ÇANKIRI KARATEKİN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DOKTORA TEZİ

PROPİYONİK ASİT ÇÖZELTİLERİNDE KOLEMANİT CEVHERİNİN ÇÖZÜNME KİNETİĞİ VE OPTİMİZASYONU

Mücahit UĞUR

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ÇANKIRI
2022

Her hakkı saklıdır

TEZ ONAYI

Mücahit UĞUR tarafından hazırlanan "**Propiyonik Asit Çözeltilerinde Kolemanit Cevherinin Çözünme Kinetiği ve Optimizasyonu**" adlı doktora tez çalışması 30/06/2022 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği/oy çokluğu ile Çankırı Karatekin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında **Doktora Tezi** olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Prof. Dr. Mehmet Muhtar KOCAKERİM

Eş Danışman : Prof. Dr. Ahmet YARTAŞI

Jüri Üyeleri :

Başkan : Prof. Dr. Mehmet Muhtar KOCAKERİM
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Çankırı Karatekin Üniversitesi

Üye : Prof. Dr. Özkan KÜÇÜK
Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı
Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi

Üye : Doç. Dr. Ömer Faruk DİLMAÇ
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Çankırı Karatekin Üniversitesi

Üye : Doç. Dr. Oğuz AYDEMİR
Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı
Çankırı Karatekin Üniversitesi

Üye : Dr. Ögr. Üyesi İbrahim Hakkı KARAKAŞ
Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı
Bayburt Üniversitesi

Yukarıdaki sonucu onaylarım

Prof. Dr. İbrahim ÇİFTÇİ

Enstitü Müdürü

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Çankırı Karatekin Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğine göre hazırlamış olduğum ‘‘**Propiyonik Asit Çözeltilerinde Kolemanit Cevherinin Çözünme Kinetiği ve Optimizasyonu**” konulu tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı, tezin içerdiği yenilik ve sonuçları başka bir yerden almadığımı, tezde kullandığım eserleri usulüne göre kaynak olarak gösterdiğimi, tezin Çankırı Karatekin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü’nden başka bir bilim kuruluna akademik amaç ve unvan almak amacıyla vermediğimi ve bu çalışmanın Çankırı Karatekin Üniversitesi tarafından kullanılan “Bilimsel İntihal Tespit Programı”yla tarandığını, “intihal içermediğini” beyan ederim. Çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması halinde ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçlara razı olduğumu bildiririm. Çankırı Karatekin Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca gereğinin yapılmasını arz ederim (30/06/2022).

Mücahit UĞUR

Bu çalışma Çankırı Karatekin Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından MF210621D06 numaralı proje ile desteklenmiştir.

ÖZET

Doktora Tezi

PROPİYONİK ASİT ÇÖZELTİLERİNDE KOLEMANİT CEVHERİNİN ÇÖZÜNME KİNETİĞİ VE OPTİMİZASYONU

Mücahit UĞUR

Çankırı Karatekin Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Mehmet Muhtar KOCAKERİM
Eş-Danışman: Prof. Dr. Ahmet YARTAŞI

Kolemanit, ticari olarak önemli bor minerallerinden biridir ve genellikle endüstride borik asit üretiminde kullanılır. Mevcut metotta borik asit, kolemanitin sülfürik asitle reaksiyonundan elde edilmekte ve sülfat iyonları kristalize borik aside safsızlık olarak geçmektedir. Bu çalışmada özellikle sülfürik asit kaynaklı kolemanitin propiyonik asit çözeltilerinde çözünmesinin kinetiği ve optimizasyonu incelenmiştir. Böylece propiyonik asitte çözmenin sülfürik aside bir alternatif olup olamayacağı belirlenmeye çalışılmıştır.

Üç aşamalı bu çalışmanın ilk aşamasında propiyonik asit çözeltilerinde kolemanitin çözünme kinetiği incelenmiştir. Çözünme parametreleri olarak reaksiyon sıcaklığı (T) 293-333 K, katı/sıvı oranı (K/S) 20-80 g/L, propiyonik asit (CH_3CH_2COOH) konsantrasyonu (C) 4,05-8,1 M, karıştırma hızı (KH) 300-500 dev/dk ve partikül boyutu (D) 100-600 μm olarak seçilmiştir. Kolemanitin propiyonik asit çözeltilerinde çözünmesinde sıcaklığın artması çözünme hızını artırıcı, katı/sıvı oranının, asit konsantrasyonunun ve tane boyutunun artması ise çözünme hızını azaltıcı etki yapmıştır. Karıştırma hızının çözünme hızı üzerinde belirgin bir etkisi gözlenmemiştir. Kolemanit cevherinin propiyonik asit çözeltilerinde çözünme ve Ca^{+2} safsızlık kinetiği, homojen ve heterojen reaksiyon modelleri Statistica 10.0 paket programı kullanılarak deney sonuçlarının doğrusal regrasyon ile ilişkilendirilmiştir. Reaksiyon hızları 'sabit boyutlu taneler için kül film difüzyon kontrollü küre' modeline uyum gösterdiği tespit edilmiş ve parametrelerin etkileri dikkate alınarak prosesi temsil eden bir kinetik eşitlikler türetilmiştir. Proseste çözeltiye geçen B_2O_3 ve Ca^{+2} safsızlık kinetiğinin aktivasyon enerjileri (A.E.) sırasıyla 37,54 ve 36,56 ki/mol ve Arrhenius sabitleri (A) $8{,}06*10^5$ ve $2{,}82*10^5$ olarak belirlenmiştir.

$$1 - 3(1-X_{B_2O_3})^{2/3} + 2(1-X_{B_2O_3}) = 8{,}06*10^5\ (KS)^{-1,10}.\ (C)^{-1,40}.(TB)^{-1,350}.\ e^{\frac{-37,54}{R*T}} *t$$

$$1 - 3(1-X_{Ca^{+2}})^{2/3} + 2(1-X_{Ca^{+2}}) = 2{,}82*10^5\ (KS)^{-1,573}.\ (C)^{-0,185}.(TB)^{-0,903}.\ e^{\frac{-36,56}{R*T}} *t$$

İkinci aşamada, kolemanit cevherlerinin propiyonik asit varlığında çözünmesinin optimizasyonu, Topsis tabanlı Taguchi yöntemi ile incelenmiştir. Bu metotla çözelti içerindeki Ca^{+2} ve Mg^{+2} safsızlıklarının en az olduğu ve $\%B_2O_3$ çözünmesini ise en yüksek olduğu optimum reaksiyon koşulları belirlenmiştir. Bu koşullar; asit konsantrasyonu %60, reaksiyon sıcaklığı 90°C, reaksiyon süresi 120 dk ve tane boyutu -90 μm olarak bulundu. Belirlenen optimum şartlarda ve doğrulama deneylerinde %100'e yakın B_2O_3 çözünmesi sağlanmıştır.

