kolemanit cevherinde rastlanan bor mineralleri Tablo 2.2'de verilmiştir [10].

Tablo 2.2: Kolemanit Cevherinde Rastlanan Bor Mineralleri [10]

Kristal Suyu İçeren Boratlar	**Kimyasal Formülü**
Kernit (Razorit)	$Na_2B_4O_7.4H_2O$
Tinkalkonit	$Na_2B_4O_7.5H_2O$
Boraks (Tinkal)	$Na_2B_4O_7.10H_2O$
Probertit	$NaCaB_5O_9.5H_2O$
Üleksit	$NaCaB_5O_9.8H_2O$
Nobleit	$CaB_6O_{10}.4H_2O$
Goverit	$CaB_6O_{10}.5H_2O$
Florovit	$CaB_2O_4.4H_2O$
Kolemanit	$Ca_2B_6O_{11}.5H_2O$
Meyerhofferit	$Ca_2B_6O_{11}.7H_2O$
İnyoit	$Ca_2B_6O_{11}.13H_2O$
Preseit (Pandermit)	$Ca_4B_{10}O_{19}.7H_2O$
Ginorit	$Ca_2B_{14}O_{23}.8H_2O$
Pinnoit	$MgB_2O_4.3H_2O$
Kaliborit	$Mg_2B_{12}O_{21}.9H_2O$
Kurnakovit	$Mg_2B_6O_{11}.15H_2O$
İnderit	$Mg_2B_6O_{11}.15H_2O$
Predorazhenskit	$Mg_3B_{10}O_{18}.4\ 1/2H_2O$
Hidroborasit	$CaMgB_6O_{11}.6H_2O$
İnderborit	$CaMgB_6O_{11}.11H_2O$
Veatçit	$SrB_6O_{10}.2H_2O$
p-Veatçit	$(Sr,Ca)B_6O_{10}.2H_2O$

Borun çok sayıda bileşiği olmakla beraber teknik olarak büyük miktarlarda üretilen ve uluslararası pazarda söz sahibi olan beş ana bileşiği vardır. Bu bileşikler, borik asit (H_3BO_3), boraks dekahidrat ($Na_2B_4O_7.10H_2O$), boraks pentahidrat ($Na_2B_4O_7.5H_2O$), susuz boraks ($Na_2B_4O_7$), sodyum perborattır ($NaBO_2.H_2O_2.3H_2O$) [5].

2.2 Kolemanit Konsantresinin Kimyasal Yapısı

Kolemanit monoklinik kristal yapısı ile $2CaO.3B_2O_3.5H_2O$ formülüne sahiptir ve genelde borik asit üretiminde kullanılır [4].

Türkiye'de önemli kolemanit yatakları Emet, Bigadiç ve Kestelek civarında bulunmaktadır [5]. Kolemanit cevheri, cevher zenginleştirme yöntemleri kullanılarak konsantre edildikten sonra borik asit üretiminde kullanılmaktadır.

Etibank Bigadiç Madenleri İşletmesi mevcut zenginleştirme tesisinde yapılan zenginleştirme; cevheri su ile yıkayarak kil minerallerinden ayırma ve ardından da sınıflandırma işleminden ibaret olup üç ayrı boyutta konsantre ürün elde edilmektedir. Tesise beslenen ortalama tüvenan cevher tenörü %30-32 B_2O_3 olup, elde edilen kaba konsantre tenörü %42 B_2O_3, ince konsantre tenörü %36 B_2O_3 ve ara ürün tenörü %29 B_2O_3 civarında gerçekleşmektedir. Artık ince ürün ise %16 B_2O_3 içermektedir [3].

Etibank Emet Kolemanit İşletmesi'nde üretilen tüvanan cevheri zenginleştirmek amacı ile açık işletmenin bulunduğu Hisarcık bölgesine kurulan konsantratörde yapılan başlıca işlemler kırma, sınıflandırma ve yıkamadan oluşmaktadır. Hisarcık'taki açık işletmeden elde edilen tüvenan cevher tenörü yaklaşık %29 B_2O_3 olup, konsantratör tesisi çıkış tenörü %41 dolayında gerçekleşmektedir. Daha zengin olan Espey yeraltı tüvenan kolemanitinin ortalama tenörü %46 B_2O_3, ince konsantre tenörü %44 olarak gerçekleşmektedir [3].

Konsantratör tesislerinden çıkan konsantreler genelde üç farklı boyuta göre sınıflandırılmaktadır. Bu boyutlar:

- +25-100 mm bölgesindekiler: Genelde en yüksek B_2O_3 içerikli olup, en kaliteli kolemanit konsantresidir.
- +3-25 mm bölgesindekiler: Oldukça yüksek B_2O_3 içerikleri ile borik asit üretimi için iyi bir ham maddeyi oluştururlar.
- +0-3 mm bölgesindekiler: En kalitesiz konsantre türü olup genelde diğerleri ile harmanlanıp borik asit üretiminde kulanılırlar [7].

Bay [7], Espey kolemanit konsantratöründe üretilen farklı boyutlu ve farklı B_2O_3 tenörlü konsantrelerin kimyasal yapılarından yola çıkarak aşağıda verilen kabullerle mineralojik yapıları hesaplamıştır. Bu varsayımların nedeni kalsiyum ve stronsiyum gibi bazı katyonların birden fazla mineral içerisinde bulunabilmesidir.

- Tüm stronsiyum, veatçit ($SrB_6O_{10}.2H_2O$) mineralinden kaynaklanmaktadır. Bu nedenle stronsiyuma eşdeğer B_2O_3 hesaplanarak toplam B_2O_3'ten çıkarılmaktadır.

- Kalan B_2O_3 kolemanitten kaynaklanmaktadır. Buradan yola çıkılarak kolemanit minerali ve eşdeğer CaO miktarı hesaplanmaktadır.
- Toplam R_2O_3'in (Al_2O_3+Fe_2O_3), %51 SiO_2, %21 R_2O_3, %1.5 CaO ve %3 MgO içerikli montmorillonit mineralinden kaynaklandığı varsayımı ile montmorillonit oranı hesaplanmaktadır.
- Kolemanit ve montmorillonit eşdeğerinden kalan CaO, $CaCO_3$ olarak göz önüne alınmaktadır.
- Kalan SiO_2'nin %56 SiO_2 ve %25 MgO içerikli hektarit cinsi mineralden kaynaklandığı varsayımı ile eşdeğer MgO hesaplanmaktadır.
- Kalan MgO'in $MgCO_3$ eşdeğeri hesaplanmaktadır.
- Toplam mineralin %100 kısmına uygunluğu kontrol edilmektedir.

On iki farklı numuneden elde edilen sonuçlara göre, cevherlerin %70-88 kolemanit, %4-10 veatçit, %5-20 montmorillonit grubu killer, %0.5-5 hektorit, %5-8 kalsit ve %1-5 magnezyum karbonat eşdeğeri değişik minerallerden oluştuğu öne sürülmüştür. Bu yapıdaki minerallerin H_2SO_4 ile reaksiyonlarına göre borik asit üretim çözeltisine geçen safsızlıkları öngörmek mümkün olmaktadır. Ancak bu yaklaşım, çözeltideki borik asitin bu minerallerin çözünürlüğüne etki etmediği kabulünü taşır.

2.2.1 Kolemanit Cevherindeki Yan Minerallerin Yapısı ve Sınıflandırılması

Ülkemizde zenginleştirme işlemlerinden sonra borik asit üretiminde kullanılan kolemanit cevheri içerisindeki yan mineraller %17-25 civarındadır. Borik asit üretim prosesini etkileme faktörü göz önüne alındığında yan mineralleri aşağıdaki gibi sınıflandırmak mümkündür [7]:

a) Reaksiyon Girdi Ve Ürünleri ile Reaksiyon Vermeyen Yan Mineraller: Bu mineraller filtrasyon hızını değiştirmesi gibi bilinen etkiler dışında prosesin yapısını etkilemezler. SiO_2'nin de dahil olduğu bu sınıfa ait yan mineraller kolemanit cevherinde düşük oranlarda bulunur.

b) Reaksiyon Girdi ve Ürünleri ile Doğrudan Reaksiyon Veren Yan Mineraller: Kolemanit cevherindeki yan mineral nitelikli her türden borat minerali bu sınıfa girer. Kullanılan asit ile reaksiyon vererek çözünen veya çözünmeyen tuzlar oluşturur. Borik asit proseslerinin temel sorunu çözünen bileşiklerin oluşumudur.

Çünkü sürekli üretim prosesinde oluşan bu ürünlere de çıkış yolu sağlanmalıdır. Aksi halde sistemde birikerek çok farklı sorunlara yol açar. Bu sınıfa giren yan mineraller genelde kalsiyumlu, stronsiyumlu ve magnezyumlu bor mineralleridir.

a. Kalsiyumlu Mineraller: Ya farklı hidrat seviyeli ya da farklı borat seviyeli minerallerdir. Tıpkı kolemanit gibi reaksiyon verirler ve su dengesine etkileri haricinde bir yan etkileri yoktur.

b. Stronsiyumlu Mineraller: Kalsiyumlu minerallerdeki benzer etki stronsiyum boratlar için de geçerlidir. H_2SO_4 ile reaksiyon vererek çözünürlüğü düşük $SrSO_4$ oluşturarak çözeltide düşük konsantrasyonlu stronsiyum iyonu oluşturması haricinde prosese bir etkisi yoktur.

c. Magnezyumlu Mineraller: Magnezyum içeren tüm boratlar asitlerle çözünürlüğü yüksek magnezyum tuzları oluşturur. H_2SO_4 kullanımı ile oluşan $MgSO_4$'ün prosese sürekli girişi olmasına rağmen hiçbir doğal çıkışı yoktur. Prosesten çıkışı için iki yöntem kullanılır.

   1.Yöntem: Proses çözeltisindeki magnezyum konsantrasyonunun prosesteki artışına izin verilir ve prosese giren magnezyuma eşdeğer magnezyum içeren çözelti atılır. Bu işlem çevresel sorunlar yaratması yanında, B_2O_3 bazında verimi düşüren bir etki oluşturur.

   2.Yöntem: Atık çözeltinin buharlaştırılarak derişikleştirilmesi, derişik çözeltiden borik asit kristalizasyonu ve çok daha düşük B_2O_3 debili ancak çok daha yüksek $MgSO_4$ içerikli çözeltinin deşarjıdır.

c) Reaksiyon Girdi ve Ürünleri ile Belirli Koşullarda Reaksiyon Veren Yan Mineraller: Uygun pH ve reaksiyon koşullarında tamamen inert yapılı olan silikat mineralleri, uygun olmayan koşullarda, kullanılan asitle reaksiyon vererek bozunur ve sorun oluşturan ürünlere dönüşürler. Oluşan temel reaksiyonlar aşağıdaki gibidir [11]:

$$M^{+2}.SiO_3 + H_2SO_4 \rightarrow MSO_4 + H_2O + SiO_2 \quad \textbf{(2.1)}$$

$$M_2{}^{+3}.(SiO_3)_3 + 3H_2SO_4 \rightarrow M_2{}^{+3}(SO_4)_3 + 3H_2O + SiO_2 \quad \textbf{(2.2)}$$

$$M_2{}^{+3}.(SiO_3)_3 + 6H_2O \rightarrow 2M^{+3}(OH)_3 + 3H_2SO_4 \quad \textbf{(2.3)}$$

Bu kademede iki temel sorun ortaya çıkar. Birinci sorun, reaksiyon sonucu jel yapılı silis oluşumu nedeniyle filtrasyon hızının düşmesidir [12]. Ayrıca çözünen silis, borik asit kristalizasyonunda ek sorunlar yaratmaktadır. İkinci önemli sorun, reaksiyonda oluşan metal sülfatların yüksek çözünürlüklü olanlarının yukarıda açıklanana benzer olarak sistemde birikme sorunları yaratmasıdır. Silikat bozunması, kolemanit cevheri ile asitin reaksiyona girdiği tanktaki serbest asit konsantrasyonuna bağlıdır. Kesikli çalışan proseslerde serbest asit konsantrasyonu başlangıçta çok yüksek olup, reaksiyon ilerledikçe azalmaktadır. Bu koşullarda silikat bozunması çok etkin olup sadece bu nedenle proses verimi çok düşmektedir. Sürekli proseslerde bu etki daha düşük seviyede de olsa hala mevcuttur. Özellikle asitin reaksiyon tankına besleme noktaları civarında lokal asit konsantrasyonları silikat dekompozisyonunu hızlandırmaktadır. Yüksek verimli proseslerde silikat dekompozisyonu nedeniyle ortama giren çözünebilir tuzların düşük çıkış hızları, bu tuzların konsantrasyonlarının hızla yükselmesine neden olmakta ve verimi sınırlayıcı faktör olarak ortaya çıkmaktadır. Bu yolla oluşan verim kaybı %5-10 seviyesindedir. Silikat dekompozisyonunu engellemenin en iyi yöntemi, endüstride kullanılanın aksine proseste silikat esaslı kil minerallerini bozundurmadığı bilinen zayıf asitlerin kullanılmasıdır [7].

Yukarıdaki sınıflandırma, öncekilerde olduğu gibi, farklı konsantrasyonlu borik asit çözeltilerinin kolemanit dahil tüm minerallere kompleksleme ve sudakinden farklı konsantrasyonlarda çözme gibi etki yapmadığı kabulüne dayanır. Oysa en azından boraks çözeltilerinin kalsiyum bazlı mineralleri kompleksleyerek çözdüğü, çözünme konsantrasyonlarının boraks konsantrasyonunun fonksiyonu olduğu ve kristalizasyon aşamasında boraks konsantrasyonu düştüğünde probertit çökmesi sonucu ürün kirlenmesine sebep olduğu bilinmektedir [13,14]. Benzer davranışın borik asit çözeltilerinde olması, hem sisteme giren safsızlık açısından hem de daha sonra meydana gelen çökme olayları ile ürün kalitesini bozması açısından önemli sonuçlar doğuracaktır. Bu çalışmada bu etki incelenerek borik asit üretim prosesinin daha iyi anlaşılması sağlanmaya çalışılmıştır.

2.2.1.1 Üleksit Mineralinin Yapısı ve Özellikleri

$NaCaB_5O_9.8H_2O$ kimyasal formülüne sahip olan üleksit, tek tek büyük kristallerden ziyade ipek gibi lif demetleri teşkil eden, beyaza çalan şeffaf bir mineral olup

görünüşüne de uygun olarak "pamuk gülü" diye adlandırılmaktadır. Sertliği 2.5, yoğunluğu 1.955 g/cm^3 ve özgül ağırlığı 1.96'dır. Kırılgan bir yapıda olan üleksit, saf halde %42.95 B_2O_3 ve %9.89 Ca ihtiva eder [15].

Üleksit, Emet yataklarında üç düzeyde ve her zaman masif ve karnıbahar gibi şekillerde bulunmaktadır. Kırka yatağında lifli, konik, gül şeklinde ve pamuk kozası şeklinde gözlenmektedir.

Üleksit, Emet yataklarında çoğunlukla kolemanit ve hidroborasit ile birlikte bulunmaktadır. Genellikle çok yumuşak görünümlüdür. Üleksitin en saf formu beyazdır, fakat kille bulunması nedeniyle büyük bir kısmı gri tondadır. Üleksit genellikle Kırka yatağındaki kil tabakalarında kurnakovit ve tunellit ile birlikte ve borat tabakalarında da boraks, kolemanit ve inyoit ile birlikte bulunmaktadır [16].

Üleksit soğuk suda az, sıcak suda daha fazla, asit içinde ise kolayca erir [15]. Üleksitin alterasyonu ile kolemanit ve jips oluşur [17]. Bu mineral, borik asit üretim prosesinde H_2SO_4 ile reaksiyona girerek borik asit, jips ve sodyum sülfata dönüşür. Ancak reaksiyon sırasında, çözelti pH'ının ayarlanması için ortama kolemanit fazlası gönderilir. Özellikle bu aşamada cevherdeki üleksitin borik asit çözeltisi içinde nasıl davranacağının ve borik asit kristalizasyonu sırasında ürüne safsızlık verip vermeyeceğinin bilinmesi gerekir.

2.2.1.2 Dolomit Mineralinin Yapısı ve Özellikleri

Dolomit, kireç taşında ($CaCO_3$) Ca ile beraber Mg'un yer alması ile oluşan bir mineraldir. Özgül ağırlığı Mg oranına bağlı olarak 2.71 ile 2.87 ton/m^3, sertliği ise 3.5-4 arasındadır. Saf halde %21.73 Ca ve %13.18 Mg ihtiva eder. Dolomitin; ham dolomit, kelsine dolomit ve yanmış dolomit olarak kullanım şekilleri vardır.

Fiziksel ve kimyasal yapısına bağlı olarak dolomitin çok fazla kullanım alanı bulunmaktadır. Fiziksel nitelikleri itibariyle, dolomit özellikle yol inşaatlarında (karayolu, demiryolu) ve beton yapımında kullanılmaktadır. Kimyasal niteliklerinden istifade söz konusu olduğunda ise çok daha geniş bir kullanım alanı ortaya çıkmaktadır. İçerdiği MgO'den dolayı dolomit ziraatte (gübre yapımında, toprak ıslahında), tuğla, çimento, dolomitik sönmemiş kireç, cam, soda sanayinde kullanılmaktadır. Başta boya olmak üzere kimya sanayinde de dolgu maddesi olarak önemli bir ham maddedir [18].

Ayrıca filtrasyon işlemleri, alkali ve ferrosilikon imali ve yine kimya sanayinde beyazlatıcı olarak önemli bir kullanım alanı vardır.

Fakat asıl önemli tüketim alanı demir-çelik sanayidir. Bu sektörde asıl olarak refrakter malzeme imalinde ve cüruf yapıcı flux olarak kullanılmaktadır.

Dolomit Türkiye'de oldukça yaygındır. Hemen hemen her yörede az veya çok miktarda dolomit varlığına rastlamak mümkündür. Dolomit, kireç taşlarında kalsiyumun yerini kısmen magnezyumun alması ile oluşur. Bu yüzden bu iki kayaç grubu daima bir arada bulundukları gibi birinden diğerine de kolaylıkla geçiş gösterirler [18].

Bu mineral borik asit üretim prosesinde H_2SO_4 ile reaksiyona girerek jips ve magnezyum sülfata dönüşür. Özellikle yüksek çözünürlüklü magnezyum sülfatın oluşumu borik asit üretiminde istenmeyen bir durumdur.

2.2.1.3 Kalsit Mineralinin Yapısı ve Özellikleri

Kalsit**,** kimyasal formülü $CaCO_3$ olan kalsiyum karbonattır. Saydam, beyaz, sarı, rustik yeşil ve mavimsi renkte olabilir. Sertliği 3, özgül ağırlığı 2.71'dir. Saf halde %40.04 Ca içerir. Soğuk ve seyreltik hidroklorik asitte (tuz ruhu) şiddetli bir köpürme ile ayrışır. CO_2'li sularda çözünerek $Ca(HCO_3)_2$ yapar. Doğada bolca bulunur. Genellikle karbonatlı sedimanter kayaların (kireç taşları) ve metamorfik kayaların (mermerler) ana bileşenidir. Çeşitli şekillerde işlenerek boya, kağıt ve plastik sektöründe dolgu maddesi olarak kullanılır [18].

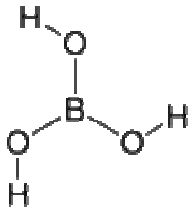
Bu mineral borik asit üretim prosesinde H_2SO_4 ile reaksiyona girerek jips oluşturur. Jips oluşumu proseste mevcut olduğu için bu minerale zararsız olarak bakılır. Ancak borik asit çözeltilerindeki çözünme davranışı önceki minerallerde açıklanan nedenlerle bilinmelidir.

2.3 Borik Asitin Fiziksel ve Kimyasal Yapısı

Borik asit (H_3BO_3), endüstride B_2O_3 kaynağı olarak en çok kullanılan bor bileşiklerinden biridir ve bor karbür, ferrobor, bor esterleri gibi birçok bor kimyasalının hazırlanmasında kullanılmaktadır. Bunlara ek olarak antiseptiklerde, bor alaşımlarında, yangın geciktiricilerde, naylon üretiminde, fotoğrafçılıkta, tekstil

endüstrisinde, cam ve cam elyafı üretiminde, emaye ve sırlarda kullanılmaktadır. Son yıllarda süper kaydırıcı olarak da kullanım alanı bulmuştur [5].