Son aşamada ise ikinci aşamada belirlenen optimum çalışma koşullarında 6 deneyden oluşan seri (döngülü) deneyler yapılmıştır. Üretilen borik asit kristallerinin SEM, FTIR ve XRD analizleri yapılarak borik asit (H_3BO_3) olduğu kanıtlanmıştır. Elde edilen borik asitin safsızlık değerleri Eti Maden işletmeleri tarafından üretilen borik asitin safsızlık değerleriyle kıyaslanmış ve safsızlık oranının düşük oranda olduğu belirlenmiştir. Bu şekilde yüksek safsızlığa sahip borik asit üretimi için alternatif bir proses geliştirilmesi hedeflenmiştir.

2022, 194 sayfa

ANAHTAR KELİMELER: Kolemanit, Propiyonik asit, Çözünme kinetiği, Optimizasyon, Hetorojen reaksiyon

ABSTRACT

Ph.D. Thesis

DISSOLUTION KINETICS OF COLEMANITE ORE IN PROPIONIC ACID SOLUTIONS AND OPTIMIZATION

Mücahit UĞUR

Çankırı Karatekin University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemical Engineering

Advisor: Prof. Dr. Mehmet Muhtar KOCAKERİM
Co-Advisor: Prof. Dr. Ahmet YARTAŞI

Colemanite is one of the commercially important boron minerals and is often used in industry for the production of boric acid. In the present method, boric acid is obtained from the reaction of colemanite with sulfuric acid and sulfate ions pass into crystallized boric acid as impurities. In this study, the kinetics and optimization of the dissolution of sulfuric acid-derived colemanite in propionic acid solutions were investigated. Thus, it was tried to determine whether dissolving in propionic acid could be an alternative to sulfuric acid.

In the first phase of this three-stage study, propionic acid The dissolution kinetics of colemanite in solutions were investigated. As dissolution parameters, reaction temperature (T) 293-333 K, solid/liquid ratio (S/L) 20-80 g/L, propionic acid (CH_3CH_2COOH) concentration (C) 4.05-8.1 M, stirring speed 300-500 (KH) dev/dk and particle size (D) were chosen as 100-600 μm. In the dissolution of colemanite in propionic acid solutions, the increase in temperature increased the dissolution rate, while the increase in the solid/liquid ratio, acid concentration, and grain size decreased the dissolution rate. No significant effect of mixing speed on dissolution rate was observed. The dissolution and Ca^{+2} impurity kinetics of colemanite ore in propionic acid solutions, homogeneous and heterogeneous reaction models were correlated with linear regression of the experiment results using the Statistica 10.0 package program. It has been determined that the dissolution and impurity kinetic reaction rates comply with the 'ash film diffusion-controlled sphere for fixed-size grains' model, and kinetic equations representing the process are derived respectively, taking into account the effects of the parameters. The activation energies (A.E.) of the dissolution and Ca^{+2} impurity kinetics of the process were determined as 37.54 and 36.56 kj/mol, and the Arrhenius constants (A) were determined as $8{,}06*10^5$ and $2{,}82*10^5$ respectively.

$$1 - 3(1-X_{B_2O_3})^{2/3} + 2(1-X_{B_2O_3}) = 8{,}06*10^5\ (KS)^{-1.10}.\ (C)^{-1.40}.(TB)^{1.351}.\ e^{\frac{-37.54}{R*T}} *t$$

$$1 - 3(1-X_{Ca^{+2}})^{2/3} + 2(1-X_{Ca^{+2}}) = 2{,}82*10^5\ (KS)^{-1.573}.\ (C)^{-0.185}.(TB)^{-0.9033}.\ e^{\frac{-36.56}{R*T}} *t$$

In the second step, the optimization of dissolution of colemanite ores in the presence of propionic acid was investigated by the Topsis-based Taguchi method. With this method, optimum reaction conditions were determined where the Ca^{+2} and Mg^{+2} impurities in the solution were the least and the $\%B_2O_3$ dissolution was the highest. These conditions were found to be an acid concentration 60%, a reaction temperature 90°C, the reaction time 120 min and a particle size -90 μm. In the determined optimum conditions and verification, experiments are provided close to dissolution $100\%B_2O_3$.

In the last stage, serial (cyclic) experiments consisting of 6 experiments were carried out under the optimum operating conditions determined in the second stage. SEM, FTIR and XRD analyzes of boric acid crystals produced were proven to be boric acid (H_3BO_3). It was compared with the impurity values of boric acid produced by Eti Maden enterprises and it was determined that the impurity rate was low. In this way, it is aimed to develop an alternative process for the production of boric acid with high impurity.

2022, 194 pages

Keywords: Colemanite, Propionic acid, Dissolution kinetics, Optimization, Heterogeneous reaction

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Akademik hayatım boyunca beni çalışmaya yönelten, her türlü destek ve tercübelerini bizlerle paylaşan, göstermiş olduğu yakınlıkla ve ülkemizde alanında otorite olarak kabul edilen kıymetli danışman hocam Sayın Prof. Dr. Mehmet Muhtar KOCAKERİM' e sonsuz şükran ve teşekkürlerimi sunarım.

Doktora öğrenim süresince bilimsel çalışmam ve istatiksel paket programlar konusunda her türlü bilimsel desteğini esirgemeyen Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesinden Prof. Dr. Özkan KÜÇÜK'e, akademik hayatı boyunca elde ettiği bilgi ve terbübesini her daim yanında hissettiğim eş danışmanın Prof. Dr. Ahmet YARTAŞI'ya, doktora çalışmamın yürütülmesi için gerekli ilgi, rehberlik ve desteğini her daim gördüğüm Doç. Dr. Barış ŞİMŞEK'e, tez çalışmam süresince verdiği kıymetli bilgi ve yönlendirmelerinden dolayı Doç. Dr. Oğuz AYDEMİR'e, tez çalışmam süresince özellikle laboratuvar çalışma kısmında büyük bir ilgi ve özveriyle her daim yardımlarıyla katkıda bulunan Doç. Dr. Ömer Faruk DİLMAÇ'a ve doktora tezimin özellikle şekilsel, görsel ve imla düzenlemesinde büyük katkı ve emeği olan Dr. Öğr. Üyesi Muhammed Bora AKIN'a teşekkür ederim.

Hayata başlama sebeplerim olan, bugünlere gelmeme vesile olan, sonsuz hoşgörü, sabır ve desteklerini biran bile esirgemeyen çok değerli annem Şengül UĞUR'a, babam Hayrettin UĞUR'a, kardeşlerim Enes UĞUR ve Yusuf UĞUR'a, sonradan aramıza katılan manevi kardeşim Selin UĞUR'a ve ailemizin en küçük üyesi yeğenim Asaf UĞUR'a sonsuz sevgi ve teşekkürlerimi sunarım.

MF210621D06 nolu Çankırı Karatekin Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından desteklenen "Propiyonik Asit Çözeltilerinde Kolemanit Cevherinin Çözünme Kinetiği ve Optimizasyonu" konulu araştırma projesine, verdiği maddi desteklerinden ve projenin başarılı bir şekilde sürdürülebilmesi için teşvik edici ve kolaylaştırıcı politikalarından ötürü teşekkürlerimi sunarım.