Borik asitin (H_3BO_3) diğer isimleri ortoborik asit ve borasik asittir. Molekül ağırlığı 61.83 g/mol, B_2O_3 içeriği %56.3, erime noktası 171ºC, özgül ağırlığı 1.44 g/cm^3, oluşum ısısı -1089 kJ/mol, çözünme ısısı +22.2 kJ/mol olan kristal yapılı bir maddedir. Oda sıcaklığında sudaki çözünürlüğü az olmasına rağmen sıcaklık yükseldikçe çözünürlüğü de önemli derecede artmaktadır. Bu nedenle sanayide borik asiti kristallendirmek için genellikle doygun çözeltiyi 80ºC'den 40ºC'ye soğutmak yeterli görülmektedir [19]. Borik asitin kimyasal formülü Şekil 1'de görülmektedir.



Şekil 2.1: Borik Asitin Kimyasal Formülü

Borik asit çözeltilerindeki aşırı doygunluk sınırı çok düşüktür. En fazla 0.8ºC seviyesinde aşırı doygunluk değeri taşır. Endüstriyel kristalizasyonda verilen aşırı doygunluk çok daha düşük olup 0.1-0.2ºC seviyesindedir. Bu nedenle çözeltilerin borulardan, filtrelerden geçirilmesi sırasında kristallenmemesi için doygunluk sıcaklığından ortalama 10ºC daha yüksek sıcaklıkta tutulması gerekmektedir [6]. Borik asitin sudaki çözünürlüğü Tablo 2.3'de verilmiştir.

Tablo 2.3: Borik Asidin Sudaki Çözünürlüğü [6]

Sıcaklık (ºC)	**Doygun Çözeltideki % H_3BO_3**
25	5.43
30	6.34
35	7.19
40	8.17
45	9.32
50	10.23
55	11.54
60	12.96
65	14.42
70	15.75
80	19.06
90	23.27
100	27.52
103.3 (K.N.)	31.00

2.4 Borik Asit Üretim Yöntemleri

Dünya sanayinde borik asit üretiminde başlıca iki ham madde söz konusudur. Bunlardan kolemanit, Avrupa ve Türkiye'de, tinkal ise Amerika'da bu amaç için kullanılmaktadır.

2.4.1 Tinkalden Borik Asit Üretimi

Tinkalden borik asit üretimi aşağıdaki reaksiyon denklemine göre yapılmaktadır.

$$Na_2B_4O_7.10H_2O + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + 4H_3BO_3 + 5H_2O \quad \textbf{(2.4)}$$

Bu denkleme göre 1 mol H_2SO_4'ten 4 mol H_3BO_3 üretilmektedir. Oysa kolemanitten borik asit üretiminde 1 mol H_2SO_4 kullanımı ile 3 mol H_3BO_3 üretilmektedir. Bu açıdan borik asit üretimi için tinkal kullanımı daha uygundur. Ayrıca bu yöntemde yan ürün olarak Na_2SO_4 üretilebilmekte ve bu madde satılabilir bir ürün olmaktadır. Kolemanitten sülfürik asitle borik asit üretiminde açığa çıkan jipsin ticari değeri bulunmamakta ve ayrıca atık madde problemi yaratmaktadır. Ancak kolemanit kullanımında açığa çıkan jips, çok düşük çözünürlüğe sahip olduğu için kolayca ayrılmakta ve proseste güçlük doğurmamaktadır. Buna karşılık tinkal kullanımında ortaya çıkan Na_2SO_4 oldukça fazla çözünürlüğe sahiptir [19]. Ülkemizde olduğu gibi, doğal sodyum sülfat kaynakları yüksek olan yerlerde tinkalden borik asit üretmenin avantajı kaybolmaktadır [5].

Nezhad [20], zayıf bir asit olan propiyonik asitle tinkalden borik asit üretimini alternatif bir proses olarak kesikli reaktörde araştırmıştır. Çalışmada, proses değişkenleri olan karıştırma hızı, sıcaklık, propiyonik asit konsantrasyonu, reaksiyon kinetiğindeki boraks kristallerinin boyut dağılımı ve ortalama dağılımı, ürün olan borik asitin kristal boyutu dağılımı ve dönüşüm profili tartışılmış ve prosesi tanımlayan bir matematiksel model geliştirilmiştir. Yine bu çalışmada, petrokimya işletmelerinde büyük miktarlarda propiyonik asit yan ürün olarak üretildiği için borik asit üretim tesislerinin bu işletmelerin yakınlarına kurulmasının ekonomik olarak daha doğru olacağı önerilmektedir.

2.4.2 Kolemanitten Borik Asit Üretimi

Kolemanit ($Ca_2B_6O_{11}.5H_2O$), ticari önemi olan en önemli bor minerallerinden biridir. Birçok bor kimyasalının üretiminde kullanılan borik asitin (H_3BO_3) kolemanitten

üretimi, (1.1) reaksiyonuna göre, borik asitten daha kuvvetli bir asitin kolemanitle etkileşmesiyle oluşur [7].

$$Ca_2B_6O_{11}.5H_2O + 2H_2SO_4 + 6H_2O \rightarrow 2CaSO_4.2H_2O + 6H_3BO_3 \quad \textbf{(1.1)}$$

Endüstride bu reaksiyonda kullanılan asit, kuvvetli bir asit olan sülfürik asittir. Üretimde, Bölüm 2.4.2.1'de anlatılacağı gibi bir takım problemlerle karşılaşılmaktadır. Bu sorunlar değerlendirildiğinde, cevherdeki yan minerallere etki etmeyecek bir reaksiyon ortamına ihtiyaç olduğu söylenebilir. Bu durumda yan minerallere etki etmeyecek fakat borik asitten daha kuvvetli olan zayıf asitlerin bu reaksiyonda kullanılması araştırılmalıdır. Bu reaksiyon için en uygun asitler asetik asit, propiyonik asit gibi zayıf organik asitlerdir.

2.4.2.1 Kolemanitten Sülfürik Asitle Borik Asit Üretimindeki Teknolojik Sorunlar

Kolemanit mineralinin cevher yapısı borik asit üretiminde bazı teknolojik sorunlar yaratmaktadır. Kolemanit cevherinde montmorillonit grubu kil mineralleri, feldispat, üleksit, stronsiyum boratlar, magnezyum boratlar, dolomit, kalsit ve arsenik bileşikleri bulunmaktadır. Yan minerallerin H_2SO_4 ile reaksiyonu veya borik asit ile çözündürülmesi ile çözeltiye geçen iyonlar prosesin verimini önemli ölçüde etkilemektedir. Stronsiyum boratların bozundurulması ile oluşan $SrSO_4$ düşük çözünürlüğü nedeni ile katı halde sistemi terk ederken, magnezyum boratlar ve dolomitin bozundurulması ile oluşan $MgSO_4$ için doğal çıkış yolu mevcut değildir. Ana çözeltide konsantrasyonu giderek artan $MgSO_4$ ürün saflığını önemli ölçüde düşürmeye başlar. Oluşan $MgSO_4$ başka türlü uzaklaştırılamadığı durumda çözelti ile atılarak sistemde denge kurulmaya çalışılır. Bu atık verim kaybının en önemli kısmını oluşturur [8].

$MgSO_4$ oluşumu, cevherdeki magnezyum boratlar ve dolomit için kaçınılmazdır. Buna karşılık kil minerallerinin H_2SO_4 ile bozundurulması sadece $MgSO_4$ safsızlığının oluşumuna neden olmaz. Kilin bozulması ile SiO_2 jeli de açığa çıkar. Çözünmeden kalan SiO_2 filtrasyon hızını hızlı bir şekilde düşürür. Bu nedenle sürekli prosesle üretilen reaksiyon çamurunun filtrasyon hızı, kesikli yöntemle üretilenin on katı seviyesinde bulunmuştur. Gerçekte bu denli yüksek filtrasyon hız farkına sadece jel yapılı SiO_2 değil, oluşturulan jipsin fiziksel yapısı da etki eder [8].

Kil mineralleri bozundurulmadan borik asit üretimi ancak zayıf asitler varlığında mümkündür [8].

$MgSO_4$'ün oluşturduğu sorun, daha düşük ölçüde de olsa, kil minerallerinin bozunması ile oluşan sodyum, potasyum ve lityum sülfatlarla da oluşur. Borik asit üretim prosesinin verimi yükseldikçe bu sorunlar daha açık bir şekilde ortaya çıkmaktadır [8].

Borik asit üretim prosesinin diğer önemli özelliği jips oluşumunun sağlanması ile ilgilidir. Hemihidrat yapısındaki kalsiyum sülfat çökmesi filtrasyon hızını etkilemesi yanında sistemin su dengesini de olumsuz yönde etkilemektedir. %18 H_3BO_3 varlığında jipsin hemihidrata dönüşüm sıcaklığının çok değişmediği belirlenmiştir. Hemihidrat oluşumunun gerçek nedeni lokal asit konsantrasyonunun yüksekliğidir [8].

Borik asit üretim prosesinin daha iyi anlaşılabilmesi için borik asitin kolemanit cevherindeki mineralleri ne şekilde ve hangi hızla çözdüğünü bilmek gerekir. Borik asitin kolemanit mineralini çözdüğü bilinmekte ve bu olgu üretim prosesinde kullanılmaktadır. Diğer mineraller için veri eksiktir [8].

Borik asit üretimindeki diğer önemli kademe kristalizasyondur. Borik asitin dinamik koşullardaki kristalizasyonu hakkında sadece endüstriyel deneyimler varken, bilimsel veriler borik asit büyüme davranışının biraz farklı ve kendine özgü olduğunu göstermiştir. Tabakalı yapıda büyüyen borik asit, tabakanın eğrisel yapıda olması sonucu kendi kendini kapatmakta ve inklüzyona neden olmaktadır. Engellenmesi gereken bu olay kristal ürün saflığını önemli ölçüde etkilemektedir [8].

Borik asit üretim prosesinde dikkati çekmeyen, fark edilmesi oldukça zor olan olaylar demir iyonlarının oluşturduğu olaylardır. Borik asitçe zayıf bir şekilde komplekslenerek çözeltiye alınan demir iyonları, demir boratlar halinde çökerek hem verim kaybına neden olmakta hem de borik asit kristalizasyonunu negatif yönde etkilemektedir. Bu konudaki bilgiler hala yeterli düzeyde değildir [8].

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1 Kullanılan Kimyasallar ve Özellikleri

• Deneylerde iletkenliği 0.067 µS/cm olan deiyonize su kullanılmıştır.

• Borik asit çözeltilerinin hazırlanmasında Merck marka analitik saflıkta borik asit kullanılmıştır.

• Mineral kaynağı olarak saf kolemanit, saf üleksit, saf dolomit ve saf kalsit kullanılmıştır. Minerallerin kimyasal formülleri Şekil 3.1'de gösterilmiştir. Kullanılan minerallerin kimyasal analiz sonuçları Tablo 3.1'de verilmiştir.



(a) $Ca_2B_6O_{11}.5H_2O$ (b) $NaCaB_5O_9.8H_2O$ (c) $CaMg(CO_3)_2$ (d) $Ca(CO)_3$

Şekil 3.1: Deneylerde Kullanılan Mineraller (a) Kolemanit, (b) Üleksit, (c) Dolomit, (d) Kalsit

Tablo 3.1: Kullanılan Minerallerin Kimyasal Analiz Sonuçları ve Teorik Bileşimleri

Mineral	Kimyasal Analiz Sonuçları			Teorik Bileşim		
	%B_2O_3	**%Ca**	**%Ca+Mg**	**%B_2O_3**	**%Ca**	**%Ca+Mg**
Kolemanit	50.19	18.84	-	50.81	19.50	-
Üleksit	41.41	9.63	-	42.95	9.89	-
Dolomit	-		43.15	-		43.46
Kalsit	-	39.80	-	-	40.04	-

3.2 Deneysel Çalışma Yöntemi

Değişik minerallerin borik asit çözeltilerinde çözünme kinetiğinin incelenmesi amacıyla hazırlanan, belirli sıcaklıktaki borik asit çözeltileri Tablo 3.2'de gösterilmiştir. Hazırlanan borik asit çözeltileri içerisine 106 μm'nin altına öğütülmüş olan mineraller eklenmiştir. Deneylerin gerçekleştirildiği bir litre hacimli, çift cidarlı, sıcaklık kontrolü termostat kullanılarak sağlanan cam reaktör; çapı 60 mm. olan, 45º eğimli, 3 kanatlı karıştırıcı ile 350 rpm hızda karıştırılmıştır. Sistemde buharlaşma nedeni ile oluşabilecek kayıpları önlemek amacıyla geri soğutucu kullanılmıştır. Deneyler süresince reaktör içi ortamın iletkenlik değerleri -5 ^{o}C ile 100^{o}C arasındaki sıcaklıklarda çalışabilen ve 0 μS/cm ile 2 S/cm aralığında ölçüm yapabilen WTW marka inoLab Cond Level 2 model iletkenlik ölçer cihazı kullanılarak belirli zaman aralıklarında kaydedilmiştir. Ayrıca, deneylerin başlatıldığı andan itibaren 3., 6., 9., 15., 30., 60., 120., 240., 300. dakikalarda ve çökme olayı ile karşılaşılan durumlarda yaklaşık 24. saat sonunda reaktör içinden alınan numuneler 0.45 μm'lik membran filtreden süzülmüş ve bu çözeltilerin kimyasal analizleri gerçekleştirilmiştir. Deneyler sonrası reaktörde kalan süspansiyonun süzülmesi ile elde edilen katı fazlar ise sıcak su ile yıkanıp kurutularak X-ışınları kırınım (XRD) analizleri ve katıda B_2O_3 tayini yapılmıştır. Deney düzeneği Şekil 3.2'de görülmektedir.

Tablo 3.2: Deneylerde Kullanılan Borik Asit Çözeltileri

Sıcaklık, (^{o}C)	**Borik Asit Konsantrasyonu, (%)**
90	17.2
90	10.0
50	10.0
90	7.0
40	7.0

Deneylerde kullanılan borik asit çözeltileri, deneyin gerçekleştirildiği reaktör içerisinde deneyden hemen önce hazırlanmıştır. Bu amaçla reaktör içerisine, hazırlanacak borik asit çözeltisi konsantrasyonuna uygun olacak şekilde hassas olarak tartılan deiyonize su konmuş ve reaktörün bir süre ısınması beklenmiştir. Belirli bir sıcaklığa ulaşan, karıştırma işleminin başlatıldığı reaktör içine gerekli borik asit konsantrasyonu sağlanacak şekilde tartılan saf borik asit eklenmiş ve borik asitin tamamen çözünerek berrak bir çözelti haline gelmesi sağlanmıştır.



Şekil 3.2: Deney Düzeneği

3.3 Kimyasal Analiz Yöntemleri

Kalsiyum+Magnezyum Analizi: Belirli zaman aralıkları ile deney ortamından alınan analiz numunesi NH_3-NH_4Cl tampon çözeltisi ilavesi ile pH=10 değerine getirilir. 0.01M EDTA (etilendiamin tetra asetik asit) çözeltisi ile eriochrom black-T indikatörü ve metil kırmızısı varlığında yeşil renge kadar titre edilir [21,22].

Kalsiyum Analizi: Belirli zaman aralıkları ile deney ortamından alınan analiz numunesinin pH'ı, derişik NaOH ilavesi ile pH=12-13 arasına ayarlanır. Calcein indikatörü ilavesinin ardından 0.01M EDTA çözeltisi ile fluoresan moru rengine kadar titre edilir [21,22].

Ortamda magnezyum ve kalsiyum iyonları her zaman beraber bulunduğundan, kalsiyum+magnezyum tayini için harcanan EDTA sarfiyatı ile sadece kalsiyum için harcanan EDTA sarfiyatının farkı magnezyum miktarını belirlemede kullanılır [22].

3.4 Katı Fazların Karakterizasyon Yöntemleri

B_2O_3 Tayini: Boratlar asit çözeltilerinde çözündüklerinde, boratın yapısındaki B_2O_3 çözelti ortamında H_3BO_3 haline dönüşür. Borik asit, sulu çözeltilerinde zayıf asidik özellik gösterdiğinden, bir baz çözeltisi ile doğrudan titrasyon yapılamamaktadır. Bu nedenle titrasyon işleminden önce çözelti ortamına nötral bir polialkol olan mannitol ilave edilerek borik asit tek değerlikli kuvvetli bir asit haline getirilir.

Ortama ilave edilen mannitol, borik asit ile asağıdaki reaksiyonu verir [13].

$$2[CH_2OH(CHOH)_4CH_2OH]+H_3BO_3 \leftrightarrow [CH_2OH(CHOH)_4CH_2]_2BO_3H+2H_2O \quad \textbf{(3.1)}$$

Reaksiyonda görüldügü gibi borik asit kuvvetli bir asit halini almıştır. Artık tek değerlikli bir baz olan NaOH ile doğrudan titrasyon yapılabilmektedir. Titrasyon reaksiyonu (3.2)'deki gibidir.

$$[CH_2OH(CHOH)_4CH_2]_2BO_3H+NaOH \leftrightarrow [CH_2OH(CHOH)_4CH_2]_2BO_3Na+H_2O \quad \textbf{(3.2)}$$

Deney sonrası elde edilen katı numuneler hassas bir şekilde tartılarak 1:1'lik HCl ilavesi ile asitlendirilir ve 250 mL'lik balon jojede seyreltilir. Titrasyon için otomatik pipetle uygun miktarda çözelti behere alındıktan sonra metil kırmızısı ilave edilir. CO_2'nin uzaklaştırılması amacı ile çözelti hafifçe kaynatılır ve soğuk su banyosunda hızla oda sıcaklığına soğutulur. Çözeltideki asit fazlalığı 6N NaOH ile renk dönümüne kadar giderilir ve kuvvetli bir baz olan NaOH ile titre edilemeyen borik asit, mannitol ile kompleksleştirilerek kuvvetlendirilip fenol ftalein indikatörü varlığında 0.5N NaOH ile kırmızı renge kadar titre edilir ve B_2O_3 miktarı belirlenir [23,24].

X-ışınları Kırınım Spektroskopisi (XRD): Deneyler sonuncu elde edilen katı fazların karakterizasyonu, PANalytical marka X'Pert Pro model X-ışınları kırınım spektroskopisi kullanılarak yapılmıştır. Ölçümler 40 kV ve 40 mA'de yapılmış ve 2 Theta değerinin 5-60^o arasındaki kısmı kullanılmıştır.

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1 Reaktör İçi İletkenlik Değerleri ve Kalsiyum Analizleri

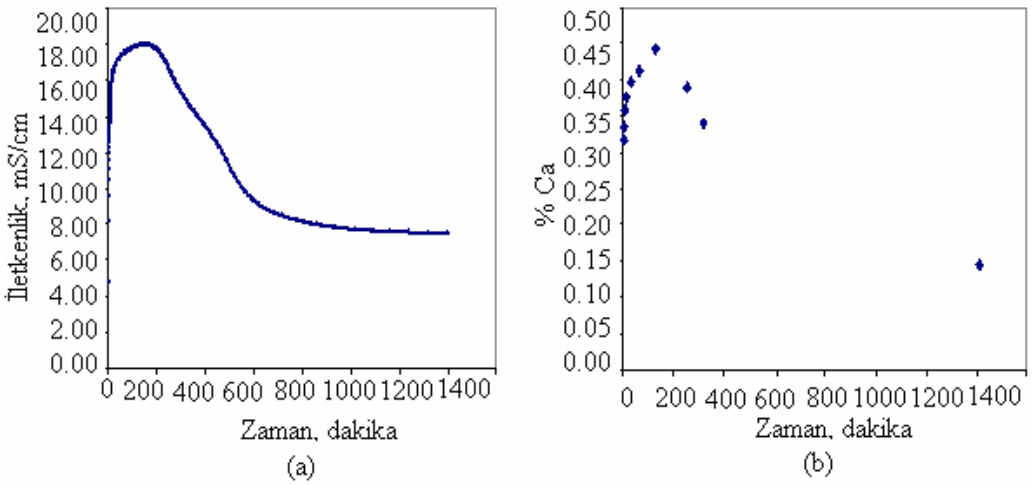
Deneyler süresince, sürekli olarak ölçülen iletkenlik değerlerinin ve belirli zaman aralıklarında alınan numunelerde analitik olarak belirlenen %Ca değerlerinin zamanla değişimi incelenmiştir. İletkenlik değerlerinin takibi, borik asitin düşük iletkenlikte olması, çözünen maddelerin bu iletkenlik üzerinde oldukça fazla değişiklikler yapması ve çözünme sırasında oluşan olayları belirgin olarak göstermesi nedeni ile seçilmiştir. Böylece ortam sürekli olarak kontrol edilebilmiştir.

4.1.1 Saf Minerallerin 90°C'de %17.2'lik H_3BO_3 Çözeltisi İçerisindeki Çözünürlük Davranışları

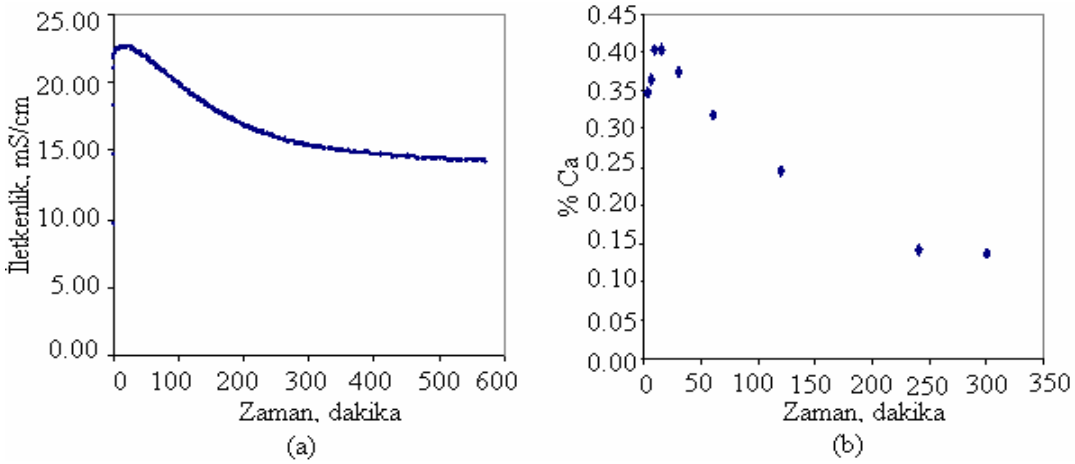
90°C'de %17.2'lik H_3BO_3 çözeltisi içerisine, değişik minerallerin Tablo 4.1'de verilen miktarları eklenerek yürütülen deneylerde, minerallerin ortam iletkenlik değerlerinde zamana bağlı olarak meydana getirdikleri değişim ve belirli zaman aralıklarında alınan numunelerde yapılan Ca analizleri sonucu hesaplanan %Ca değerlerinin zamanla değişimi Şekil 4.1-Şekil 4.4 arasında gösterilmiştir.

Tablo 4.1: 90°C'de %17.2'lik H_3BO_3 Çözeltilerine Eklenen Mineral Miktarları

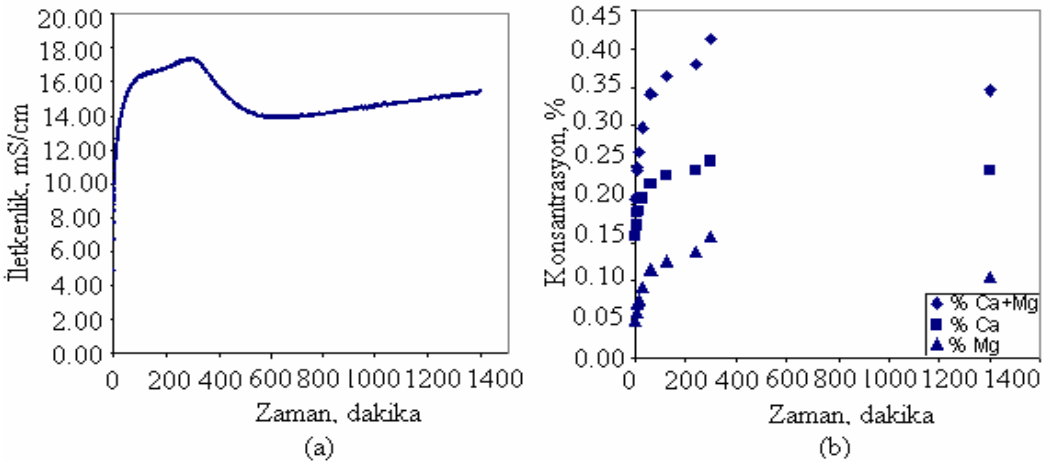
Mineral	Kullanılan Miktar, g/kg çözelti
Kolemanit	35
Üleksit	35
Dolomit	25
Kalsit	25



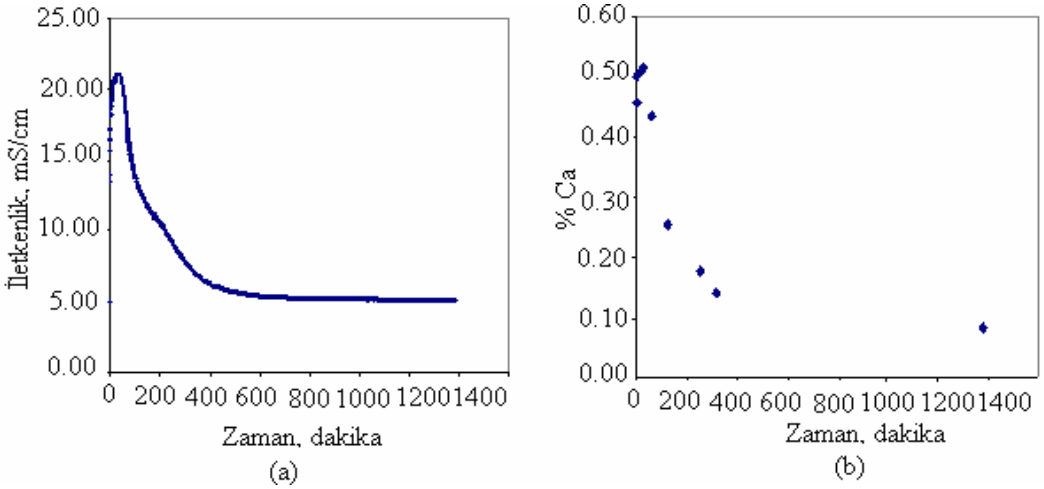
Şekil 4.1: 90°C'de %17.2'lik H_3BO_3 Çözeltisi İçerisinde Saf Kolemanitin Çözünme Davranışı (a) İletkenlik Değerindeki Değişim, (b) Ca Konsantrasyonundaki Değişim



Şekil 4.2: 90°C'de %17.2'lik H_3BO_3 Çözeltisi İçerisinde Saf Üleksitin Çözünme Davranışı (a) İletkenlik Değerindeki Değişim, (b) Ca Konsantrasyonundaki Değişim



Şekil 4.3: 90°C'de %17.2'lik H_3BO_3 Çözeltisi İçerisinde Saf Dolomitin Çözünme Davranışı (a) İletkenlik Değerindeki Değişim, (b) Ca+Mg, Ca ve Mg Konsantrasyonlarındaki Değişim



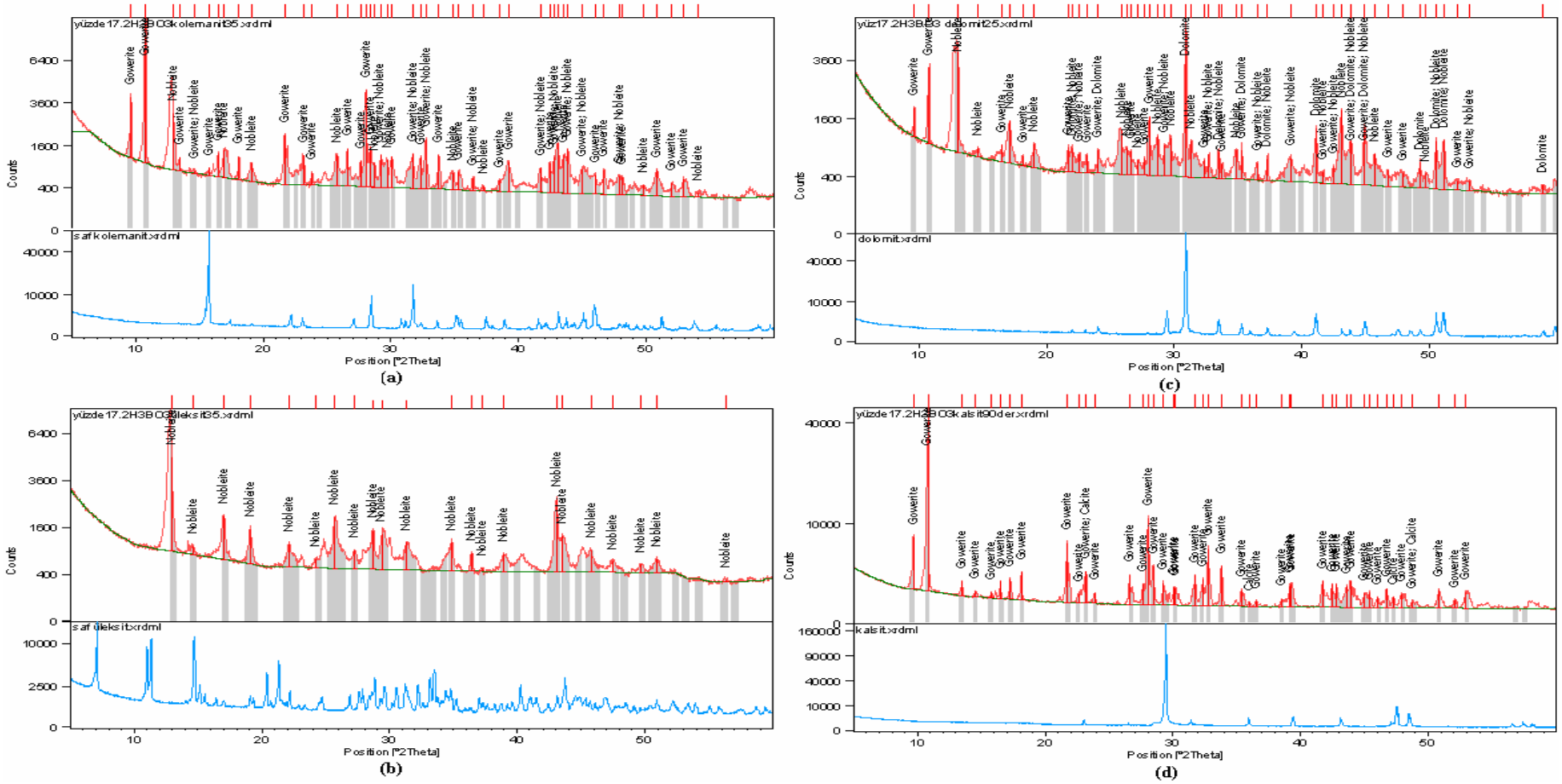
Şekil 4.4: 90°C'de %17.2'lik H_3BO_3 Çözeltisi İçerisinde Saf Kalsitin Çözünme Davranışı (a) İletkenlik Değerindeki Değişim, (b) Ca Konsantrasyonundaki Değişim

Şekil 4.1-Şekil 4.4'den de görüleceği gibi, her bir saf mineralin 90°C'de %17.2'lik H_3BO_3 çözeltisinin iletkenlik değerlerinde meydana getirdiği değişim ile Ca veya dolomit minerali için Ca+Mg konsantrasyonunda oluşturduğu değişim aynı eğilimi göstermektedir. Ayrıca grafikler incelendiğinde, saf minerallerin belirli bir seviyeye kadar çok hızlı bir şekilde çözünüp, daha sonra çözünürlüğü düşük olan bor bileşikleri halinde çökmeye başladıkları görülmektedir. Çözeltide oluşan maksimum kalsiyum veya dolomit için kalsiyum+magnezyum konsantrasyonu tüm mineraller için %0.40-0.50 seviyesindedir. Çöken maddelerin yapısı, deneyler sonucu elde edilen katı fazların XRD spektrumları alınarak ve kimyasal analizleri yapılarak belirlenmeye çalışılmıştır. Tablo 4.2'de deney sonrası elde edilen katı fazların kimyasal analiz sonuçları görülmektedir.

Tablo 4.2: 90°C'de %17.2'lik H_3BO_3 Çözeltisi Kullanılarak Gerçekleştirilen Deneyler Sonucu Elde Edilen Katı Fazların Kimyasal Analizi

Çözünen Mineral	Katı Faz Bileşimi		
	% B_2O_3	% Ca	% Mg
Kolemanit	59.478	11.580	-
Üleksit	60.695	11.475	-
Dolomit	48.832	13.900	4.864
Kalsit	58.179	11.065	-

Şekil 4.5'de deneyler sonrası elde edilen katı fazların ve saf minerallerin XRD spektrumlarının karşılaştırması görülmektedir.



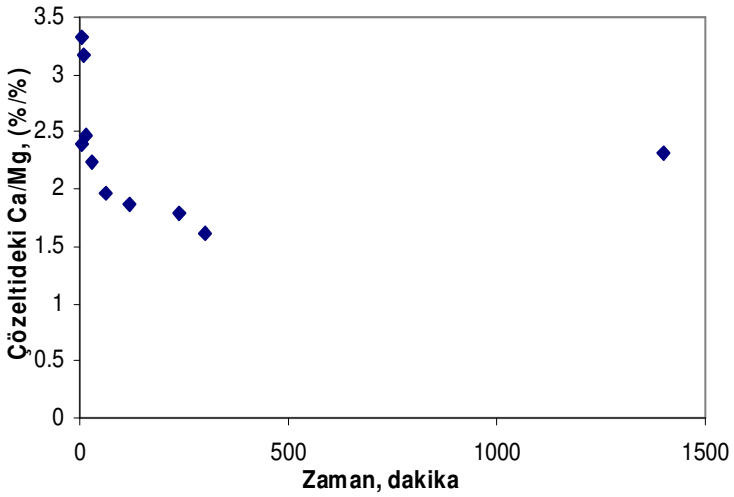
Şekil 4.5: 90°C'de %17.2'lik H_3BO_3 Çözeltisi İçerisine Saf Mineraller Eklenerek Gerçekleştirilen Deneyler Sonucu Elde Edilen Katı Fazların ve Saf Minerallerin XRD Spektrumlarının Karşılaştırması (a) Saf Kolemanit Kullanılan Deney Sonrası Katı ve Saf Kolemanit, (b) Saf Üleksit Kullanılan Deney Sonrası Katı ve Saf Üleksit, (c) Saf Dolomit Kullanılan Deney Sonrası Katı ve Saf Dolomit, (d) Saf Kalsit Kullanılan Deney Sonrası Katı ve Saf Kalsit

Şekil 4.5'den görüldüğü gibi, deneyler sonucu elde edilen katı fazlara ait XRD spektrumları, saf minerallerin XRD spektrumlarından oldukça farklıdır. Bu durum, çözeltiye eklenen saf minerallerin deneyler süresince çözünmeye ve sonra farklı bir bileşime sahip borat yapısında bileşik veya bileşikler şeklinde çökmeye başladıkları sonucunu doğrulamaktadır.

XRD spektrumları incelendiğinde, çöken maddelerin saf kolemanit kullanıldığı durumda nobleit ($CaB_6O_{10}.4H_2O$)+goverit ($CaB_6O_{10}.5H_2O$) karışımı, saf üleksit kullanıldığı durumda nobleit, saf dolomit kullanıldığı durumda nobleit+goverit karışımı ve saf kalsit kullanıldığı durumda ise goverit yapısında olduğu görülmektedir. Tüm mineraller için kalsiyum konsantrasyonu %0.40-0.50 seviyesine eriştikten sonra çökmeler başlamaktadır. XRD spektrumlarında ortama konulan dolomit ve kalsit minerallerinin görülmesi, 90°C'de %17.2'lik H_3BO_3 çözeltisinin bu minerallerde yapısal bozunmaya neden olmadığını ve mineralleri sadece çözdüğünü göstermektedir. Kolemanit ve üleksit minerallerinin kullanıldığı deneyler sonucu elde edilen katı fazların XRD spektrumlarında bu minerallerin görülmemesi ise yapısal değişimi göstermektedir. 90°C'de %17.2'lik H_3BO_3 çözeltisine kolemanit minerali eklenerek gerçekleştirilen deneyde, çözeltide erişilen maksimum Ca konsantrasyonu göz önüne alındığında ortamda gereğinden fazla kolemanit olduğu hesaplanmıştır. Bu sonuç, kolemanit mineralinin 90°C'de %17.2'lik H_3BO_3 çözeltisinde kristal suyunu kaybederek daha düşük hidrat seviyeli nobleit ve goverite dönüştüğünü göstermektedir. Üleksit mineralinin kullanıldığı durumda ise, çözeltide erişilen maksimum Ca konsantrasyonu göz önüne alındığında, ortama eklenen üleksitin tamamen çözündüğü ve nobleit bakımından aşırı doygunluk yaratarak bu mineralin çökmesine neden olduğu belirlenmiştir.

Dolomit mineralinin davranışı, diğer minerallerden farklı olarak önce çözünme, sonra çökme ve son etapta yeniden çözünme şeklinde yürümüştür. İki kez tekrarlanan bu deneyde tamamen aynı eğilim belirlenmiş ve deney sonunda elde edilen katı fazın dolomit yanında nobleit ve goveritten oluştuğu belirlenmiştir. Katı fazda kristalin yapılı magnezyum bileşiğine rastlanmamasına rağmen, çözeltide önce yükselen sonra azalmaya başlayan magnezyum konsantrasyonu, amorf yapılı bir magnezyum borat çökmesi olarak yorumlanmıştır. Tablo 4.2'de verilen katı faz analiz sonuçlarından Ca/Mg ağırlık oranı 2.858 olarak hesaplanmıştır. Bu oranın saf dolomitin teorik Ca/Mg ağırlık oranı olan 1.648 değerinden farklı olması, kalsiyum

borat çökmesinin daha etkin olduğunu göstermektedir. Dolomitten çözeltiye kalsiyum ve magnezyum iyonlarının geçiş hızlarını belirlemek için bu iyonların analizlerle bulunan konsantrasyon değerlerinin oranı belirlenmiş ve bu oran teorik oran ile kıyaslanmıştır. Şekil 4.6'da dolomitin 90°C'de %17.2'lik H_3BO_3 çözeltilerinde çözünmesi sırasında çözeltiye geçen Ca/Mg ağırlık oranlarının zamanla değişimi görülmektedir. Şekil 4.6'dan çözeltiye kalsiyumun daha yüksek oranlarda geçtiği görülmektedir. Bunun nedeni dolomitin az da olsa kalsit içermesi ve kalsitin dolomitten daha hızlı çözünmesi olabilir. Kalsiyum boratların nobleit ve goverit halinde çökmesi ile bu oran teorik orana yaklaşmaktadır. 300. dakikada bu oran 1.620 olarak belirlenmiştir. Ancak daha sonra iletkenlik artışına neden olan çözünme veya aynı etkiyi verecek faz dönüşümü (Nobleitin goverite dönüşürken ortamdan su çekmesi nedeni ile oluşan konsantrasyon yükselmesi gibi) hakkında kesin bir sonuca ulaşılamamıştır.