Mücahit UĞUR

Çankırı, Haziran 2022

İÇİNDEKİLER

ÖZET ..... **i**
ABSTRACT ..... **iii**
ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR ..... **v**
İÇİNDEKİLER ..... **vi**
SİMGELER DİZİNİ ..... **x**
KISALTMALAR DİZİNİ ..... **xi**
ŞEKİLLER DİZİNİ ..... **xii**
ÇİZELGELER DİZİNİ ..... **xv**
1. KURAMSAL TEMELLER **1**
1.1 Borun Tarihi **1**
1.1.1 Türkiye'de bor mineralinin üretilmesinin tarihi **1**
1.2 Bor Mineralinin Kimyasal ve Fiziksel Özellikleri **3**
1.3 Bor Bileşikleri **6**
1.3.1 Kolemanit ($Ca_2B_6O_{11}.5H_2O$) **6**
1.3.2 Üleksit ($NaCaB_5O_9.8H_2O$) **7**
1.3.3 Tinkal ($Na_2B_4O_7.10H_2O$) **8**
1.3.4 Kernit ($Na_2B_4O_7.4H_2O$) **8**
1.3.5 Pandermit ($Ca_4B_{10}O_{19}.7H_2O$) **9**
1.3.6 Probertit ($NaCaB_5O_95H_2O$) **10**
1.3.7 Hidroborasit ($CaMgB_6O_{11}.6H_2O$) **10**
1.4 Ticari (Önemli) Bor Mineralleri **11**
1.4.1 Borik asit (H_3BO_3) **11**
1.4.2 Boraks pentahidrat (Sodyum tetraborat pentahidrat $Na_2B_4O_7.5H_2O$) **14**
1.4.3 Boraks dekahidrat ($Na_2B_4O_7.10H_2O$) **14**
1.4.4 Susuz boraks ($Na_2B_4O_7$) **15**
1.4.5 Bor trioksit (B_2O_3) **15**
1.4.6 Sodyum perborat ($NaBO_2.H_2O_2.3H_2O$) **15**
1.5 Bor Minerallerinin Kullanım Alanları **16**
1.5.1 Cam sanayi **17**
1.5.2 Seramik sanayi **18**

1.5.3 Tarım **18**
1.5.4 Deterjan **19**
1.5.5 Metalurji **19**
1.5.6 Yangın önleyici maddeler olarak kullanımı **20**
1.5.7 Sağlık sektörü **20**
1.5.8 Nükleer uygulamalar **21**
1.5.9 Enerji sektörü **21**
1.5.10 Uzay ve havacılık sektörü **22**
1.5.11 Ahşap malzemelerin borla muamelesi **22**
1.6 Türkiye ve Dünyadaki Bor Yatakları ve Rezerv Miktarları **24**
1.6.1 Dünyada bor **24**
1.6.2 Türkiye'de bor **26**
1.7 Borun Canlılar ve Çevre Üzerine Etkisi **28**
1.7.1 İnsanlar üzerine etkisi **28**
1.7.2 Hayvanlara etkisi **28**
1.7.3 Çevreye etkisi **29**
1.8 Bor'un Geleceği **29**
1.9 Bor Atıklarının Değerlendirilmesi **31**
1.9.1 Atık bor türevlerinin uygun proseslerde kullanımı **32**
1.9.2 Atıkların depolanması **32**
1.10 Borik Asit Üretim Yöntemleri **33**
1.10.1 Üleksit cevherinden borik asit üretimi **33**
1.10.2 Elektrolitik yöntemle borik asit üretimi (Tinkalden elektroliz yöntemiyle borik asit üretimi) **34**
1.10.3 Tinkal cevherinden borik asit üretimi **35**
1.10.4 Kolemanit cevherinden borik asit üretimi **39**
1.11 Sülfürik Asit Ortamında Kolemanit Cevherinden Borik Asit Üretimindeki Proses Sorunları **41**
1.12 Propiyonik Asitin Özellikleri **43**
1.13 Reaksiyon Kinetiği **45**
1.13.1 Akışkan-akışkan heterojen reaksiyonları **46**
1.13.2 Akışkan- katı heterojen reaksiyonları **47**
1.14 Deney Tasarımı **59**

1.14.1 Deney kavramı.....60
1.14.2 Deney tasarımı ilkeleri.....61
1.14.3 Deney tasarımının amaçları.....61
1.15 Taguchi Metodu.....62
1.15.1 Taguchi metodunun uygulama adımları.....64
1.16 Topsis Metodu.....70
1. 17 Çalışmanın Amaç ve Kapsamı.....73
2. LİTERATÜR ÖZETİ.....75
2.1 Kinetik.....75
2.2 Optimizasyon.....88
3. MATERYAL VE METOT.....91
3.1 Materyallerin Temini ve Hazırlanması.....91
3.2 Seçilen Parametreler ve Aralıkları.....94
3.3 Çözündürme Çalışmalarında Kullanılan Düzenekler.....96
3.3.1 Çözme işleminde kullanılan deney düzeneği.....96
3.3.2 Sabit sıcaklıkta filtrasyon için kullanılan düzenek.....97
3.4 Deneylerin Yapılışı.....97
3.5 Analizler.....100
3.5.1 Kimyasal analizler.....100
3.5.2 Aletsel analizler.....102
3.6 Deneysel Metot.....106
3.7 Çözme Aşamasında Meydana Gelen Reaksiyonlar.....107
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....109
4.1 Propiyonik Asit Çözeltisinde Kolemanitin Çözündürmesi Üzerine Kinetik Parametre Etkilerinin İncelenmesi.....109
4.1.1 Reaksiyon sıcaklığının etkisi.....109
4.1.2 Katı sıvı oranının etkisi.....111
4.1.3 Asit konsantrasyonun etkisi.....112
4.1.4 Karıştırma hızının etkisi.....114
4.1.5 Tane boyutunun etkisi.....116
4.2 Kinetik Analiz.....117
4.2.1 Reaksiyon sıcaklığının model denklem üzerine etkisi.....119
4.2.2 Katı sıvı oranının model denklem üzerine etkisi.....121

4.2.3 Propiyonik asit konsantrasyonunun model denklem üzerine etkisi.....123
4.2.4 Karıştırma hızının model denklem üzerine etkisi.....124
4.2.5 Tane boyutunun model denklem üzerine etkisi 126
4.2.6 Parametrelere bağlı model denklemin türetilmesi.....127
4.3 Sulu Çözeltide Propiyonik Asitin Kolemanitle Reaksiyonunda Çözeltiye Geçen Ca^{+2}' nin Kinetik İncelenmesi 129
4.3.1 Reaksiyon sıcaklığının etkisi 129
4.3.2 Katı sıvı oranının etkisi.....131
4.3.3 Asit konsantrasyonun etkisi 132
4.3.4 Karıştırma hızının etkisi.....134
4.3.5 Tane boyutunun etkisi 135
4.4 Ca^{+2}'un Çözeltiye Geçmesinin Kinetik Analizi.....137
4.4.1 Reaksiyon sıcaklığının model denklem üzerine etkisi 138
4.4.2 Katı sıvı oranının model denklem üzerine etkisi.....140
4.4.3 Propiyonik asit konsantrasyonunun model denklem üzerine etkisi.....142
4.4.4 Karıştırma hızının model denklem üzerine etkisi.....144
4.4.5 Tane boyutunun model denklem üzerine etkisi 145
4.4.6 Parametrelere bağlı model denklemin türetilmesi.....147
4.5 Propiyonik Asit Çözeltisinde Kolemanit Cevherini Çözündürülmesinin Optimizasyonu.....148
4.5.1 Parametrelerin performans istatistiği üzerine etkileri 151
4.5.2 Kolemanitin propiyonik asit çözeltisinde çözünmesinde Topsis tabanlı Taguchi yöntemi uygulanması.....154
4.5.3 Doğrulama deneylerine ait bulguların değerlendirilmesi 161
4.5.4 Varyans analizi (Anova) 162
4.5.5 Optimizasyon katı bakiyelerinin suda ve asitte çözünen B_2O_3, Ca^{+2} ve Mg^{+2} seviyeleri 165
4.6 Seri Deneyler.....167
5. SONUÇLAR 173
KAYNAKLAR 177
EKLER.....189
ÖZGEÇMİŞ.....192