Şekil 4.6: %90°C'de 17.2'lik H_3BO_3 Çözeltilerinde Saf Dolomitin Çözünmesi Sırasında Çözeltiye Geçen Ca/Mg Ağırlık Oranlarının Zamanla Değişimi

Deneyler 1 kg H_3BO_3 çözeltisine 25 g kolemanit, 25 g üleksit ve 20 g dolomit mineralleri ayrı ayrı eklenerek de gerçekleştirilmiştir. Bu durumda, kolemanit ve dolomit mineralleri kullanılarak yürütülen deneyler sonucunda elde edilen katı fazların XRD spektrumunda çöken maddelerin sadece nobleit yapısında olduğu belirlenmişken; üleksit mineralinin kullanıldığı deneyde, çöken maddenin yapısının, 35 g üleksit minerali kullanıldığında elde edilen sonuca benzer şekilde nobleitten ibaret olduğu tespit edilmiştir. Tüm minerallerin bu deneylerdeki çözünme ve bozunma davranışları önceki deneylerle aynı olmuştur. Üleksitin yine tamamı

çözünmüş ve çözeltide nobleit bakımından aşırı doygunluk oluşmuşken, kolemanit tamamen nobleite dönüşmüş ve dolomit ise herhangi bir bozunma davranışı göstermemiştir.

Elde edilen deney sonuçlarına göre, kolemanit ve dolomit mineralleri kullanılan deneylerde çözelti öncelikle nobleit, kullanılan mineral miktarı arttıkça goverit bakımından da doygun hale gelmekte ve bu mineraller çökmektedir. Bu eğilim değişken miktarda üleksitin kullanıldığı deneylerde görülmemiş ve sadece nobleitin çöktüğü belirlenmiştir. Buna karşılık sabit miktarda kalsitin kullanıldığı deneyde nobleit oluşumuna rastlanmamış ve sadece goverit çökmüştür.

Kolemanit, goverit ve nobleit gibi, farklı hidrat seviyeli minerallerin her birinin belirli bir sıcaklık bölgesinde stabil olması gerekir. 90°C'de H_3BO_3 çözeltisine çözünen miktara nazaran daha fazla miktarda kolemanit eklenmesine rağmen, deney sonucu elde edilen katı fazda kolemanit mineralinin görülmemesi, kolemanitin bu sıcaklığın altındaki bir sıcaklıkta stabil faz oluşturduğunu ve 90°C'de daha düşük hidratlı fazlara dönüştüğünü göstermektedir. Buna göre kullanılan tüm mineraller için, deneyler sonucu elde edilen katı fazların bazen nobleit, bazen goverit, bazen de her iki minerali içermesi iki farklı şekilde açıklanabilir:

1) Goverit-nobleit dönüşüm sıcaklığı 90°C'ye çok yakındır ve iki faz bu nedenle birlikte görülmektedir.

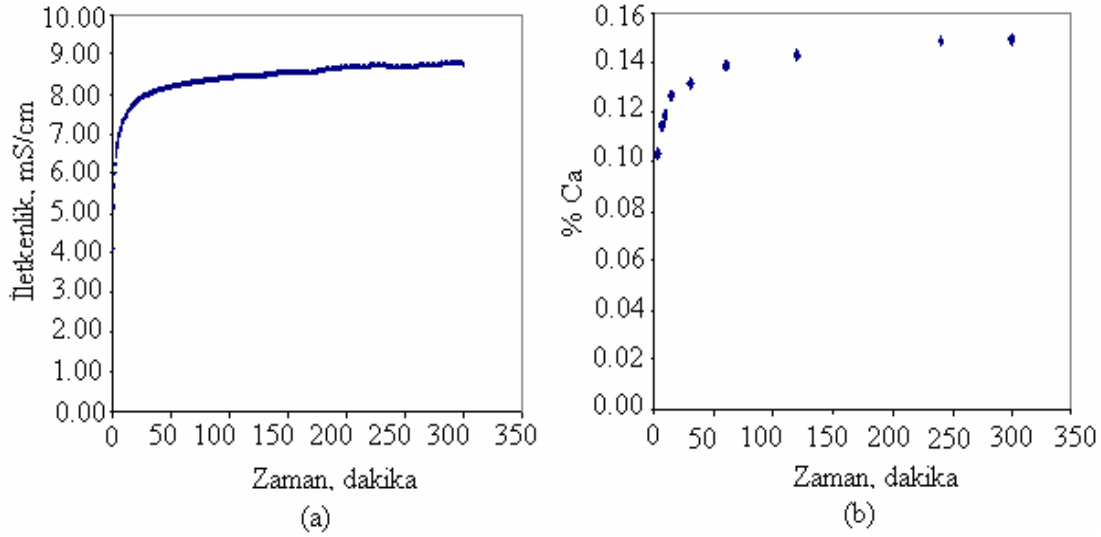
2) Bu fazlardan biri metastabil olarak çökmektedir.

4.1.2 Saf Minerallerin 90°C'de %10.0'luk H_3BO_3 Çözeltisi İçerisindeki Çözünürlük Davranışları

Kullanılan minerallerin 1 kg H_3BO_3 çözeltisindeki çözünme davranışları aşağıda verilmiştir.

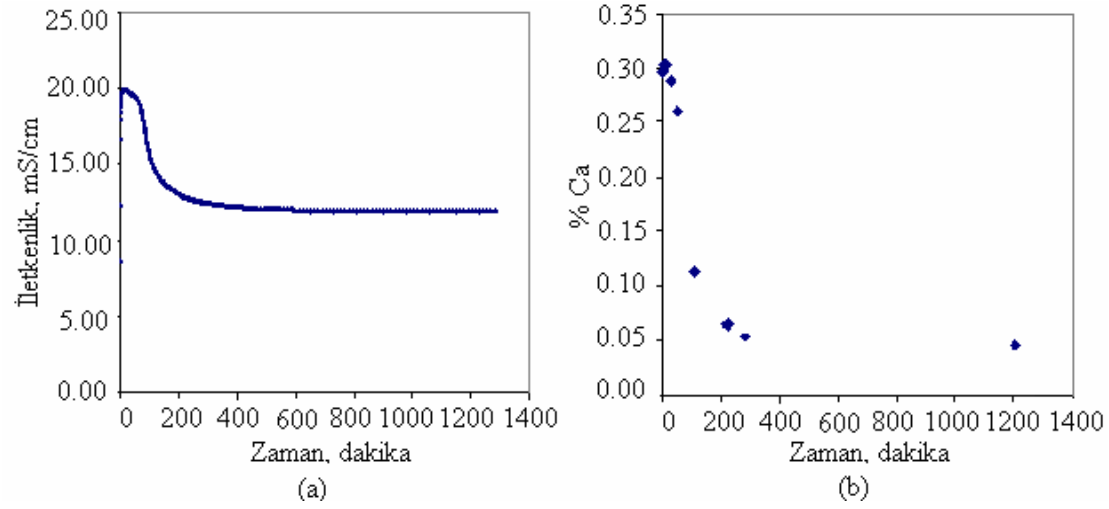
15 g kolemanit mineralinin kullanıldığı deneyde elde edilen sonuçlar Şekil 4.7'de görülmektedir. Şekil 4.7'den görüleceği gibi, kolemanit minerali beş saat süre içinde sadece çözünme davranışı göstermiş ve herhangi bir çökme olayına rastlanmamıştır. Çözünme sırasında asimptotik olarak yaklaşılan kalsiyum konsantrasyonu %0.15 olup, bu değer 90°C'de %17.2'lik H_3BO_3 çözeltisinde çökme sonucunda erişilen konsantrasyondur. Elde edilen sonuçlara göre, kolemanitin çözünürlüğünü sıcaklık değil borik asit konsantrasyonu etkilemektedir. Beş saat sürdürülen deney sonucunda

elde edilen katı fazın XRD spektrumu yapının kolemanit olduğunu göstermiştir. 90°C'de %17.2'lik H_3BO_3 çözeltisinde kolemanitin tamamen goverit ve nobleite dönüşmesi, bu dönüşümün sadece sıcaklığa değil borik asit konsantrasyonuna da bağlı olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.7: 90°C'de %10.0'luk H_3BO_3 Çözeltisi İçerisinde Saf Kolemanitin Çözünme Davranışı (a) İletkenlik Değerindeki Değişim, (b) Ca Konsantrasyonundaki Değişim

Şekil 4.8'de 1 kg çözelti için 30 g üleksit mineralinin kullanıldığı durumdaki çözünürlük davranışı verilmiştir.

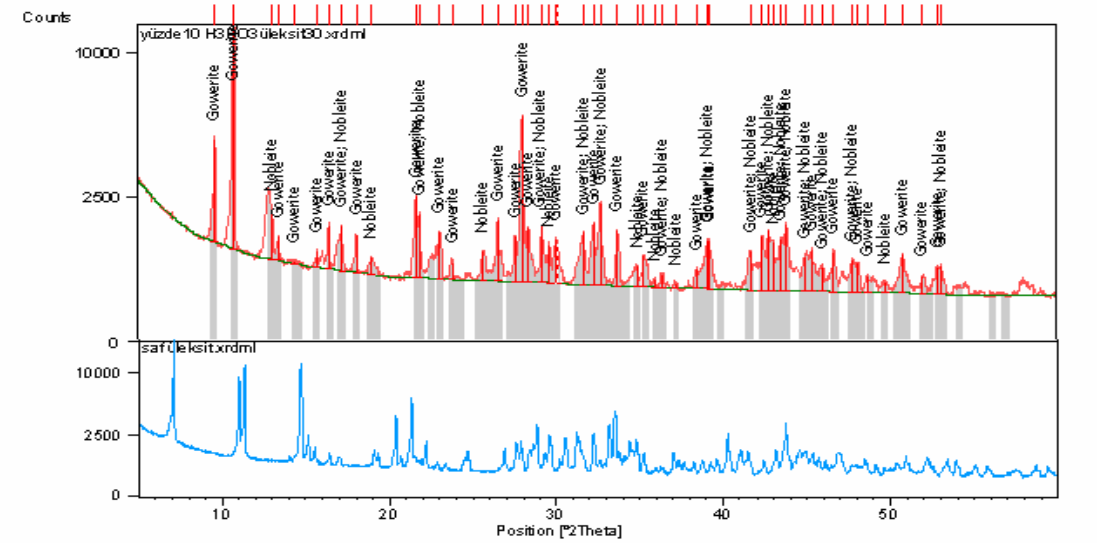


Şekil 4.8: 90°C'de %10.0'luk H_3BO_3 Çözeltisi İçerisinde Saf Üleksitin Çözünme Davranışı (a) İletkenlik Değerindeki Değişim, (b) Ca Konsantrasyonundaki Değişim

Kolemanitten farklı olarak, üleksit minerali hızla çözünerek çözeltideki kalsiyum konsantrasyonu %0.31 seviyesine gelmiştir. Çözeltide erişilen maksimum Ca

konsantrasyonu göz önüne alındığında ortama eklenen üleksitin tamamen çözündüğü belirlenmiştir. Çözelti kalsiyum boratlar bakımından aşırı doygun hale geldiğinden çökmeler başlamıştır. Çökme sonucu çözeltide kalan kalsiyum konsantrasyonu %0.04 seviyesine düşmüş olup, bu değer aynı mineralin %17.2'lik H_3BO_3 çözeltisi içerisinde elde edilen %0.14 değerinden daha düşüktür. Bu sonuç, borik asit konsantrasyonunun çökme sonucu çözeltide kalan kalsiyum konsantrasyonunu etkilediğini göstermektedir.

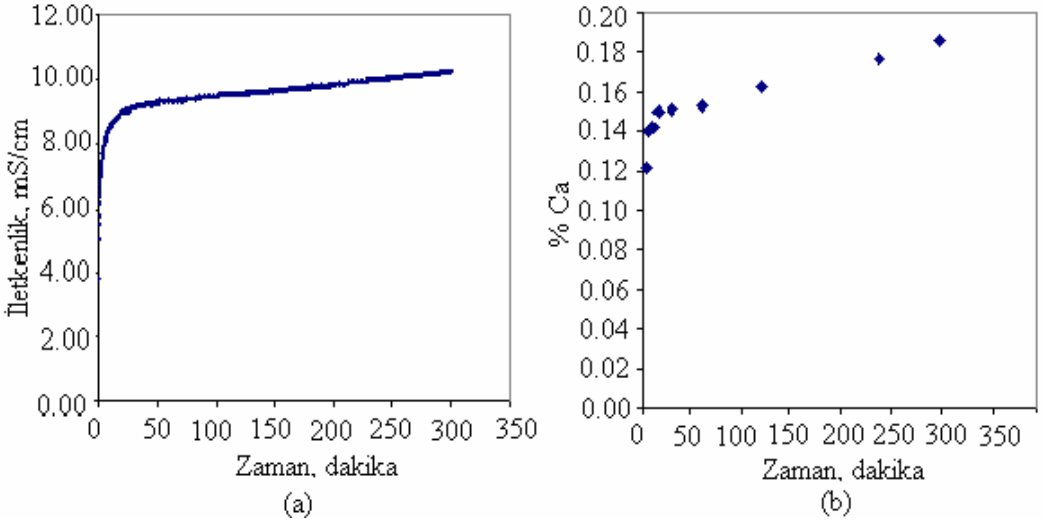
Yapılan analizler sonucunda, deney sonrası elde edilen katı fazın %58.150 B_2O_3 ve %11.457 Ca'dan oluştuğu belirlenmiştir. Şekil 4.9'da deney sonucu elde edilen katı fazın ve saf üleksitin XRD spektrumlarının karşılaştırması gösterilmiştir. Üleksitin tamamen çözünmesi nedeni ile katı fazda üleksit görülmezken, az oranda nobleit ve büyük oranda goverit teşhis edilmiştir. Benzer deney 1 kg çözelti için 20 g üleksit mineralinin kullanıldığı durumda gerçekleştirilmiş ve çözeltideki kalsiyum konsantrasyonu %0.20 seviyesine yükseldikten sonra çökme olayının başladığı gözlenmiştir. Ayrıca, deney sonucu elde edilen katı faza ait XRD spektrumunda sadece nobleitin varlığı belirlenmiştir. Bu çökme davranışı, 90°C'de 17.2'lik H_3BO_3 çözeltisinde farklı miktarlarda kolemanit ve dolomit kullanıldığında karşılaşılan çökme davranışlarına benzemektedir.



Şekil 4.9: 90°C'de %10.0'luk H_3BO_3 Çözeltisi İçerisine Saf Üleksit Eklenerek Gerçekleştirilen Deneyler Sonucu Elde Edilen Katı Fazın ve Saf Üleksitin XRD Spektrumlarının Karşılaştırması

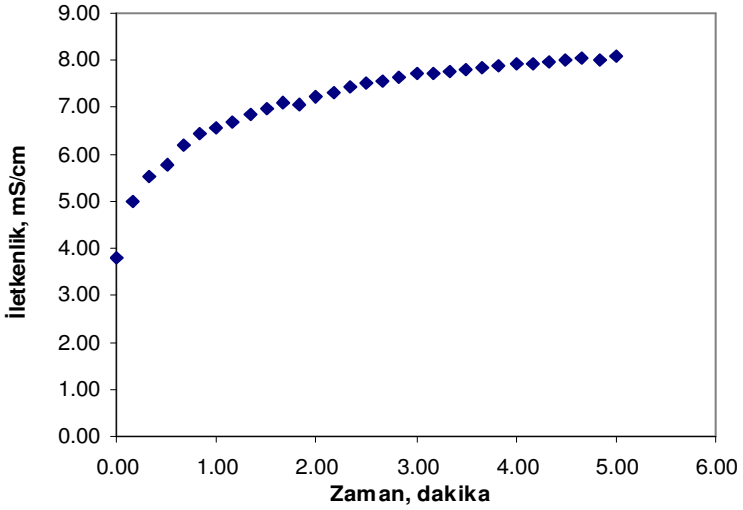
Şekil 4.10, 30 g dolomit mineralinin 90°C'de %10.0'luk H_3BO_3 çözeltisindeki çözünürlük davranışını göstermektedir. Beş saat sürdürülen bu deneyde, çözeltideki

kalsiyum konsantrasyonu %0.19 seviyesine kadar yükselmiş ancak verilen süre içinde çökme olmamıştır. Şekil 4.10'dan da anlaşılacağı üzere, saf dolomitin çözünmesi beş saatlik süre sonrasında da devam etmektedir. Beş saat sürdürülen deney sonucunda elde edilen katı fazın XRD spektrumu, yapının dolomit olduğunu göstermiştir.



Şekil 4.10: 90°C'de %10.0'luk H_3BO_3 Çözeltisi İçerisinde Saf Dolomitin Çözünme Davranışı (a) İletkenlik Değerindeki Değişim, (b) Ca Konsantrasyonundaki Değişim

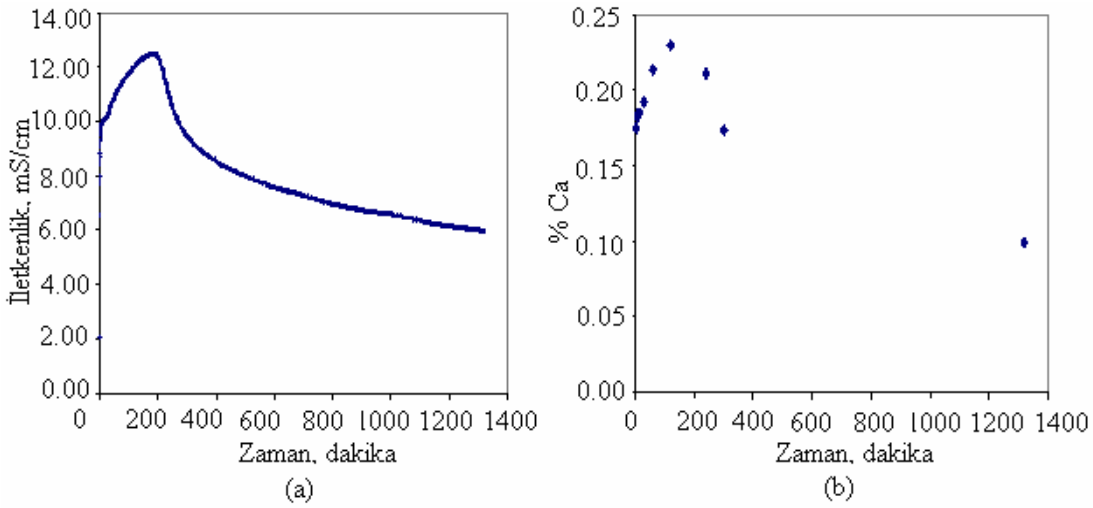
Çözünme davranışını daha net görebilmek için ortam iletkenlik değerlerinin ilk beş dakikadaki değişimi Şekil 4.11'de gösterilmiştir. Şekil 4.11'de görülen davranış, borik asitin dolomiti önce komplekslediği sonra dolomitin normal çözünme davranışı gösterdiği izlenimini vermektedir.



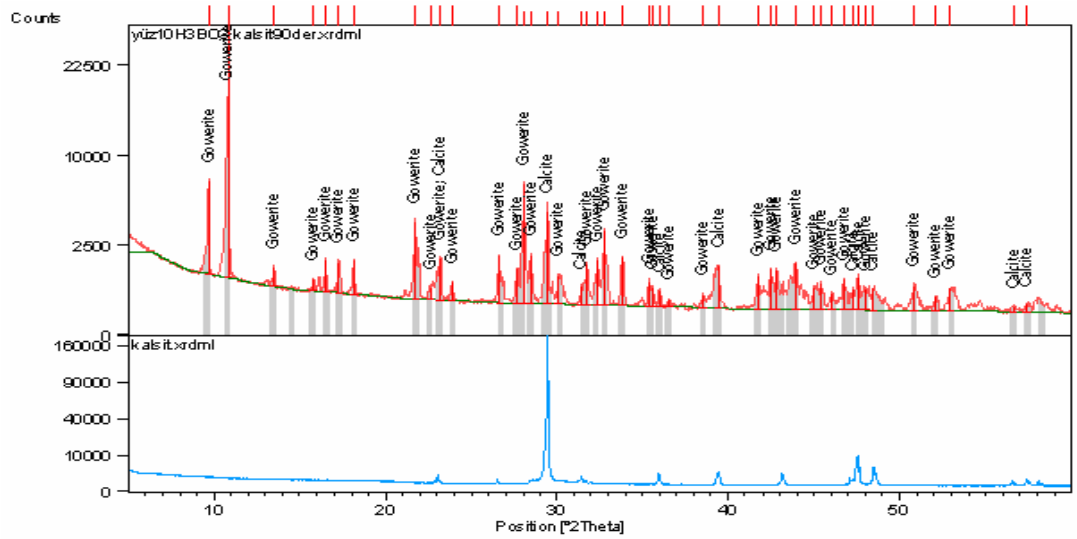
Şekil 4.11: 90°C'de %10.0'luk H_3BO_3 Çözeltisi İçerisine Saf Dolomit Eklenerek Gerçekleştirilen Deneyin İlk Beş Dakikasında Elde Edilen İletkenlik Değişimi

Bu deney, 1 kg çözelti için 20 g dolomit minerali kullanılarak tekrarlanmış ve ilk deneyde karşılaşılan duruma benzer bir davranış elde edilmiştir.

Şekil 4.12, 20 g kalsit kullanılan deneyde kalsit mineralinin çözünürlük davranışını göstermektedir. Çözeltideki kalsiyum konsantrasyonu üç saat içinde %0.23 değerine yükselmiş ve daha sonra çökme başlamıştır. Yirmi iki saat sonunda çözeltideki kalsiyum konsantrasyonu %0.098 değerine erişmiştir. Deney sonucu elde edilen katı fazın %53.650 B_2O_3 ve %14.336 Ca'dan oluştuğu belirlenmiştir. Şekil 4.13'de deney sonucu elde edilen katı fazın ve saf kalsitin XRD spektrumlarının karşılaştırması gösterilmiştir.



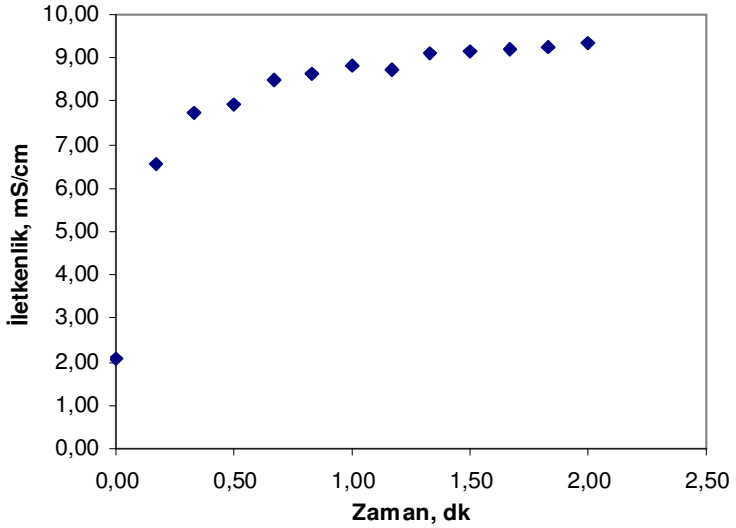
Şekil 4.12: 90°C'de %10.0'luk H_3BO_3 Çözeltisi İçerisinde Saf Kalsitin Çözünme Davranışı (a) İletkenlik Değerindeki Değişim, (b) Ca Konsantrasyonundaki Değişim



Şekil 4.13: 90°C'de %10.0'luk H_3BO_3 Çözeltisi İçerisine Saf Kalsit Eklenerek Gerçekleştirilen Deney Sonucu Elde Edilen Katı Fazın ve Saf Kalsitin XRD Spektrumlarının Karşılaştırması

Şekil 4.13'de görüldüğü gibi, elde edilen katı faz gowerit ve kalsitten oluşmaktadır. Bu sonuç, 90°C'de %17.2'lik H_3BO_3 çözeltisinde elde edilen sonuca benzer olarak, kalsitin herhangi bir yapısal değişikliğe uğramadan çözünerek goverit bakımından aşırı doygunluk yarattığını göstermektedir.

Şekil 4.14'de kalsit minerali için çözünmenin başladığı ilk iki dakikadaki iletkenlik değişimi görülmektedir. Dolomit minerali kullanılarak gerçekleştirilen deneyde belirlenen davranışa benzer olarak, kalsit minerali önce çok hızlı sonra yavaşlayan bir çözünme eğilimi göstermiştir.

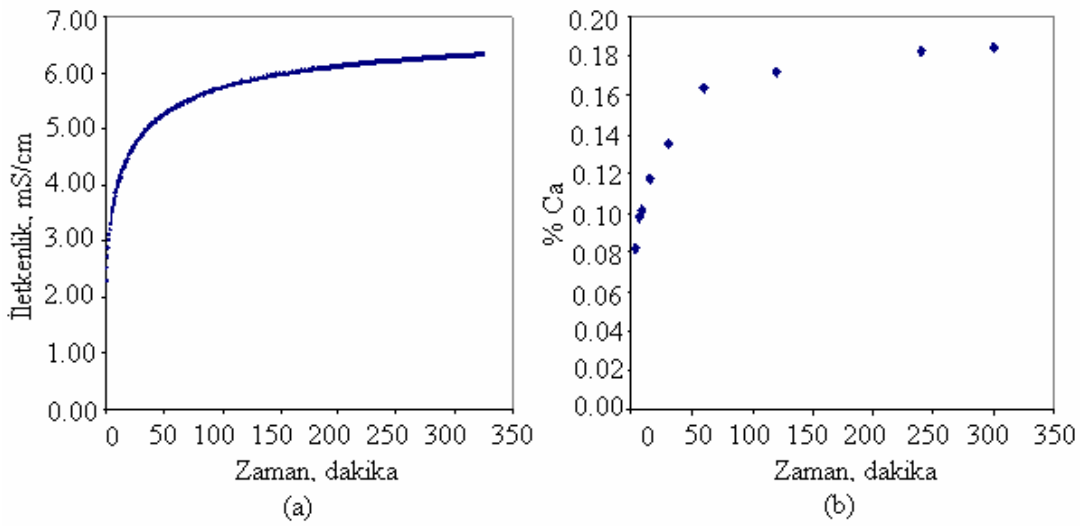


Şekil 4.14: 90°C'de %10.0'luk H_3BO_3 Çözeltisi İçerisine Saf Kalsit Eklenerek Gerçekleştirilen Deneyin İlk İki Dakikasında Elde Edilen İletkenlik Değişimi

4.1.3 Saf Minerallerin 50°C'de %10.0'luk H_3BO_3 Çözeltisi İçerisindeki Çözünürlük Davranışları

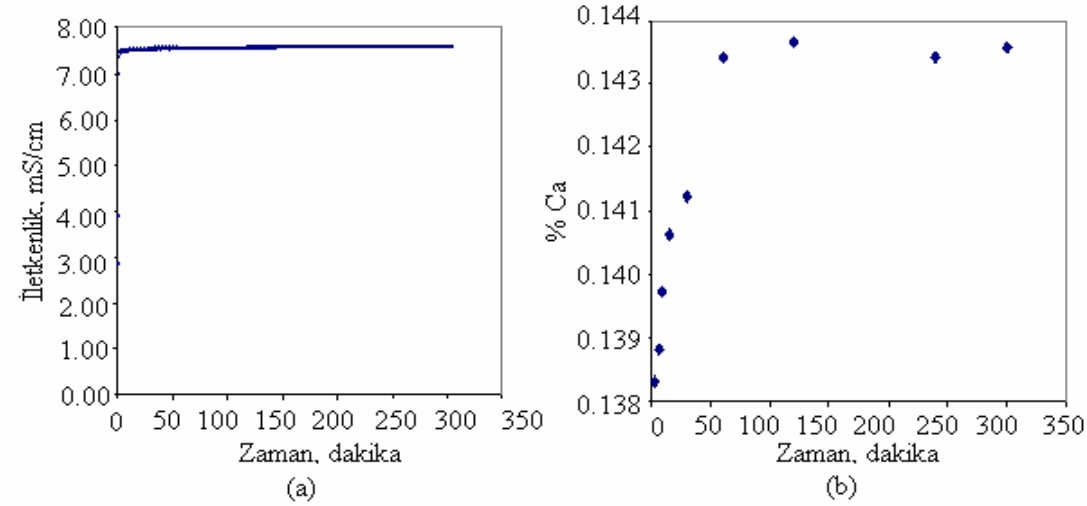
Saf minerallerin 1 kg H_3BO_3 çözeltisindeki çözünürlük davranışları, Şekil 4.15- Şekil 4.18 arasında verilmiştir.

Şekil 4.15'de 15 g kolemanit minerali kullanılan deney sonucu elde edilen çözünme davranışı görülmektedir. Şekil 4.15'den belirleneceği gibi, kolemanit minerali beş saatlik sürede sadece çözünme davranışı göstermiş ve herhangi bir çökme olayına rastlanmamıştır. Saf kolemanitin çözünme sırasında asimptotik olarak yaklaştığı kalsiyum konsantrasyonu %0.18 olup, bu değer 90°C'de %10.0'luk H_3BO_3 çözeltisinde belirlenen %0.15 değerine oldukça yakındır. Saf kolemanitin çözünmesi beş saatlik süre sonrasında da devam etmektedir.



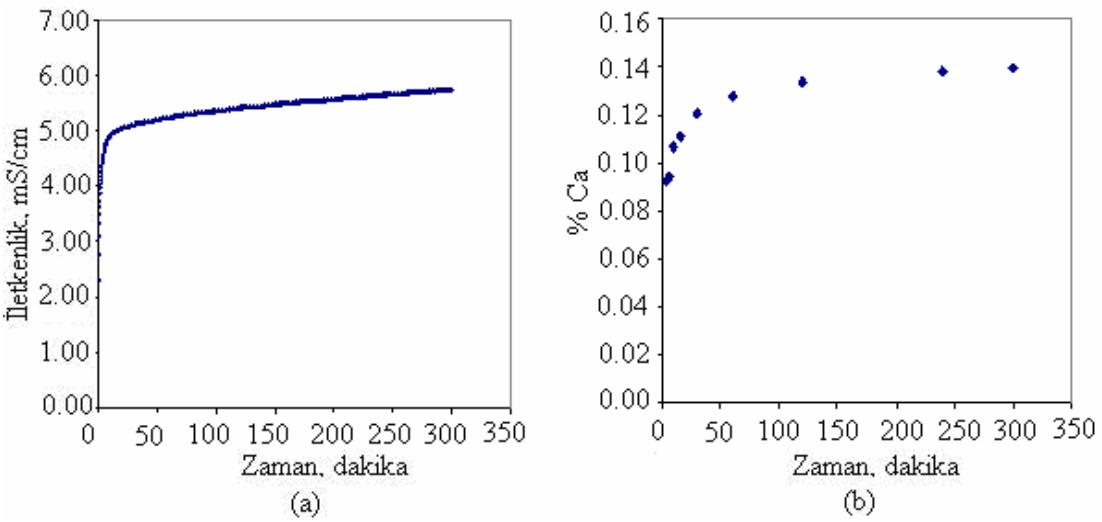
Şekil 4.15: 50°C'de %10.0'luk H_3BO_3 Çözeltisi İçerisinde Saf Kolemanitin Çözünme Davranışı (a) İletkenlik Değerindeki Değişim, (b) Ca Konsantrasyonundaki Değişim

15 g üleksit mineralinin kullanıldığı deneyde elde edilen çözünme davranışı Şekil 4.16'da görülmektedir. 90°C'de %10.0'luk H_3BO_3 çözeltisi kullanıldığı durumda, çözeltideki kalsiyum konsantrasyonu %0.31 değerine erişmiş ve hemen çökme eğilimi görülmüş olmasına rağmen, 50°C'de beş saatlik süre içinde herhangi bir çökmeye rastlanmamış ve kalsiyum konsantrasyonu %0.143 seviyesinde sabit kalmıştır. Bunun muhtemel nedeni goveritin bu sıcaklıkta stabil olmayışıdır. Bay [7]'ın goverit oluşumunun 83°C'den sonra başladığını belirlemesi bu düşünceyi doğrulamaktadır.



Şekil 4.16: 50°C'de %10.0'luk H_3BO_3 Çözeltisi İçerisinde Saf Üleksitin Çözünme Davranışı (a) İletkenlik Değerindeki Değişim, (b) Ca Konsantrasyonundaki Değişim

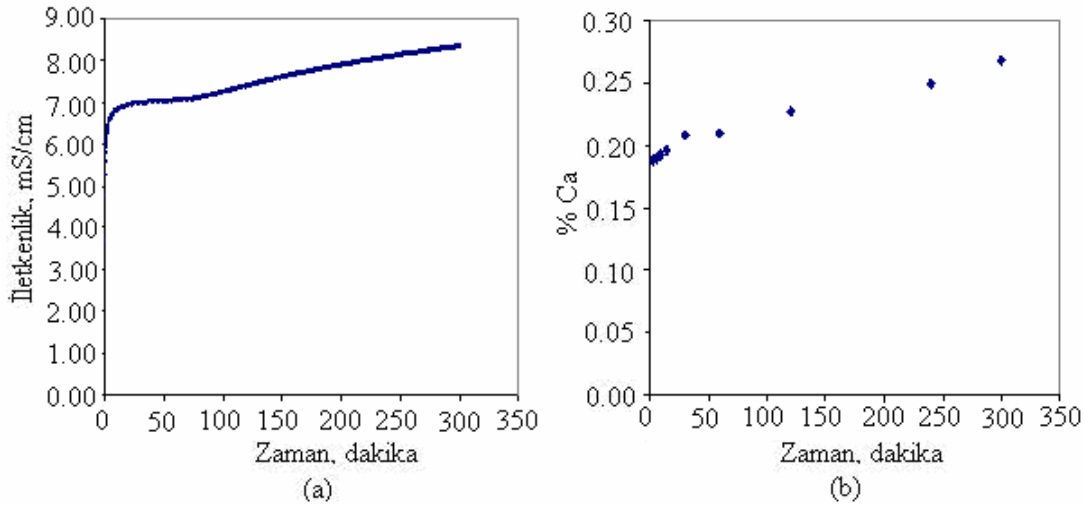
Şekil 4.17, 20 g dolomit minerali kullanılan deneyde elde edilen çözünme davranışını göstermektedir.



Şekil 4.17: 50°C'de %10.0'luk H_3BO_3 Çözeltisi İçerisinde Saf Dolomitin Çözünme Davranışı (a) İletkenlik Değerindeki Değişim, (b) Ca Konsantrasyonundaki Değişim

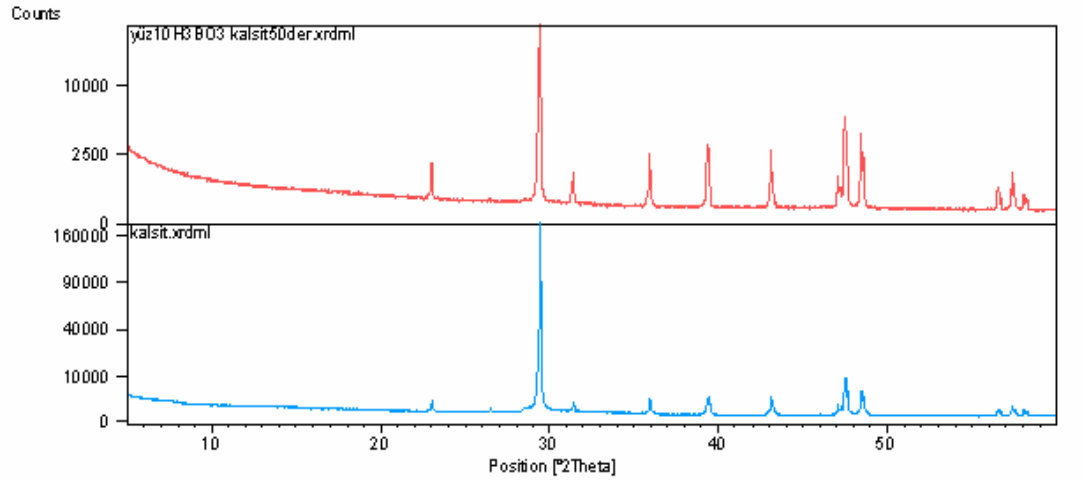
Elde edilen çözünme davranışı, kolemanit ve üleksit mineralleri kullanıldığı durumlarda karşılaşılan davranışla aynı olup yukarıda açıklanan nedenle herhangi bir çökme olayına rastlanmamıştır. Deney sırasında çözelti ortamından alınan numunelerin pH 12-13 arasında EDTA titrasyonu ile belirlenen kalsiyum konsantrasyonu %0.14 değerine yaklaşmış olup bu değer kolemanit ve üleksit ile elde edilen değerlere çok yakındır. Şekil 4.17'deki iletkenlik değişiminden görülebileceği gibi, saf dolomitin 50°C'de %10.0'luk H_3BO_3 çözeltisi içerisindeki çözünmesi beş saatlik süre sonrasında da devam etmektedir.

Şekil 4.18'de 15 g kalsit mineralinin 50°C de %10.0'luk H_3BO_3 çözeltisi içerisindeki çözünme davranışı verilmiştir. Kalsitin çözünürlük davranışı genel eğilim olarak diğer minerallerle aynı olup sadece çözeltiye geçen kalsiyum konsantrasyonu değişiklik göstermiş ve %0.27 seviyesine çıkmıştır. Ancak minerallerin çözünme hızları karşılaştırıldığında, kalsit mineralinin kullanıldığı durumda ikinci saatten itibaren ortam iletkenlik değerinde ve %Ca konsantrasyonunda önemli derecede bir artışın meydana geldiği; diğer minerallerin ise oldukça az bir değişim gösterdikleri görülmektedir. Buna göre, kalsitin verilen koşullarda çözünmeye devam ederek çok uzun sürelerde de olsa kalsiyum boratlar bakımından aşırı doygunluk yaratması mümkündür.



Şekil 4.18: 50°C'de %10.0'luk H_3BO_3 Çözeltisi İçerisinde Saf Kalsitin Çözünme Davranışı (a) İletkenlik Değerindeki Değişim, (b) Ca Konsantrasyonundaki Değişim

Deneyler sırasında minerallerin kristal yapılarında herhangi bir değişim meydana gelip gelmediğinin belirlenmesi için, deneyler sonucu elde edilen katı fazların ve saf minerallerin XRD spektrumları karşılaştırılmıştır. Şekil 4.19'da saf kalsit ile gerçekleştirilen deney sonrası elde edilen katı faza ve saf kalsite ait XRD spektrumlarının karşılaştırması verilmiştir. Şekil 4.19'dan da görülebileceği gibi, kalsitin yapısında herhangi bir değişim olmamıştır. Kolemanit ve dolomit kullanılan deneylerde de benzer sonuçlar elde edilmiştir. Ancak üleksit mineralinin kullanıldığı deneyde, ortama eklenen üleksitin hemen hemen tamamı çözündüğü için katı faz alınamamış ve bu nedenle üleksitin yapısal değişikliğe uğrayıp uğramadığı belirlenememiştir.

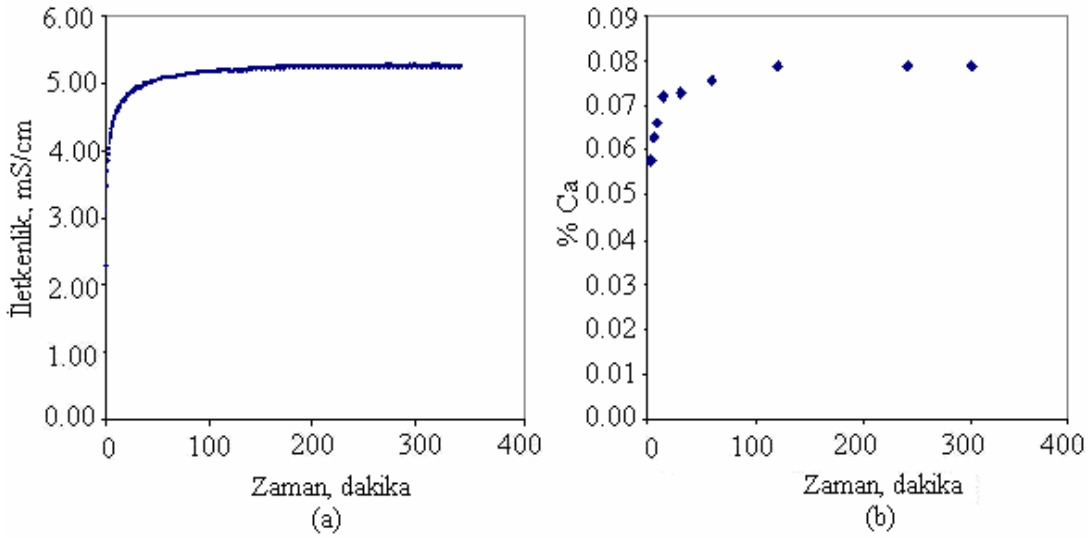


Şekil 4.19: 50°C'de %10.0'luk H_3BO_3 Çözeltisi İçerisine Saf Kalsit Eklenerek Gerçekleştirilen Deney Sonucu Elde Edilen Katı Fazın ve Saf Kalsitin XRD Spektrumlarının Karşılaştırması

4.1.4 Saf Minerallerin 90°C'de %7.0'lik H_3BO_3 Çözeltisi İçerisindeki Çözünürlük Davranışları

Saf minerallerin 1 kg H_3BO_3 çözeltisindeki çözünürlük davranışları, ortam iletkenlik değerlerinde zamana bağlı olarak meydana getirdikleri değişim ve alınan numunelerde yapılan Ca analizleri ile takip edilmiş ve önceki kısımlarda elde edilen sonuçların kontrolü yapılmıştır. Daha önceki deneylerde elde edilen deneyimlere göre, çözeltideki H_3BO_3 konsantrasyonunun düşmesi çözeltiye geçecek kalsiyum konsantrasyonunu düşürecek, ancak sıcaklık goverit ve nobleit çökmesi için uygun olduğundan yeterince yüksek kalsiyum konsantrasyonlarına erişildiğinde çökme görülebilecektir.