SİMGELER DİZİNİ

A	Frekans faktörü, Arrhenius sabiti
a, b, c, m	Kinetik model sabitleri
aq	Sulu çözelti
A.E.	Aktivasyon enerjisi
ºC	Santigrat
dk	Dakika
e	Exponansiyel
j	Joule
K	Kelvin
L	Sıvı
ppm	Milyonda bir birim

KISALTMALAR DİZİNİ

A	Parametrelerin düzey sayısı
C	Propiyonik asit konsantrasyonu (M)
d	Toplam deney sayısı
D	Ortalama tanecik boyutu (µm)
FTIR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopi
K	Reaksiyon hız sabiti
KH	Karıştırma hızı (dev/dk)
K/S	Katı/sıvı oranı
l	Sıvı
L	Ortogonal dizin
r	Regrasyon katsayısı
R	Evrensel gaz sabiti (8.314 j/mol.K)
s	Katı
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
t	Reaksiyon süresi (dk)
T	Reaksiyon sıcaklığı (K)
TB	Tane boyutu
X	Çözünme kesri
XRD	X-Işını Kırınım Yöntemi

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1 1890 yılında Sultan çayır bor sahasından pandermit minerali taşınması (Uğur 2015) 2
Şekil 1.2 Bor elementinin kristal yapısı (Karagöz 2018) 4
Şekil 1.3 Kolemanit mineraline ait görünüm (Karagöz 2018) 6
Şekil 1.4 Üleksit mineraline ait görünüm (Elçiçek 2012l) 8
Şekil 1.5 Tinkal mineraline ait görünüm (Yıldız 2010) 8
Şekil 1.6 Kernit mineraline ait görünüm (Yıldız 2010) 9
Şekil 1.7 Pandermit mineraline ait görünüm (Yıldız 2010) 10
Şekil 1.8 Probertit mineraline ait görünüm (Karagöz 2018) 10
Şekil 1.9 Hidroborasit mineraline ait görünüm (Yıldız 2010) 11
Şekil 1.10 Borik asitin kristallerinin saf sudaki çözünürlük eğrisi (Çelikoyan 2008) 12
Şekil 1.11 Konsantre ve rafine bor minerallerinin kullanım alanları (Uğur 2015) 16
Şekil 1.12 Bor bileşiklerin yüzde kullanım alanları (Uğur 2015) 17
Şekil 1.13 Dünya bor rezerv dağılımı (Eti Maden 2016) 24
Şekil 1.14 Neojen havzalarındaki bor yataklarının oluşumu (Helvacı 2015) 26
Şekil 1.15 Türkiye'de bulunan borat yatakları (Karagöz 2018) 27
Şekil 1.16 Bor atıklarının değerlendirilmesinde mevcut seçenekler (Benti vd. 2002) 33
Şekil 1.17 Katyon değiştirici membranlı elektroliz sistemiyle borik asit ve sodyum hidroksit üretimi (A: Anod, B: Katod, M: Katyon değiştirici membran) (Bulutçu vd. 1987) 35
Şekil 1.18 Tinkalden borik asit üretimi prosesi diyagramı (Civelekoğlu vd. 1987) 38
Şekil 1.19 Sodyum sülfatın çözünürlüğü (Tolun 1981) 39
Şekil 1.20 Kolemanitten borik asit üretim prosesinin basitleştirilmiş şekli (Bulutçu 2012) 41
Şekil 1.21 Propiyonik asit 2D ve 3D yapısal gösterimi (Ayan 2019) 44
Şekil 1.22 Tepkimeye giren katı taneciğin değişim süreci (Levenspiel 1999) 48
Şekil 1.23 Tepkimeye giren katı taneciğin farklı değişim süreci (Levenspiel 1999) 48
Şekil 1.24 İlerleyen dönüşüm modelinde, tepkimenin katı tanecik boyunca sürekli ilerleme hali (Levenspiel 1999) 50
Şekil 1.25 Reaksiyona girmemiş çekirdek modelinde katı etrafındaki reaksiyon süreci (Levenspiel 1999) 51
Şekil 1.26 Reaksiyona girmemiş nüve modelinin konsantrasyon profil görünümü (Levenspiel 1999) 52
Şekil 1.27 Heterojen reaksiyondan etkilenen partikülde direnç bölgeleri (Levenspiel 1999) 53
Şekil 1.28 Akışkan filminden difüzyon kontrollü durumda reaksiyona giren tanecik (Levenspiel 1999) 54
Şekil 1.29 Kül filminden difüzyon kontrollü durumda reaksiyona giren tanecik (Levenspiel 1999) 55