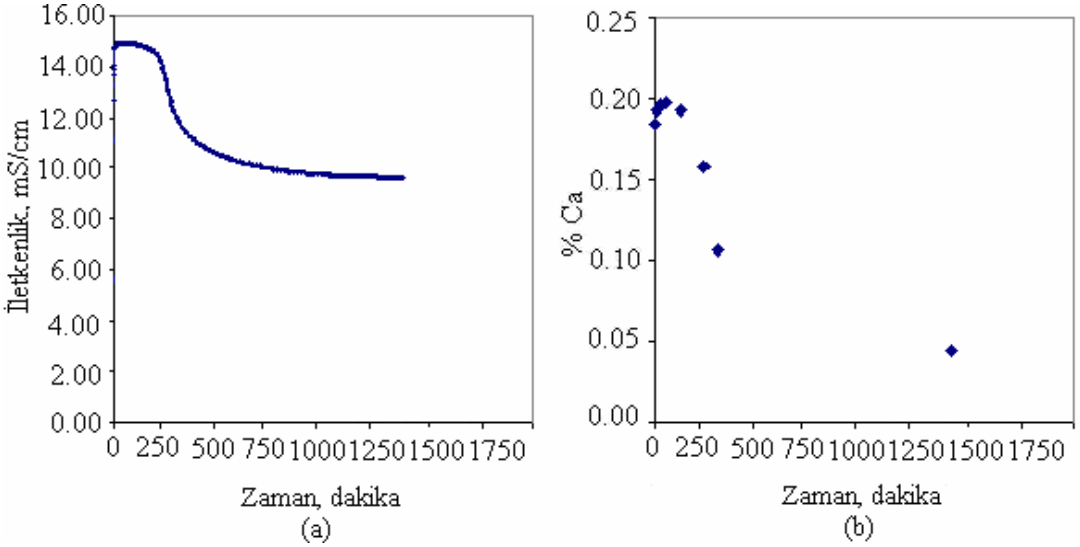
Şekil 4.20, 10 g kolemanit kullanılan deneyde kolemanit mineralinin çözünürlük davranışını göstermektedir. Şekil 4.20'den de görülebileceği gibi, beş saatlik sürede çözeltideki kalsiyum konsantrasyonu yaklaşık %0.08 seviyesine ulaşmıştır. Bu kalsiyum konsantrasyonu, %7.0'lik H_3BO_3 çözeltisinde goverit veya nobleitin çözünürlük çarpımına erişmek için yeterli değildir ve dolayısıyla herhangi bir çökme olmamıştır. Beş saat sürdürülen deney sonucunda elde edilen katı fazın XRD spektrumu, yapının kolemanit olduğunu ve kolemanitin herhangi bir yapısal değişime uğramadığını göstermiştir.



Şekil 4.20: 90°C'de %7.0'lik H_3BO_3 Çözeltisi İçerisinde Saf Kolemanitin Çözünme Davranışı (a) İletkenlik Değerindeki Değişim, (b) Ca Konsantrasyonundaki Değişim

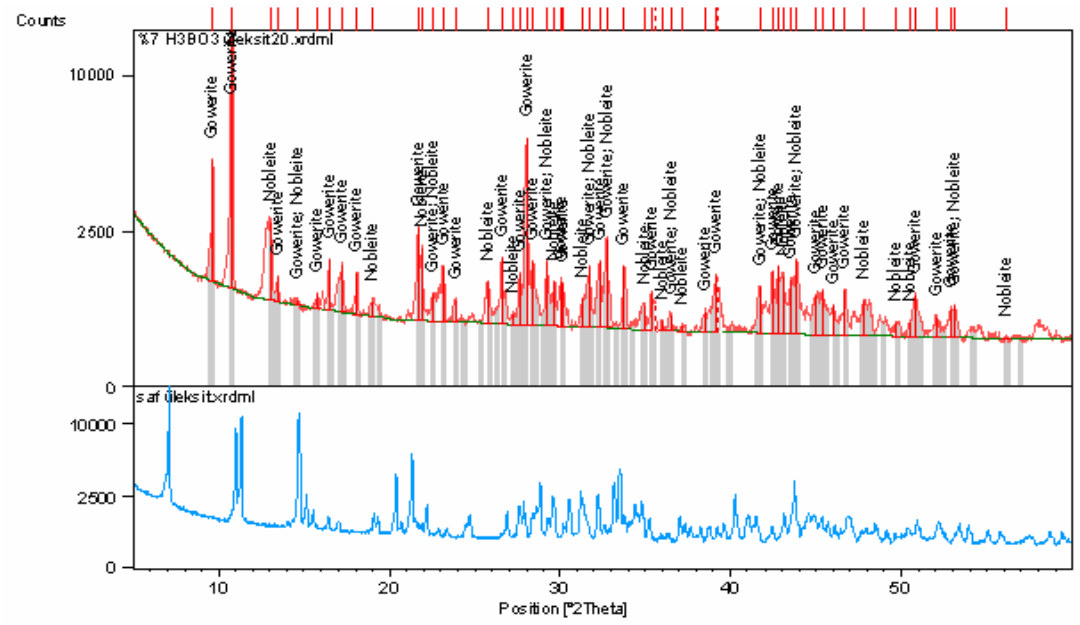
Şekil 4.21'de 20 g üleksit mineralinin kullanıldığı durumda elde edilen çözünürlük davranışı verilmiştir. Bu koşullarda, çözeltideki kalsiyum konsantrasyonu %0.20

değerini aşmış ve çökme başlamıştır. Deney sonucu elde edilen katı fazın kimyasal analizi yapılmış olup, katı fazın %58.391 B_2O_3 ve %11.518 Ca içerdiği belirlenmiştir. Bu değerler goveritin bileşimine oldukça yakındır.



Şekil 4.21: 90°C'de %7.0'lik H_3BO_3 Çözeltisi İçerisinde Saf Üleksitin Çözünme Davranışı (a) İletkenlik Değerindeki Değişim, (b) Ca Konsantrasyonundaki Değişim

Şekil 4.22'de 90°C'de %7.0'lik H_3BO_3 çözeltisi içerisine saf üleksit eklenerek gerçekleştirilen deney sonucu elde edilen katı fazın ve saf üleksitin XRD spektrumlarının karşılaştırılması görülmektedir.

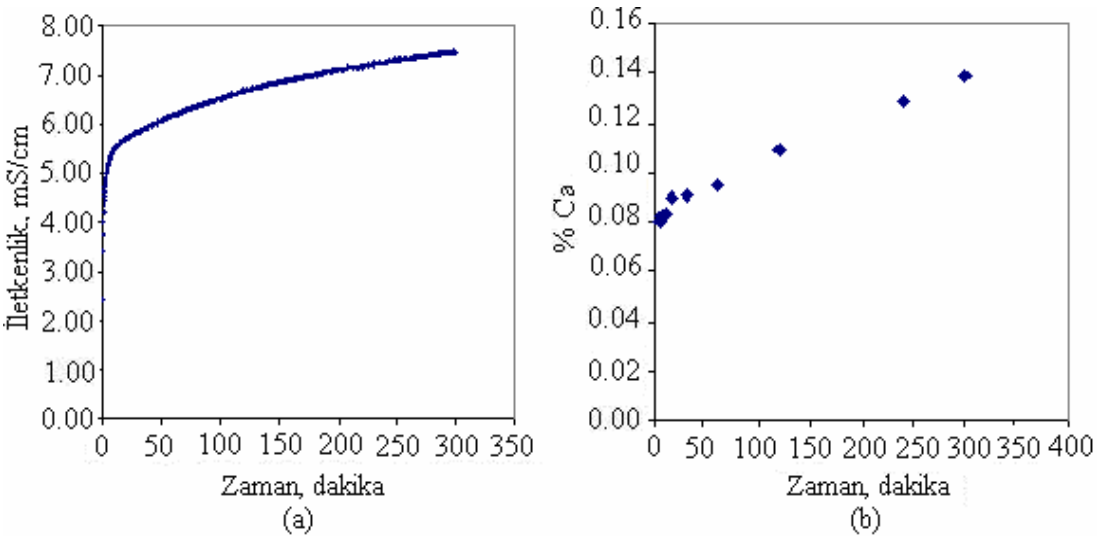


Şekil 4.22: 90°C'de %7.0'lik H_3BO_3 Çözeltisi İçerisine Saf Üleksit Eklenerek Gerçekleştirilen Deney Sonucu Elde Edilen Katı Fazın ve Saf Üleksitin XRD Spektrumlarının Karşılaştırması

Şekil 4.22'den de anlaşılacağı üzere, deney sonrası elde edilen katı faza ve saf üleksite ait XRD spektrumları birbirinden oldukça farklıdır. Bu durum, çözeltiye eklenen saf mineralin deney süresince çözünmeye ve sonra farklı bir bileşime sahip borat yapısında bileşik veya bileşikler şeklinde çökmeye başladığı sonucunu doğrulamaktadır. Çöken maddenin yüksek oranda goverit ve daha az miktarda nobleit olduğu görülmektedir. Deney, 10 g üleksit minerali kullanılarak da gerçekleştirilmiş ve çöken maddenin sadece nobleitten oluştuğu tespit edilmiştir. Farklı miktarlarda saf üleksit kullanılarak yürütülen bu iki deney sonucunda, çözeltinin öncelikle nobleit, kullanılan mineral miktarı arttıkça goverit bakımından da doygun hale geldiği ve bu minerallerin çöktüğü belirlenmiştir.

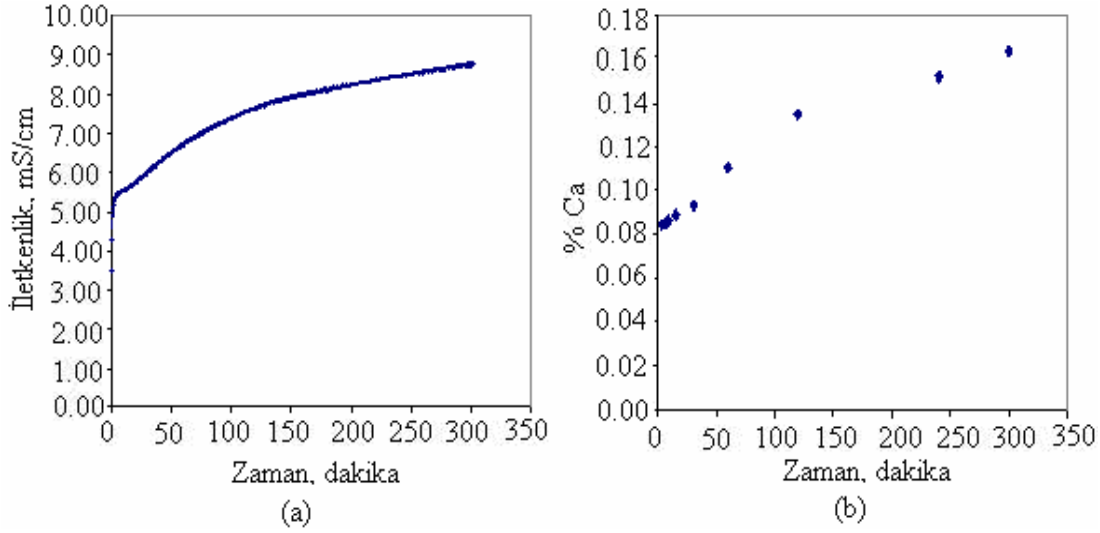
Şekil 4.23, 25 g dolomit mineralinin kullanıldığı deneyde dolomitin çözünürlük davranışını göstermektedir. Beş saatlik sürede herhangi bir çökmenin olmadığı bu durumda, erişilen Ca konsantrasyonu yaklaşık %0.14 olup, kolemanit minerali kullanılarak yürütülen deneyde elde edilen değerden yüksektir. Ancak bu kalsiyum konsantrasyonu da %7.0'lik H_3BO_3 çözeltisinde goverit veya nobleit çökmesi için yeterli değildir.

Şekil 4.23'den de görüleceği gibi, saf dolomitin 90°C'de %7'lik H_3BO_3 çözeltisi içerisindeki çözünmesi beş saatlik süre sonrasında da devam etmektedir. Beş saat sürdürülen deney sonucunda elde edilen katı fazın XRD spektrumu, yapının dolomit olduğunu ve dolomitin herhangi bir yapısal değişime uğramadığını göstermiştir.



Şekil 4.23: 90°C'de %7.0'lik H_3BO_3 Çözeltisi İçerisinde Saf Dolomitin Çözünme Davranışı (a) İletkenlik Değerindeki Değişim, (b) Ca Konsantrasyonundaki Değişim

Şekil 4.24, 20 g kalsit minerali kullanılarak gerçekleştirilen deneyde kalsitin çözünürlük davranışını göstermektedir. Beş saatlik sürede herhangi bir çökmenin olmadığı bu durumda, erişilen kalsiyum konsantrasyonu yaklaşık %0.16 olup bu değer 25 g dolomit kullanılarak elde edilen değere çok yakındır.



Şekil 4.24: 90°C'de %7.0'lik H_3BO_3 Çözeltisi İçerisinde Saf Kalsitin Çözünme Davranışı (a) İletkenlik Değerindeki Değişim, (b) Ca Konsantrasyonundaki Değişim

Beş saat sürdürülen deney sonucunda elde edilen katı fazın XRD spektrumu, yapının kalsit olduğunu ve kalsitin herhangi bir yapısal değişime uğramadığını göstermiştir.

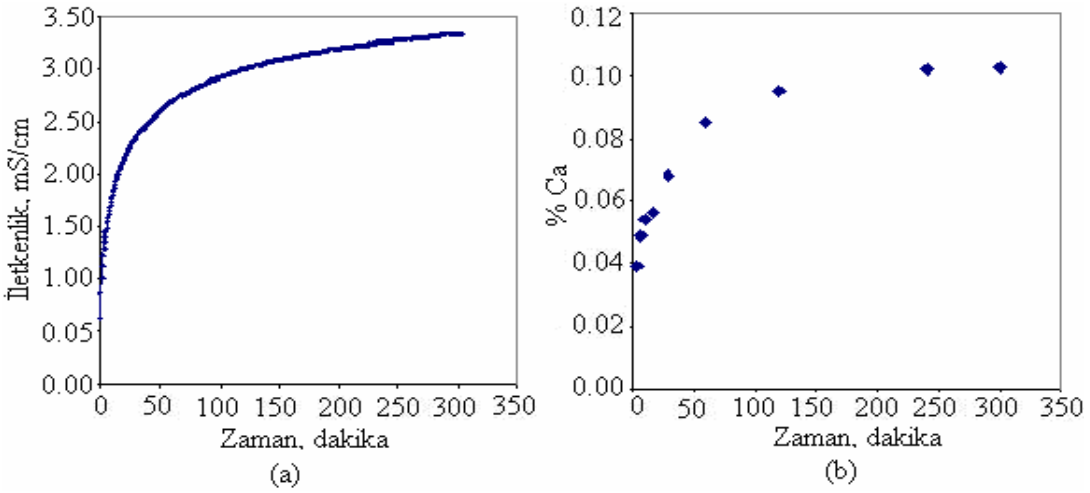
Saf kalsitin verilen koşullardaki çözünmesi beş saatlik süre sonrasında da devam etmektedir. Bu çözünme davranışı, hem dolomit hem de kalsitin 90°C'de %7.0'lik H_3BO_3 çözeltisi ile çok uzun süre temas ettirildiğinde çökme davranışı gösterebileceğine işaret etmektedir.

4.1.5 Saf Minerallerin 40°C'de %7.0'lik H_3BO_3 Çözeltisi İçerisindeki Çözünürlük Davranışları

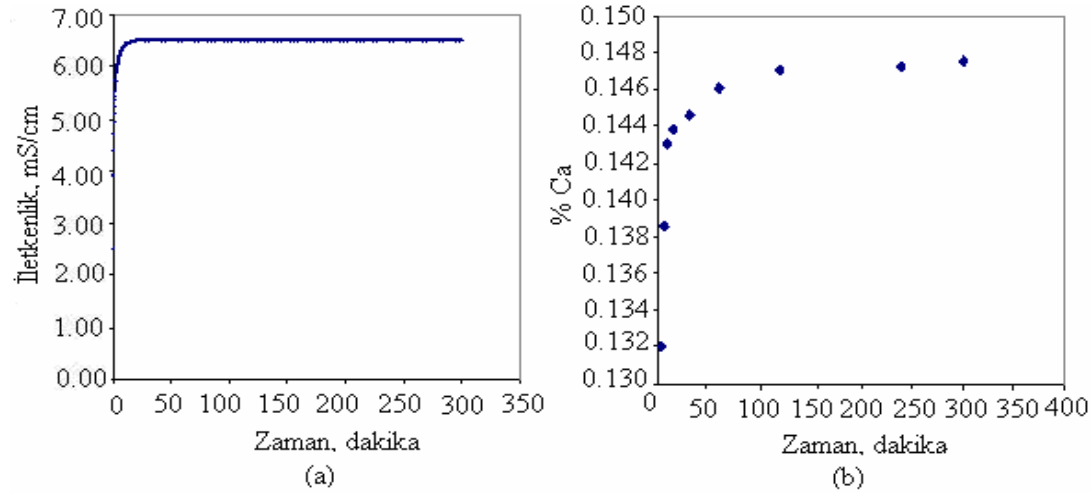
Saf minerallerin 1 kg H_3BO_3 çözeltisi içerisindeki çözünürlük davranışları, önceki deneylere benzer olarak, reaktör içi iletkenlik değerlerinin ve çözeltiye geçen kalsiyum konsantrasyonlarının zamana bağlı değişimi belirlenerek izlenmiştir. Deney sonuçları Şekil 4.25–Şekil 4.28 arasında verilmiştir.

Gerçekleştirilen bu deneylerde sıcaklık düşük olduğu için goverit ve nobleit çökmesi beklenmemektedir. Bu deney serisi, %7.0'lik H_3BO_3 çözeltisi içerisinde, çözünürlük üzerine sıcaklığın etkisinin belirlenmesi için kullanılmıştır.

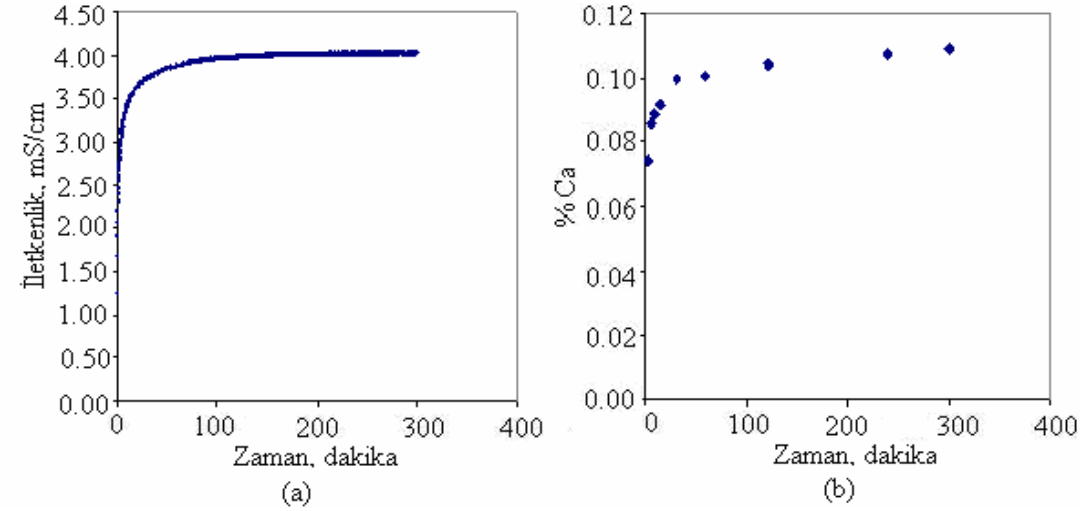
Deneylerde 10 g kolemanit, 15 g üleksit, 20 g dolomit ve 15 g kalsit mineralleri kullanılmıştır. Şekil 4.25-Şekil 4.28'den de görüleceği gibi, hiçbir mineral çökme davranışı göstermemiştir. Beş saatlik süre sonunda, üleksit mineralinin kullanıldığı durumda %0.147 Ca eşdeğeri doygunluk değerine erişilirken diğer mineraller çözünmeye devam etmektedir. Kolemanit ve dolomit mineralleri benzer çözünme davranışı göstermiş, artmaya devam eden kalsiyum konsantrasyonları beş saat sonunda %0.10 seviyesine erişmiştir. Kalsit minerali ise diğer minerallerden biraz daha farklı çözünme davranışı sergilemiş, hızlı bir çözünmeden sonra durağan bir etabı normal çözünme davranışı izlemiştir. Başlangıçtaki hızlı çözünme, borik asitin kalsiti kompleksleyerek çözmesi olarak yorumlanmıştır.



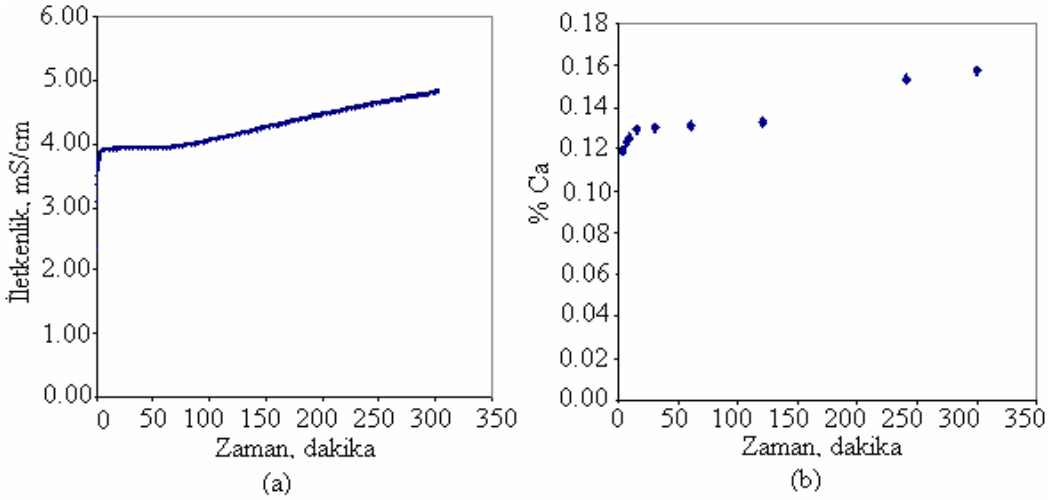
Şekil 4.25: 40°C'de %7.0'lik H_3BO_3 Çözeltisi İçerisinde Saf Kolemanitin Çözünme Davranışı (a) İletkenlik Değerindeki Değişim, (b) Ca Konsantrasyonundaki Değişim



Şekil 4.26: 40°C'de %7.0'lik H_3BO_3 Çözeltisi İçerisinde Saf Üleksitin Çözünme Davranışı (a) İletkenlik Değerindeki Değişim, (b) Ca Konsantrasyonundaki Değişim

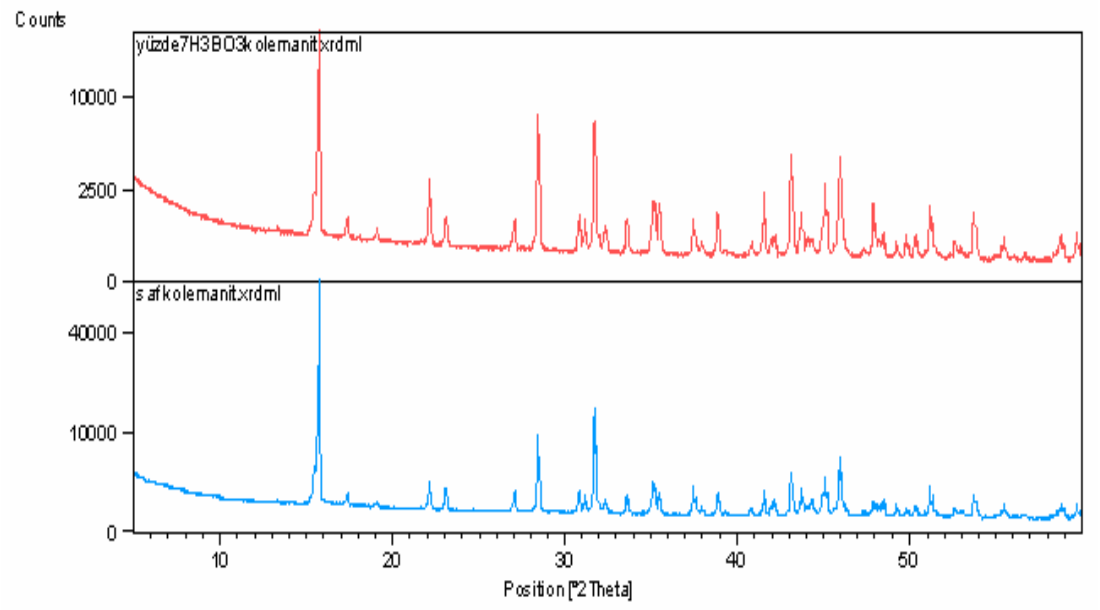


Şekil 4.27: 40°C'de %7.0'lik H_3BO_3 Çözeltisi İçerisinde Saf Dolomitin Çözünme Davranışı (a) İletkenlik Değerindeki Değişim, (b) Ca Konsantrasyonundaki Değişim



Şekil 4.28: 40°C'de %7.0'lik H_3BO_3 Çözeltisi İçerisinde Saf Kalsitin Çözünme Davranışı (a) İletkenlik Değerindeki Değişim, (b) Ca Konsantrasyonundaki Değişim

Çözünme sırasında minerallerin kristal yapılarında herhangi bir değişim olup olmadığı deneyler sonucu elde edilen katı fazların ve saf minerallerin XRD spektrumlarının karşılaştırılması ile belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, kolemanit, dolomit ve kalsit mineralleri çözünme sırasında yapısal değişime uğramamıştır. Üleksit mineralinin kullanıldığı deneyde ise ortama eklenen üleksitin tamamen çözünmesi nedeniyle XRD analizi yapılamamıştır. Şekil 4.29'da saf kolemanit ile gerçekleştirilen deney sonrası elde edilen katı faza ve saf kolemanite ait XRD spektumlarının karşılaştırması örnek olarak verilmiştir.



Şekil 4.29: 40°C'de %7.0'lik H_3BO_3 Çözeltisi İçerisine Saf Kolemanit Eklenerek Gerçekleştirilen Deney Sonucu Elde Edilen Katı Fazın ve Saf Kolemanitin XRD Spektrumlarının Karşılaştırması

4.2 Minerallerin Çözünürlük Davranışlarının Modellenmesi

Bu çalışmada uygulandığı gibi, kapalı izotermal sistemde ortama eklenen minerallerin çözünme kinetiği aşağıdaki eşitlikle verilir:

$$R_D = -\frac{1}{A}.\frac{dm}{dt} = k_D.\Delta C \qquad \textbf{(4.1)}$$

V hacimli kapalı bir sistemde çözünme nedeni ile konsantrasyonun dC kadar artması, minerallerin kütlesinde dm kadar azalmaya neden olacaktır. Bu durumda aşağıdaki bağıntı geçerli olacaktır:

$$(-)\ dm = V.(dC) \qquad \textbf{(4.2)}$$

Ortamda çözünen kısma göre çok fazla miktarda katı madde varsa çözünen maddenin yüzey alanında önemli bir değişiklik olmayacaktır. Çözünme yüzeyindeki (A) değişim ihmal edilebilecek seviyede ise Eşitlik 4.1 ve Eşitlik 4.2'den aşağıdaki ifade elde edilir:

$$Ln\frac{C^*}{C^* - C} = k_D.\frac{A}{V}.t \qquad \textbf{(4.3)}$$

Eşitlik 4.3'e göre doygunluk konsantrasyonu (C*) bilindiğinde Ln [C*/(C*-C)] – t grafiği orijinden geçen bir doğru verir. C* değeri bilinmediğinde, deneysel verilere

uyan en yüksek korelasyon katsayılı doğruyu verecek şekilde deneme yanılma yöntemi ile bulunur. Eren [25] tarafından gerçekleştirilen, değişik minerallerin boraks çözeltilerindeki çözünürlük davranışlarının incelendiği çalışmada belirlendiği gibi, konsantrasyon artışına çözünme yanında kompleksleme de neden olursa, çok hızlı olan komplekslenmeyi ifade eden komplekslenme konsantrasyonu (C_0) aşağıdaki eşitliğe göre göz önüne alınır:

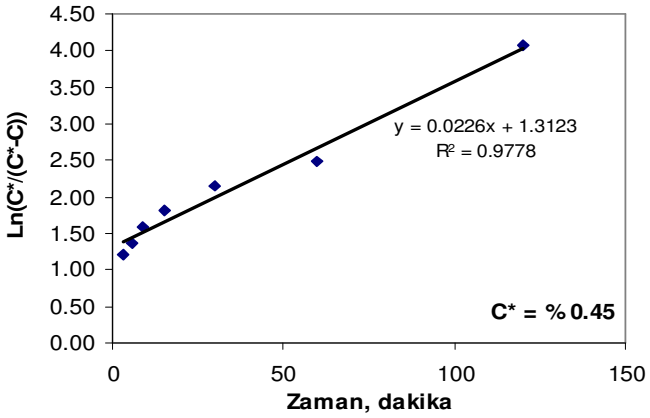
$$Ln\frac{C^*}{C^*-C} = k_D.\frac{A}{V}.t + Ln\frac{C*}{C*-C_0} \qquad \textbf{(4.4)}$$

Deneyler sırasında numune alımları nedeni ile toplam partikül yüzey alanı (A) ve süspansiyon hacmi (V) değişmesine rağmen A/V oranı sabit kalır. Numunelerin homojen süspansiyondan alınması Eşitlik 4.3 ve Eşitlik 4.4'ün her zaman geçerli olmasını sağlar. Eşitlik 4.4 yeniden düzenlendiğinde Eşitlik 4.5 elde edilir.

$$Ln\frac{C^*}{C^*-C} = k'.t + Ln\frac{C*}{C*-C_0} \qquad \textbf{(4.5)}$$

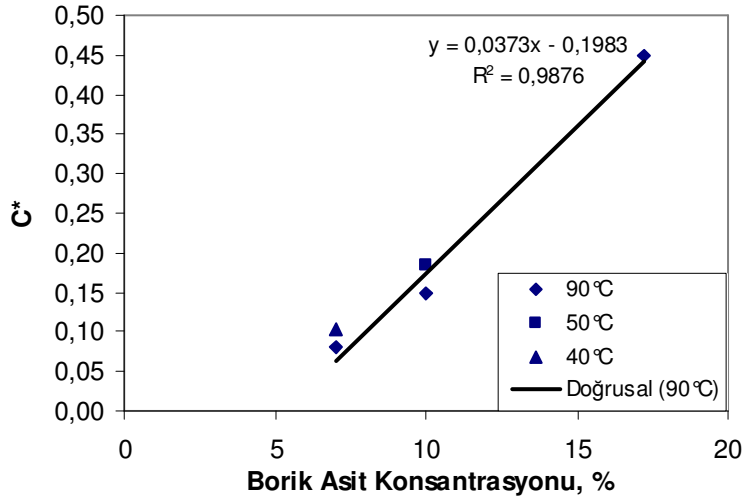
Eşitlik 4.5'e göre C* ve C_0 değerlerinin belirlenmesi, kolemanit mineralinin %17.2'lik borik asit çözeltisinde çözünmesi sırasında elde edilen kalsiyum konsantrasyonları kullanılarak Şekil 4.30'da örneklenmiştir.

Çözünmenin başlangıcındaki konsantrasyon değişiminin çok hızlı olması ve başlangıçtaki değerlerin çözünme doğrusundan sapması komplekslenmeyi göstermektedir. Şekil 4.1-b'ye göre C* değeri %0.45 olarak belirlenmiştir. Bu değer kullanılarak çizilen çözünme doğrusunun ordinatı kestiği noktadan C_0 değeri %0.3289 olarak bulunmuştur.

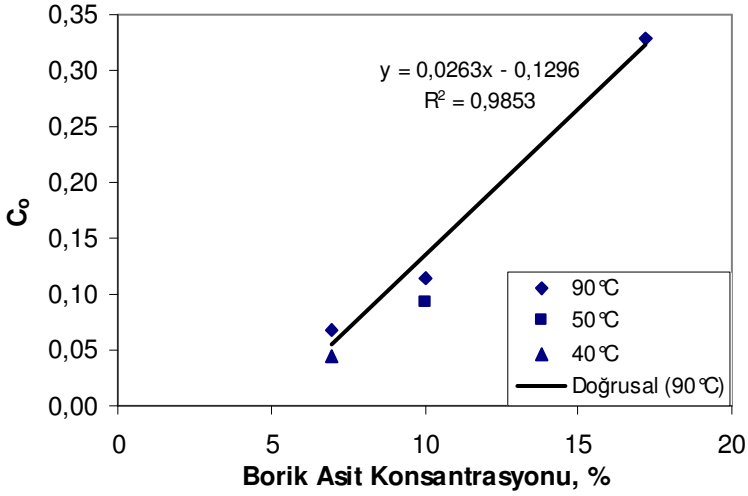


Şekil 4.30: Saf Kolemanitin %17.2'lik Borik Asit Çözeltilerindeki Çözünürlük Grafiği

Deneylerde kullanılan kolemanitin, Eşitlik 4.5 kullanılarak değişik sıcaklık ve borik asit konsantrasyonları için belirlenen doygunluk ve komplekslenme konsantrasyonları, Şekil 4.31 ve Şekil 4.32'de sırası ile verilmiştir. Her iki şekilden de görüleceği gibi, hem doygunluk hem de komplekslenme konsantrasyonları üzerine sıcaklığın etkisi düşük seviyede olurken, borik asit konsantrasyonunun değişimi ile C* ve C_0 değerlerinde önemli ölçüde değişim meydana gelmiştir. Bu sonuç, Eren [25] tarafından değişik minerallerin boraks çözeltilerindeki çözünürlük davranışlarının incelendiği çalışmada bulunan sonuca benzemektedir.



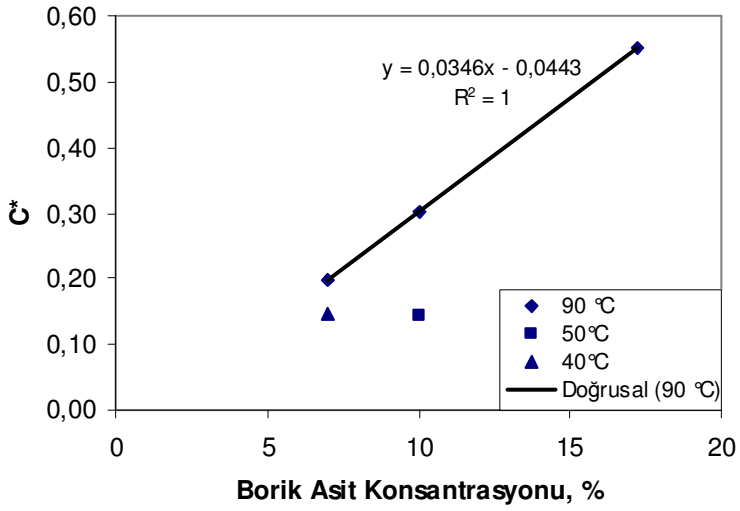
Şekil 4.31: Saf Kolemanitin Borik Asit Çözeltilerinde Çözünmesi Sırasında Çözeltiye Geçen %Ca Değerleri Kullanılarak Belirlenen Doygunluk Konsantrasyonları (C*)



Şekil 4.32: Saf Kolemanitin Borik Asit Çözeltilerinde Çözünmesi Sırasında Çözeltiye Geçen %Ca Değerleri Kullanılarak Hesaplanan Komplekslenme Konsantrasyonları (C_0)

Borik asit üretim prosesinde, kolemanit fazlalığı ortam pH'ını ayarlamak için kullanılmaktadır. Yüksek borik asit konsantrasyonlarında çözünen kolemanitin, kristalizasyon sırasında çözelti konsantrasyonunun düşmesi ile çökerek ürünü kirletmemesi için; çözündürülecek kolemanit fazlalığı, kullanılacak kristalizasyon sıcaklığındaki doygun borik asit konsantrasyonu göz önüne alınarak Şekil 4.31'de verilen doygunluk değerlerini aşmamalıdır. Örneğin, borik asit kristalizasyonu 35°C'de yapılacaksa, bu sıcaklıktaki doygun borik asit çözelti konsantrasyonu %7.2 olarak alınırsa kolemanitin doygunluk değeri yaklaşık %0.1 Ca (veya %0.51 kolemanit) olarak belirlenir. Belirlenen bu değer, ürün kirliliğine neden olmadan, pH ayarı için derişik borik asit çözeltisinde çözündürülebilecek maksimum kolemanit konsantrasyonudur.

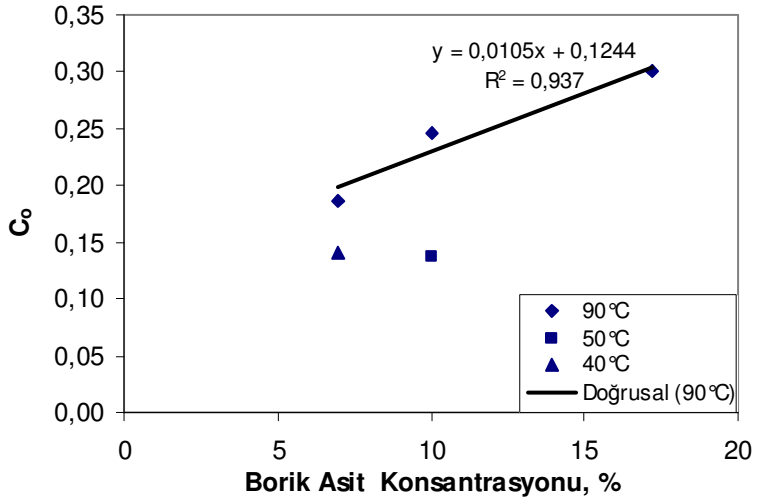
Deneylerde kullanılan üleksitin, değişik sıcaklık ve borik asit konsantrasyonları için Eşitlik 4.5 kullanılarak belirlenen doygunluk ve komplekslenme konsantrasyonları, Şekil 4.33 ve Şekil 4.34'de verilmiştir. Şekil 4.33 ve Şekil 4.34'den de görüleceği gibi, kolemanit mineralinin kullanıldığı deneylerden elde edilen sonuçlara benzer olarak, C* ve C_0 konsantrasyonları borik asit konsantrasyonu ile önemli ölçüde değişmektedir. Ancak bu durumda, kolemanitten farklı olarak, bu konsantrasyonlar üzerine sıcaklığın da etkisi vardır.