Şekil 1.30 Kimyasal reaksiyon kontrollü durumda reaksiyona giren tanecik (Levenspiel 1999)....56
Şekil 1.31 Bir prosesin genel gösterimi şekli (Lunani vd. 1997)....60
Şekil 1.32 Taguchi ortogonal dizi seçim tablosu (Korucu 2019)....67
Şekil 3.1 Kolemanit cevherinin XRD analizi....92
Şekil 3.2 Kolemanit cevherinin SEM görüntüleri (a:1X b:2,5X c:5X d:250X) 92
Şekil 3.3 Kolemanit cevherine ait stereo mikroskop görüntüsü……94
Şekil 3.4 Kolemanit cevherine ait DSC-TGA termogramı 94
Şekil 3.5 Deneysel çalışmalarımızda kullanılan deney düzeneği 96
Şekil 3.6 Sabit sıcaklıkta filtrasyon işlemi için kullanılan düzenek....97
Şekil 3.7 Optimizasyon ve seri deneylerden borik asit üretimine ait önerilen perfomans değerlendirme şeması 99
Şekil 3.8 Shimadzu Aa-7000 model atomik absorbsiyon spektrofotometresi 102
Şekil 3.9 Tensor 2 Bruker model ftır fourier transform infrared spektrometresi....104
Şekil 3.10 TA İnstruments SDT-Q600 model termogravimetrik analiz cihazı 105
Şekil 4.1 Kolemanitin propiyonik asit çözeltisinde çözünmesi üzerine reaksiyon sıcaklığının etkisi....110
Şekil 4.2 Kolemanitin propiyonik asit çözeltisinde çözünmesi üzerine katı/sıvı oranının etkisi 112
Şekil 4.3 Kolemanitin propiyonik asit çözeltisinde çözünmesi üzerine propiyonik asit konsantrasyonunun etkisi 113
Şekil 4.4 Kolemanitin propiyonik asit çözeltisinde çözünmesi üzerine karıştırma hızının etkisi 115
Şekil 4.5 Kolemanitin propiyonik asit çözeltisinde çözünmesi üzerine tane boyutunun etkisi 117
Şekil 4.6 Farklı reaksiyon sıcaklıklarında $1-3(1-X)^{2/3}+2(1-X)$ ün zamana karşı değişimi 120
Şekil 4.7 1/T(K)*1000'ye karşı lnk grafiği (Arrhenius grafiği) 121
Şekil 4.8 Farklı katı sıvı oranlarında $1-3(1-X)^{2/3}+2(1-X)$ ün zamana karşı değişimi ...122
Şekil 4.9 Farklı propiyonik asit oranlarında $1-3(1-X)^{2/3}+2(1-X)$ ün zamana karşı değişimi 124
Şekil 4.10 Farklı karıştırma hızlarında $1-3(1-X)^{2/3}+2(1-X)$ ün zamana karşı değişimi 125
Şekil 4.11 Farklı tane boyutlarında $1-3(1-X)^{2/3}+2(1-X)$ ün zamana karşı değişimi....127
Şekil 4.12 Deneysel veriler ile modelden elde edilen teorik verilerin karşılaştırılması 128
Şekil 4.13 Sulu çözeltide kolemanitin propiyonik asitle reaksiyonunda reaksiyon sıcaklığının $Ca^{+2'}$nin çözeltiye geçmesi üzerine etkisi 130
Şekil 4.14 Sulu çözeltide kolemanitin propiyonik asitle reaksiyonunda katı/sıvı oranının $Ca^{+2'}$nin çözeltiye geçmesi üzerine etkisi....132
Şekil 4.15 Sulu çözeltide kolemanitin propiyonik asitle reaksiyonunda asit konsantrasyonunun $Ca^{+2'}$nin çözeltiye geçmesi üzerine etkisi 133
Şekil 4.16 Sulu çözeltide kolemanitin propiyonik asitle reaksiyonunda karıştırma hızının $Ca^{+2'}$nin çözeltiye geçmesi üzerine etkisi 135

Şekil 4.17 Sulu çözeltide kolemanitin propiyonik asitle reaksiyonunda tane boyutunun Ca^{+2}'nin çözeltiye geçmesi üzerine etkisi.....136
Şekil 4.18 Farklı reaksiyon sıcaklıklarında elde edilen $1-3(1-X)^{2/3}+2(1-X)$ değerlerin zamana karşı değişimi.....139
Şekil 4.19 1/T(K)*1000'ye karşı -lnk grafiği (Arrhenius grafiği).....140
Şekil 4.20 Farklı katı sıvı oranlarında elde edilen $1-3(1-X)^{2/3}+2(1-X)$ değerlerin zamana karşı değişimi.....142
Şekil 4.21 Farklı propiyonik asit konsantrasyonlarında elde edilen $1-3(1-X)^{2/3}+2(1-X)$ değerlerin zamana karşı değişimi.....143
Şekil 4.22 Farklı karıştırma hızlarında elde edilen 1-3(1-X)2/3+2(1-X) değerlerin zamana karşı değişimi.....145
Şekil 4.23 Farklı tane boyutlarında elde edilen $1-3(1-X)^{2/3}+2(1-X)$ değerlerin zamana karşı değişimi.....146
Şekil 4.24 Deneysel veriler ile modelden elde edilen teorik verilerin karşılaştırılması148
Şekil 4.25 Kolemanitin Propiyonik Asit Çözeltisinde çözünmesi için 1.ağırlık normalize edilmiş değerleri Topsis metodu ile kullanarak elde edilen ortalama değerlerine ait ana etki grafikleri.....157
Şekil 4.26 Kolemanitin Propiyonik Asit Çözeltisinde çözünmesi için 1.ağırlık normalize edilmiş değerleri Topsis metodu ile kullanarak elde edilen S/N değerlerine ait ana etki grafikleri.....158
Şekil 4.27 Kolemanitin Propiyonik Asit Çözeltisinde çözünmesi için 2.ağırlık normalize edilmiş değerleri Topsis metodu ile kul1anarak elde edilen ortalama değerlerine ait ana etki grafikleri.....160
Şekil 4.28 Kolemanitin Propiyonik Asit Çözeltisinde çözünmesi için 2.ağırlık normalize edilmiş değerleri Topsis metodu ile kullanarak elde edilen S/N değerlerine ait ana etki grafikleri.....161
Şekil 4.29 Seri deneylerdeki katı bakiyenin XRD analizi.....170
Şekil 4.30 Üretilen borik asitin XRD analizi.....171
Şekil 4.31 Üretilen borik asitin farklı büyütme oranlarındaki SEM görüntüsü.....171
Şekil 4.32 Üretilen borik asite ait stereo mikroskop görüntüsü.....172
Şekil 4.33 Üretilen borik asitin FT-IR analizi.....172

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1 Bor elementinin fiziksel ve kimyasal özelliği (Elçiçek 2012) 5
Çizelge 1.2 Ticari öneme sahip bor bileşikleri ve türevlerinin kullanım alanları (Aslan 2008) 23
Çizelge 1.3 Dünya bor rezervlerini %B_2O_3 bazında dağılımı (Boren 2020) 25
Çizelge 1.4 Türkiye bor rezervleri (Boren 2020) 27
Çizelge 1.5 Propiyonik asitin fiziksel ve kimyasal özellikleri (Ayan 2019) 43
Çizelge 1.6 Akışkan-katı reaksiyonları için integre edilmiş hız denklemleri (Levenspiel 1999) 58
Çizelge 1.7 Toplam serbestlik derecesinin hesaplanması (Korucu 2019) 66
Çizelge 3.1 Çalışmalarda kullanılan kolemanit cevherinin kimyasal analizi 91
Çizelge 3.2 Propionik asit varlığında kolemanitin çözünme kinetiğinin incelenmesinde seçilen parametreler ve seviyeleri 95
Çizelge 3.3 Optimizasyon çalışmaları için belirlenen parametreler ve seviyeleri 95
Çizelge 4.1 Kolemanitin propiyonik asit çözeltisinde çözünmesi üzerine reaksiyon sıcaklığının etkisi 110
Çizelge 4.2 Kolemanitin propiyonik asit çözeltisinde çözünmesi üzerine katı/sıvı oranının etkisi 111
Çizelge 4.3 Kolemanitin propiyonik asit çözeltisinde çözünmesi üzerine propiyonik asit konsantrasyonunun etkisi 113
Çizelge 4.4 Kolemanitin propiyonik asit çözeltisinde çözünmesi üzerine karıştırma hızının etkisi 115
Çizelge 4.5 Kolemanitin propiyonik asit çözeltisinde çözünmesi üzerine tane boyutunun etkisi 116
Çizelge 4.6 Modellemede denenen homojen ve heterojen reaksiyon hız leri için denklem ve regresyon (r^2) değerleri 118
Çizelge 4.7 Farklı reaksiyon sıcaklıklarında elde edilen $1-3(1-X)^{2/3}+2(1-X)$ değerlerinin zamana karşı değişimi 119
Çizelge 4.8 Farklı katı sıvı oranlarında elde edilen $1-3(1-X)^{2/3}+2(1-X)$ değerlerinin zamana karşı değişimi 122
Çizelge 4.9 Farklı propiyonik asit oranlarında elde edilen $1-3(1-X)^{2/3}+2(1-X)$ değerlerinin zamana karşı değişimi 123
Çizelge 4.10 Farklı karıştırma hızlarında elde edilen $1-3(1-X)^{2/3}+2(1-X)$ değerlerinin zamana karşı değişimi 125
Çizelge 4.11 Farklı tane boyutlarında elde edilen $1-3(1-X)^{2/3}+2(1-X)$ değerlerinin zamana karşı değişimi 126
Çizelge 4.12 Sulu çözeltide kolemanitin propiyonik asitle reaksiyonunda reaksiyon sıcaklığının Ca^{+2} nin çözeltiye geçmesi üzerine etkisi 130
Çizelge 4.13 Sulu çözeltide kolemanitin propiyonik asitle reaksiyonunda katı/sıvı oranının Ca^{+2}'nin çözeltiye geçmesi üzerine etkisi 131