Şekil 4.33: Saf Üleksitin Borik Asit Çözeltilerinde Çözünmesi Sırasında Çözeltiye Geçen %Ca Değerleri Kullanılarak Belirlenen Doygunluk Konsantrasyonları (C*)

Üleksitin borik asit üretim prosesindeki etkisi, çözelti pH'ının kolemanit cevheri ile ayarlanması sırasındadır. Kolemanit cevheri hemen her zaman üleksit minerali

içerdiği için, bu mineral yüksek komplekslenme hızı ile borik asit çözeltisinde çözünecek ve Şekil 4.2'de gösterildiği gibi nobleit çökmesi ile bor kayıplarına neden olacaktır. Nobleit çökmesi çok hızlı olup, borik asit üretim prosesinde uygulanan reaksiyon süresi içinde erişilen kalsiyum konsantrasyonu, 40°C'de %7.0'lik H_3BO_3 çözeltisindeki doygunluk konsantrasyonu seviyesindedir. Bu sonuç, kolemanit cevherindeki üleksitin kristalizasyon sırasında ürünü kirletmeyeceğini göstermektedir.

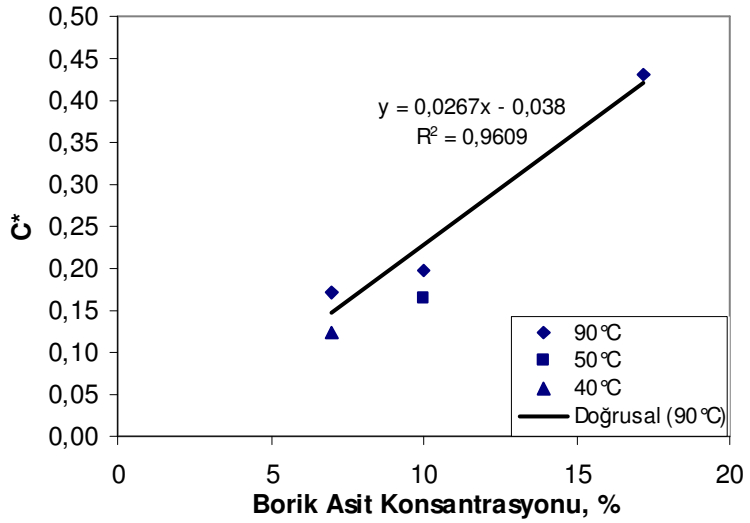


Şekil 4.34: Saf Üleksitin Borik Asit Çözeltilerinde Çözünmesi Sırasında Çözeltiye Geçen %Ca Değerleri Kullanılarak Hesaplanan Komplekslenme Konsantrasyonları (C_0)

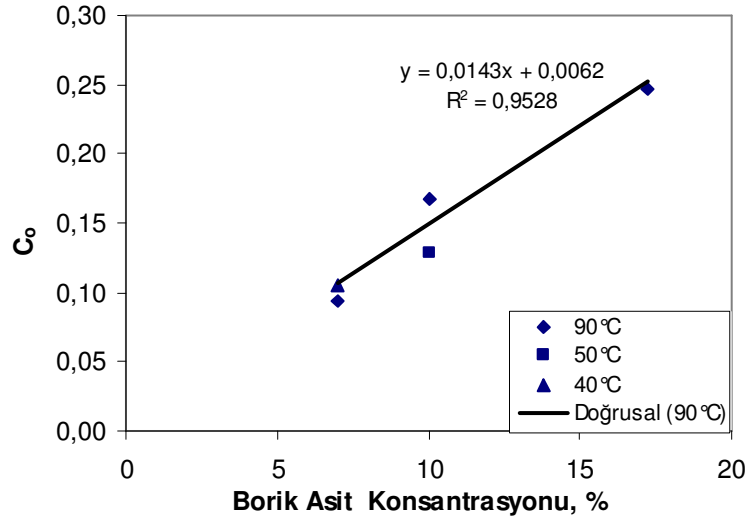
Deneylerde kullanılan dolomitin, değişik sıcaklık ve borik asit konsantrasyonları için Eşitlik 4.5 kullanılarak belirlenen doygunluk ve komplekslenme konsantrasyonları, Şekil 4.35 ve Şekil 4.36'da verilmiştir. Bu değerlendirmede, deneyler sırasında çözeltiye geçen kalsiyum ve magnezyum konsantrasyonlarının toplamı kullanılmıştır. Kolemanit minerali için elde edilen sonuçlara benzer olarak, hem doygunluk hem de komplekslenme konsantrasyonları, sıcaklıkla nispeten az değişirken, borik asit konsantrasyonu ile önemli ölçüde değişmektedir.

Kolemanit cevherinin dolomit içermesi durumunda, borik asit üretim prosesinde bor kaybı üzerine etkisinin ne şekilde olacağı, Şekil 4.3 incelenerek belirlenebilir. Şekil 4.3'e göre nobleit+goverit çökmesi yaklaşık beş saat sonra başlamaktadır. Bu süre, reaksiyon aşamasından çıkan çözeltinin kristalizöre beslenmesine kadar geçen süreden fazladır ve bu aşamalarda çökme ile bor kaybı olmaz. Ancak Şekil 4.35'den

görüleceği gibi, dolomitin doygunluk konsantrasyonu kristalizasyon sırasında düştüğü için ürünün dolomitçe kirlenme riski vardır.



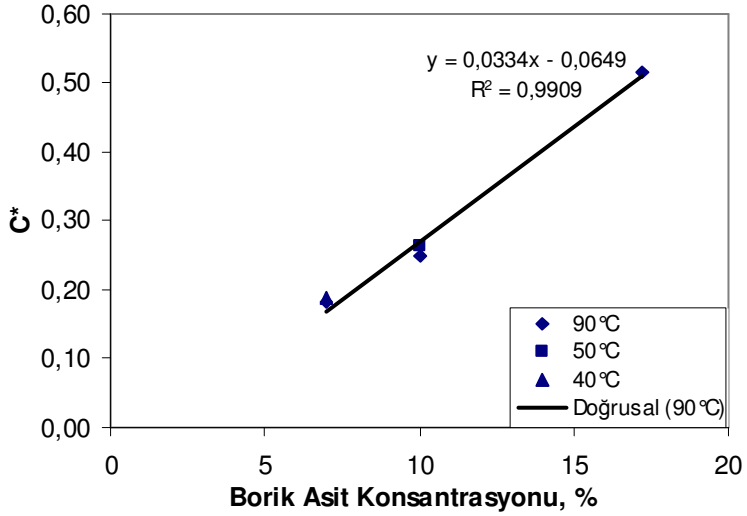
Şekil 4.35: Saf Dolomitin Borik Asit Çözeltilerinde Çözünmesi Sırasında Çözeltiye Geçen %Ca+Mg Değerleri Kullanılarak Belirlenen Doygunluk Konsantrasyonları (C*)



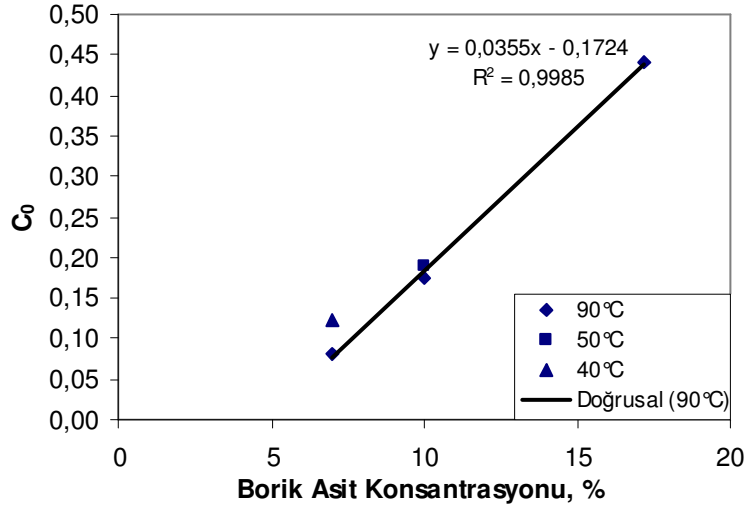
Şekil 4.36: Saf Dolomitin Borik Asit Çözeltilerinde Çözünmesi Sırasında Çözeltiye Geçen %Ca+Mg Değerleri Kullanılarak Hesaplanan Komplekslenme Konsantrasyonları (C_0)

Deneylerde kullanılan kalsitin, değişik sıcaklık ve borik asit konsantrasyonları için Eşitlik 4.5 kullanılarak belirlenen doygunluk ve komplekslenme konsantrasyonları, Şekil 4.35 ve Şekil 4.36'da verilmiştir. Diğer minerallerde olduğu gibi, doygunluk ve komplekslenme konsantrasyonları, borik asit konsantrasyonunun fonksiyonu olup, bu konsantrasyonlar üzerine sıcaklığın etkisi ihmal edilebilir seviyededir.

Kalsitin borik asit üretim prosesindeki etkisi, üleksit mineraline çok benzer olarak, çözelti pH'ının kolemanit cevheri ile ayarlanması sırasındadır. Kolemanit cevheri kalsit mineralini içerdiği durumda, kalsit yüksek komplekslenme hızı ile borik asit çözeltisinde çözünecek ve Şekil 4.4'de gösterildiği gibi goverit çökmesi ile bor kayıplarına neden olacaktır. Bu çökme çok hızlı olup, borik asit üretim prosesinde uygulanan reaksiyon süresi içinde erişilen kalsiyum konsantrasyonu, 40°C'de %7.0'lik H_3BO_3 çözeltisindeki doygunluk konsantrasyonu seviyesindedir. Bu sonuç, kolemanit cevherindeki kalsitin kristalizasyon sırasında ürünü kirletmeyeceğini göstermektedir.



Şekil 4.37: Saf Kalsitin Borik Asit Çözeltilerinde Çözünmesi Sırasında Çözeltiye Geçen %Ca Değerleri Kullanılarak Belirlenen Doygunluk Konsantrasyonları (C*)



Şekil 4.38: Saf Kalsitin Borik Asit Çözeltilerinde Çözünmesi Sırasında Çözeltiye Geçen %Ca Değerleri Kullanılarak Hesaplanan Komplekslenme Konsantrasyonları (C_0)

5. VARGILAR VE DEĞERLENDİRME

Bu çalışmada, borik asit üretim prosesinde kullanılan kolemanitin ve cevherde bulunması muhtemel üleksit, dolomit ve kalsit minerallerinin değişik sıcaklık ve konsantrasyonlardaki borik asit çözeltilerinde çözünme davranışları incelenmiştir.

1) İncelenen mineraller, başlangıçta çok hızlı sonra daha düşük hızlarla çözünmektedir. Bu davranış, başlangıçta komplekslenme sonra normal çözünme olarak yorumlanmıştır. Minerallerin çözünürlük davranışlarının modellenmesi ile elde edilen sonuçlara göre, doygunluk ve komplekslenme konsantrasyonları borik asit konsantrasyonunun fonksiyonu olup, bu konsantrasyonlar üzerine sıcaklığın etkisi üleksit minerali haricinde tüm mineraller için düşük seviyededir.

2) Borik asit üretim prosesindeki derişik çözelti yapısını oluşturan 90^oC'de %17.2'lik H_3BO_3 çözeltisi kullanılarak yürütülen deneylerde, çözeltide oluşan maksimum kalsiyum veya dolomit için kalsiyum+magnezyum konsantrasyonunun tüm mineraller için %0.40-0.50 seviyesinde olduğu belirlenmiştir.

3) Belirli bir kalsiyum konsantrasyonuna erişildikten sonra çöken faz nobleit ($CaB_6O_{10}.4H_2O$) ve goverittir ($CaB_6O_{10}.5H_2O$). Ortamda yeterince mineralin olduğu durumda baskın faz goverit olmakta ve nobleit kaybolabilmektedir. Ancak bu eğilim, 90^oC'de %17.2'lik H_3BO_3 çözeltisine değişik miktarlarda üleksit eklenerek gerçekleştirilen deneylerde görülmemiş ve sadece nobleitin çöktüğü belirlenmiştir.

4) 90^oC'de %17.2'lik H_3BO_3 çözeltilerine eklenen kolemanitin çözünmeden kalan kısmının goverit ve nobleite dönüştüğü, deneyler sonrası elde edilen katı fazların XRD analizleri ile belirlenmiştir. Borik asit konsantrasyonunun düşmesi ile bu dönüşüm ortadan kalkmıştır. Bu tip bir dönüşüme, dolomit ve kalsit mineralleri kullanılarak yürütülen deneylerde rastlanmamıştır.

5) Borik asit çözeltilerine eklenen üleksit minerali, çok hızlı bir şekilde tamamen çözünmekte ve böylece çözeltide aşırı doygunluğa erişen boratlar, hızlı bir çökme eğilimi göstermektedir. Bu mineralin çözünme esnasında yapısal değişikliğe uğrayıp uğramadığı ise belirlenememiştir.

6) Kullanılan tüm mineraller için, deneyler sonucu elde edilen katı fazların bazen nobleit, bazen goverit, bazen de her iki minerali içermesi goverit-nobleit dönüşüm sıcaklığının 90^{o}C'ye çok yakın olması veya bu fazlardan birinin metastabil olarak çökmesi ile açıklanmıştır.

7) Nobleit ve goveritin çökebilmesi için sıcaklığın yüksek olma zorunluluğu vardır. Bu mineraller sadece 90^{o}C'deki borik asit çözeltileri kullanıldığı durumlarda ortaya çıkmaktadır.

8) 90^{o}C'de %17.2'lik H_3BO_3 çözeltisi içerisinde dolomitin çözünme davranışı diğer minerallerden farklı olarak önce çözünme, sonra çökme ve daha sonra yeniden çözünme şeklinde yürümüştür. Katı fazda kristalin yapılı magnezyum bileşiğine rastlanmamasına rağmen, çözeltide önce yükselen sonra azalmaya başlayan magnezyum konsantrasyonu, amorf yapılı bir magnezyum borat çökmesi olarak yorumlanmıştır.

9) İncelenen minerallerin borik asit üretim prosesinde yaratacağı sorunlar, çözünme ve çökme davranışları göz önüne alınarak öngörülmüştür. Bu minerallerin borik asit üretim prosesindeki etkisi, çözelti pH'ının kolemanit cevheri ile ayarlanması sırasında oluşmaktadır. Kolemanit ve dolomit mineralleri, reaksiyon için uygulanan sürelerde çökmediklerinden, bor kaybına neden olmazlarken; kristalizasyon sırasında çökerek ürünü kirletme riski taşırlar. Buna karşılık üleksit ve kalsit mineralleri, çok hızlı çökme eğilimleri nedeni ile bor kaybı riskini oluştururlar; ancak kristalizasyon sırasında ürünü kirletme riski taşımazlar.

KAYNAKLAR

[1] **Roskill Information Services,** 2006. The Economics of Boron, 11th Edition, Rossil Infromations Services Ltd., London.

[2] **Eti-Maden İşletmeleri A.Ş.**, 2006. Faaliyet Raporu, Ankara.

[3] **T.C. Başbakanlık Devlet Planlama Teşkilatı Müsteşarlığı,** 1995. Yayın No: DPT: 2414-ÖİK:474, *Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu Kimya Sanayi Hammaddeleri Grubu Raporu, Bor Mineralleri-Trona-Sodyum Sülfat-Stronsiyum Mineralleri-Tuz.*

[4] **Garret, D.E.,** 1998. Borates, Academic Press Ltd., New York.

[5] **Bilal, C.,** 2003. Kolemanitin Sülfürik Asit ile Reaksiyon Kinetiğinin İncelenmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[6] **Bulutcu, A.N., Gürbüz, H., Özcan, Ö., Yavaşoğlu N., Gür, G. ve Sayan, P.,** 1997. *Borik Asit Tesisi Araştırma ve Danışmanlık Hizmetleri, Proje Raporu*, İ.T.Ü. Kimya-Metalurji Fakültesi, İstanbul.

[7] **Bay, K.,** 2002. Kolemanitten Zayıf Asitlerle Borik Asit Üretimi, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[8] **Bulutcu, A.N.,** 2002. Rafine Bor Ürünlerinin Üretimindeki Teknolojik Sorunlar, *Balıkesir Bor Sempozyumu*, Balıkesir.

[9] **Kemp, H.P.,** 1956. The Chemistry of Borates: Part I. Borax Consolidated Ltd.,London,

[10] **Greenwood, N. N.,** 1973. The Chemistry of Boron, p. 667, Pergamon Press, Oxford.

[11] **Abukumov, V.I., Diarov, M.D., Kardashina, L.F. and Kalachavo, V.G.,** 1988. Affect of Silicic Acid Additions upon Crystallization of Boric Acid and Separation of Boric Acid Crystals from Production Solutions of Sulfuric Acid Decomposition of Alluvial Borate Ores., Inst. Khim. Nefti Prir. Solei, USSR.

[12] **Gdnaski**, **R.,** 1999. Formation Mineral Content Key To Successful Sandstone Acidizing, Halliburton Energy Sevices Inc, *Oil & Gas Journal*, Duncan, Okla.

[13] **Yavaşoğlu, N.,** 1993. Tinkal Mineralinden Boraks Tuzları Üretiminde Safsızlık Davranışları ve Giderilmesi, *Doktora Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[14] **Gürbüz, H., Yavaşoğlu, N., Sayan, P., Bulutcu, A. N.,** 2000. Growth Kinetics of Probertite in Borax Solutions in the Presence of Crystalline Seeds, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **39**, 372-377.

[15] **http://www.maden.org.tr/resimler/ekler/530.pdf**, 05.04.2008.

[16] **Bozan, Z.,** 1996. Üleksitin Okzalik Asit Çözeltisinde Çözünme Kinetiği, *Yüksek Lisans Tezi*, Y.Y.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Van.

[17] **Çelik, H.,** 2007. Uleksit Cevherinin Perklorik Asit Çözeltilerindeki Çözünürleştirme Kinetiği, Kalsinasyonu ve Optimizasyonu, *Yüksek Lisans Tezi*, Y.Y.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Van.

[18] **http://www.bur-canmadencilik.com**, 20.03.2008.

[19] **Bulutcu, A.N., Civelekoğlu, H., Tolun, R.,** 1987. İnorganik Teknolojiler 1, İ.T.Ü. Maden Fakültesi Ofset Atölyesi, İstanbul.

[20] **Nezhad, B.Z.,** 2004. Direct Production of Crystalline Boric Acid through Heterogeneous Reaction of Solid Borax with Propionic Acid: Operation and Simulation, *Korean J. Chem. Eng.*, **21**(5), 956-962.

[21] **Franson, M.A.H.,** 1992. Standart Methods for Examination of Water and Waste Water, (18^{th}), *American Health Association*, Washington.

[22] **Furman, N.H.,** 1962. Standart Methods of Chemical Analysis, 6^{th} Ed., Van Nostran Company Inc., Princeton.

[23] **Braman, R.S.,** 1968. Boron Determination Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis, Vol. 7, pp. 384-423, Interscience Publishers, New York.

[24] **Snell, F.D., Hilton, C.L.,**1968. Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis, Vol. 7, John Wiley&Sons Inc., New York.

[25] **Eren, B.,** 1996. Kalsiyum Bazlı Minerallerin Boraks Çözeltilerindeki Çözünme Mekanizması ve Kinetiği, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

ÖZGEÇMİŞ

Müge Sarı, 1984 yılında Samsun'da doğmuştur. 2002 yılında İstanbul Bakırköy Hasan Polatkan Süper Lisesi'nden mezun olduktan sonra aynı yıl Marmara Üniversitesi (M.Ü.) Kimya Mühendisliği Bölümü'nde yüksek öğrenimine başlamış ve lisans öğrenimini 2006 yılında M.Ü.'inde bölüm birinciliği ile tamamlamıştır. Lisans öğrenimini takiben İstanbul Teknik Üniversitesi (İ.T.Ü.) Kimya Mühendisliği Bölümü'nde yüksek lisans eğitimine başlamış ve 2008 yılında İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Bölümü'nde yüksek lisansını tamamlamıştır.