Çizelge 4.14 Sulu çözeltide kolemanitin propiyonik asitle reaksiyonunda asit konsantrasyonunun Ca^{+2}'nin çözeltiye geçmesi üzerine etkisi 133
Çizelge 4.15 Sulu çözeltide kolemanitin propiyonik asitle reaksiyonunda karıştırma hızının Ca^{+2} nin çözeltiye geçmesi üzerine etkisi 134
Çizelge 4.16 Sulu çözeltide kolemanitin propiyonik asitle reaksiyonunda tane boyutunun Ca^{+2}'nin çözeltiye geçmesi üzerine etkisi 136
Çizelge 4.17 Modellemede denenen homojen ve heterojen reaksiyon hız leri için denklem ve regresyon (r^2) değerleri..... 137
Çizelge 4.18 Farklı reaksiyon sıcaklıklarında elde edilen $1-3(1-X)^{2/3}+2(1-X)$ değerlerinin zamana karşı değişimi 138
Çizelge 4.19 Farklı katı sıvı oranlarında elde edilen $1-3(1-X)^{2/3}+2(1-X)$ değerlerin zamana karşı değişimi..... 141
Çizelge 4.20 Farklı propiyonik asit oranlarında elde edilen $1-3(1-X)^{2/3}+2(1-X)$ değerlerinin zaman karşı değişimi 143
Çizelge 4.21 Farklı karıştırma hızlarının elde edilen $1-3(1-X)^{2/3}+2(1-X)$ değerlerinin zamana karşı değişimi..... 144
Çizelge 4.22 Farklı tane boyutlarının elde edilen $1-3(1-X)^{2/3}+2(1-X)$ değerlerinin zamana karşı değişimi..... 146
Çizelge 4.23 Denemelerde kullanılan $L_9(3^4)$ ortagonal deney planı..... 149
Çizelge 4.24 $L_9(3^4)$ Ortogonal deney planı ve $\%B_2O_3$ çözünme sonuçları..... 150
Çizelge 4.25 $L_9(3^4)$ Ortogonal deney planı ve Ca^{+2}, Mg^{+2} analiz sonuçları 150
Çizelge 4.26 $\%B_2O_3$ çözünme oranlarından hesaplanan S/N değerleri 152
Çizelge 4.27 Ca^{+2} ve Mg^{+2} analiz sonuçlarından hesaplanan S/N değerleri 152
Çizelge 4.28 Kolemanitin propiyonik asit çözeltisindeki çözünmesinde B_2O_3'ün çözünme yüzdesi için ortalama SN_L değerleri..... 153
Çizelge 4.29 Kolemanitin propiyonik asit çözeltisindeki çözünmesinde Ca^{+2}'un çözeltiye geçmesi için ortalama SN_L değerleri..... 153
Çizelge 4.30 Kolemanitin propiyonik asit çözeltisindeki çözünmesinde Mg^{+2} için ortalama SN_L değerleri 153
Çizelge 4.31 Kolemanitin propiyonik asit çözeltisinde 1. ağırlıklı uygulama için S/N oranları kullanılarak Topsis yöntemi uygulaması..... 39
Çizelge 4.32 Kolemanitin propiyonik asit çözeltisinde 2. ağırlıklı uygulama için S/N oranları kullanılarak Topsis yöntemi uygulaması..... 157
Çizelge 4.33 Kolemanitin propiyonik asit çözeltisinde çözünmesi için ağırlıklı normalize edilmiş değerlere göre optimum noktalar ve seviyeleri..... 161
Çizelge 4.34 Kolemanitin propiyonik asit çözeltilerinde çözünmesinin ve safsızlıklarının optimizasyonuna ait Anova tablosu 163
Çizelge 4.35 Kolemanitin propiyonik asit çözeltilerinde çözünmesinin optimum ve optimuma yakın şartlarda belirlenen sonuçlar..... 165
Çizelge 4.36 Katı bakiyede suda ve asitte çözünen % B_2O_3 değerleri..... 166
Çizelge 4.37 Optimizasyon deneylerindeki katı bakiyedeki Ca^{+2} ve Mg^{+2} sonuçları... 166
Çizelge 4.38 Seri deneylerin yapıldığı deney şartları 167

Çizelge 4.39 Seri deneylerdeki çözeltilerin analiz sonuçları 168
Çizelge 4.40 Seri deneylerden elde edilen borik asit kristal analiz sonuçları 169
Çizelge 4.41 Eti Maden İşletmelerinin 2015 yılına ait kristal borik asit sülfat safsızlığı miktarları 169

1. KURAMSAL TEMELLER

1.1 Borun Tarihi

Bor kelime kökü olarak Farsça'da burah, Arapçada ise buraq/baurach olarak tanımlanır. Bor bileşikleri ilk olarak 6000 yıl öncesine dayanan Babil uygarlığına dayandığı bilinmektedir. Bor mineralinin ilk kullanımı Babiller'de değerli eşyaların ergitilmesinde, Mısırlılarda ve Mezopotamya uygarlıklarında ölüleri mumyalama işlemlerinde ve bazı hastalıkların tedavisinde, Eski Yunanlılar ve Romalılarda ise zemine sürülerek arenalarda temizlik amaçlı kullanıldığı bilinmektedir. Araplarda ise ilk kez 875 yılında ilaç yapımında bor cevherini kullanmışlardır (Tok 2018).

Modern Bor Endüstrisi, 13. yüzyılda da Marco Polo adlı kişi vasıtasıyla bor bileşikleri ve türevlerinin Tibet'ten Avrupa'ya getirilmesine dayanır. Bunun yanında bor cevherinin varlığı uzun yıllardır bilinmesine rağmen elementer olarak bor cevherini 1808 yılında keşfedilmiştir. Bu tarihte Gay-Lussac ve Sir Humphry kişileri tarafından bulunmuştur. İlk olarak bor türevleri 1830 yılında borik asit üretimi İtalyada ve Şili'de ise 1852 de endüstriyel proses anlamında ilk bor minerali madenciliği başlamıştır. Daha sonra, Caliko Moutain, Nevada, California, Kramer bölgesindeki yatakların keşfedilmesiyle ABD de bor minerali işlemesinde ilk sıraya gelmiştir (Eyyüboğlu 2013).

1.1.1 Türkiye'de bor mineralinin üretilmesinin tarihi

Türkiye'de bor madenleri Doğu Roma İmparatorluğu zamanından bu yana bilinmekte ve kullanıldığı düşünülmektedir. Ülkemizde ilk olarak bor cevheri Balıkesir ili Susurluk ilçesinin Sultançayır beldesinde bor minerali yataklarıyla karşılaşılmıştır. Bor cevheri, kalsiyum kaynaklı bir tuz olup Pandermit minerali olarak uzun yıllar boyunca Fransız ve İngiliz gibi yabancı şirketler tarafından işletilmiştir (Karagöz and Kuşlu 2017). 1890 yılında Sultan çayır bor sahasından pandermit taşınması ait görüntü Şekil 1.1'de verilmektedir.



Şekil 1.1 1890 yılında Sultan çayır bor sahasından pandermit minerali taşınması (Uğur 2015)

1927'ye kadar altıyüz küsür yabancı şirketlere işletme görevi verilmiştir. 1944 tarihinde bu yabancı işletmelerin çoğunluğu millileştirilmiş ve yabancı işletmelere yeni imtiyaz hakları verilmemiştir. 1935 yılında yerli işletmeler olan Maden Teknik Arama ve Etibank'a 2804 ve 2805 Sayılı Kanun'la bor madeni arama ve işletme ruhsatlarını verilmiştir. II. Dünya Savaşı'nın ardından cevher arama ve işleme süreçleri artmıştır (Uğur 2015).

1950 li yıllarda Bigadiç ve Mustafa Kemal Paşa yöresinde kolemanit minerali yatakları bulunmuştur. 1956 yılında ise Maden Teknik Arama Enstitüsü Emet-Kütahya yöresinde linyit arama çalışmaları esnasında Hisarcık ve Hamamköy civarında de kolemanit minerali yataklarına tespit edilmiştir. 1958'de tüm tüm bor yataklarının işletme imtiyazı Etibank'a verilmiştir (Dişli 2010).

Balıkesir yöresinde Boraks minerali yataklarına sahip olan İngiliz Boraks Consolidated Ltd. Şirketi, yeni bor cevheri yatakları tespit edince Kırka bölgesindeki sodyum tuzu yataklarını, 1965'ten itibaren özel madencilerden almıştır. İngiliz Boraks Consolidated Ltd. Şirketi, bu yatakları Türk Boraks adı altında işletmeye başlamıştır. 1968 yılından itibaren saha işletmedeki kanuni eksiklikler dolayı Türk Boraks'ın işletme hakkı kaldırıp ve bu bor yataklarının işletme hakkı Etibank'a devredilmiştir (Uğur 2015).

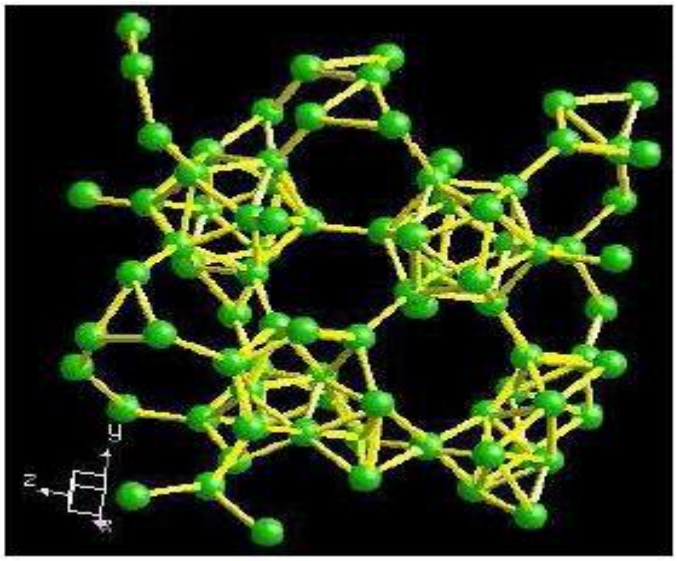
Bor madenlerimiz ilk olarak yabancı işletmeler tarafından işletilirken, 1968 yılında yabancı işletmelerin imtiyazlarının devlete devredilip, bunlar Etibank ve yerli şirketler tarafından kullanılmaya başlanmıştır. 1978 yılında bor madenlerinin devlet tarafından işletilmesi kararıyla madencilik, yatırım, üretim ve pazarlama konusundaki tüm yetkiler Etibank (günümüzdeki ismiyle Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü) verilmiştir (Uğur 2015).

Bor cevherinin devlet eliyle işletilmesinden itibaren geçen süre içinde bor cevheri madenciliği ve ardından rafine hale getirilmiş bor türevlerinin üretiminde önemli uygulamalar görülmüştür. Türkiye bor rezervi miktarı 1978 yılında 600 milyon ton olduğu belirlenmişken, bugün Eti Maden ve MTA'nın güncel verilere göre değer yaklaşık 3,3 milyar ton rezerve ve dünya bor rezervinin %78 sahip olduğumuz bilinmektedir. Üretim kapasitemiz ve dünya bor minerali pazarındaki payı giderek artmaktadır. 1970'li yıllarda dünyadaki pazardaki oranımız yaklaşık %16 iken, şimdi bu oran %57'lere ulaşarak ABD'nin de önüne geçilmiştir (Uğur 2015, Bor sektörü raporu 2017).

1.2 Bor Mineralinin Kimyasal ve Fiziksel Özellikleri

Bor elementi, periyodik tabloda B simgesiyle gösterilen, 5 atom numarasına, 10,81 g/mol atom ağırlığına, 2,84 gr/cm^3 yoğunluğa, 2300°C ergime noktasına, 2550°C kaynama noktasına ve metal ile a-metal arası yarı iletkenliğe sahiptir (Elçiçek 2009).

Bor elementi, doğada B^{10} ve B^{11} olmak üzere iki ayrı kararlı izotop formunda bulunmaktadır. Doğada mevcut olan bu iki izotopların doğada bulunma oranları; B^{10} izotopunun %19,1-20,3 ve B^{11} izotopunun ise %79,7-80,8'aralığındadır. B^{10} izotopu, diğer izotopa göre daha büyük oranda termal nötron tutma kapasitesi göstermesiyle nükleer malzeme ve enerji santralleri ile çok çeşitli bileşik yapma kapasitesiyle sanayinin vazgeçilmez ham maddelerindendir (Eti Maden 2018). Bor elementinin kristal yapı görünümü Şekil 1.2'de verilmektedir.



Şekil 1.2 Bor elementinin kristal yapısı (Karagöz 2018)

Bor elementi doğada serbest olarak bulunmazken, yapay olarak üretilen bor minerali amorf ve kristal olarak iki şekilde bulunur. Amorf bor, siyağımsı veya kahverengi toz şeklinde, kristal bor elementi ise siyah renkte, sert ve kırılgan halde olur (Dağ 2019). Kristal bor, ciddi oranda hafif olmanın yanısıra sert, çizilmeye ve ısıya karşı kararlıdır. Bor elmastan sonra ametaller arasında elektro pozitifliği en yüksek ve en sert element olarak bilinmektedir. Kırmızı ötesi ışığa maruz kalan bor, belirli dalga boylarına karşı saydam renkte olur. Ayrıca normal şartlar altındaki sıcaklıkta düşük elektrik iletkenliğine sahip iken yüksek sıcaklıklarda ise yüksek seviyede iletken olduğundan yarı iletken özelliğe sahiptir (Moral 2010). Ayrıca bor oksitleri ve bor elementi, karbon içerikli kömür tozuyla havasız ortam ve 1250-1600°C gibi yüksek sıcaklıklarda belirli prosesler uygulanarak bor karbüre dönüşürler. Ayrıca, çok sert bir malzeme olan kübik bor nitrürü üretmek içinde yüksek basınç ve sıcaklık gibi şartların oluşturulması gerekmektedir (Yenialaca 2009).

Bor mineralinin tutuşma ısısı ve yanıcı özelliği yüksektir. Buna yanında yanma sonucunda rahat bir şekilde alınabilecek katı ürün vermesi ve doğayı kirletecek emisyon gazları açığa çıkarmamasından dolayı katı yakıt hücresi olarak kullanma özelliği kazandırır (Kandilcik 2013).

Bor elementinin kimyasal özellikleri, tane büyüklüğü ve morfolojisi gibi özelliklerine bağımlıdır. Mikron boyutundaki amorf yapıdaki bor elementi, bazen rahat şekilde olmasına rağmen bazen de şiddetli olarak reaksiyona verme kabiliyetine sahipken, kristal yapıdaki borun reaksiyon vermesi kolay olmaz. Çizelge 1.1'de bor elementine ait fiziksel ve kimyasal özellikler verilmektedir. Bor cevheri, yüksek sıcaklıklarda, asitli ortamda tepkimeye girerek borik asit ve yan ürünler oluşturur. Kimyasal olarak kristal bor cevherleri, normal sıcaklıklarda su, hava ve hidroklorik/hidroflorik asitlerle benzer davranışlar göstermekte, yüksek konsantrasyonlu nitrik asit, sülfürik asit gibi asitlerle sıcak ortamda borik aside dönüşebilmektedir (Mumcu 2010).

Çizelge 1.1 Bor elementinin fiziksel ve kimyasal özelliği (Elçiçek 2012)

Özellikler	**Değerler**
Atomik Kütlesi	10,811
Kaynama Noktası	4275 K - 4002°C
Füzyon Isısı	50,2 kJ/mol
Elektronegativite (Pauling)	0.1344 g/amp-hr
Füzyon Entalpisi	22,18 kJ/mole
Molar Hacmi	4,68 cm^3/mol
Buharlaşma Entalpisi	480 kJ/mole
Atomizasyon Entalpisi	573,2 kJ/mole (25°C)
Yoğunluk	2,34 g/cc (27°C)
Sertlik	Mohs: 9,3 Vickers: 49000 MN m^{-2}
Termal Genleşme Katsayısı	0.0000083 cm/°C (0°C)
Oksidasyon Sayısı	3
Kristal Yapısı	Hekzagonal
Görünüş	Sarı-Kahverengi ametal kristal

1.3 Bor Bileşikleri

Bor mineralleri, yapısında çeşitli oranlarda bor oksit (B_2O_3) içeren doğal bileşiklerdir. Yapısındaki sodyum, magnezyum, kalsiyum ve kristal suyu bulunma oranları göz önünde bulundurularak sınıflandırılmasına rağmen birçok bor mineralinin kristal sisteminin tam olarak bilinmediğinden sistematik bir sınıflandırma yapılamamıştır (Kandilcik 2013, Selimoğlu 2016). Doğada yaklaşık olarak 230'dan fazla bor cevheri bilinmekte olup, ticari değere sahip olanlar; pandermit, tinkal, üleksit, kolemanit ve kernit'tir. Ülkemiz'de en çok sodyum kaynaklı olarak tinkal, kalsiyum içerikli olarak kolemanit ve sodyum ile kalsiyum kaynaklı olarak üleksit mineralleri bulunmaktadır. Bu en yaygın mineraller ve cevherler, özellikle fiziksel yöntemler uygulanarak zenginleştirilirip (konsantre bor), ardından rafine edilerek çeşitli bor kimyasalları elde edilmektedir (Mumcu 2010, Eti Maden 2018).

1.3.1 Kolemanit ($Ca_2B_6O_{11}.5H_2O$)

$Ca_2B_6O_{11}.5H_2O$ kimyasal bileşime sahip olan kolemanit, monoklinik sistemde kristallenebilen bir kalsiyum borathidratıdır. 2,42 gr/cm^3 özgül ağırlığında masif agregatlar veya prizmatik kristaller halinde bulunan kolemanit cevheri %15,7 bor içeriği ve %50,8 B_2O_3 içermektedir (Karagöz 2018). Kolemanit minerali görüntüsü Şekil 1.3'te verilmektedir.



Şekil 1.3 Kolemanit mineraline ait görünüm (Karagöz 2018)

Su ve sulu ortamda yavaş çözünürken, HCl'de gibi kuvvetli asitlerde hızlı bir şekilde çözünmekte ve ısısı azalan çözeltide ise borik asit (H_3BO_3) olarak ayrılır. Kolemanit cevherine ısı verildiğinde suyunu bırakarak toz haline dönüşmektedir. Kolemanit cevheri ülkemizde Emet, Bigadiç, Kestelek ve Kırka dolaylarında, dünyada ise en çok ABD bulunmaktadır (Yıldız 2010, Selimoğlu 2016).

1.3.2 Üleksit ($NaCaB_5O_9.8H_2O$)

$NaCaB_5O_9.8H_2O$ kimyasal bileşimine sahip olan üleksit triklinik kristal sistemi, 2,5 Mohs sertliğe ve 1,95 gr/cm^3 özgül ağırlığı sahip bir mineraldir. Genelde beyaz, renksiz, ipeksi ve camsı bir yapıya sahip üleksit minerali kırılgan ve hassas özelliğe sahiptir. Saf halde bileşiminde %42,90 B_2O_3 ve %9,88 Ca minerali bulunmaktadır (Elçiçek 2012, Yıldız 2010).

Soğuk su ve çözeltilerde çok az miktarda, sıcak sulu ortamda ise daha fazla miktarda ve asidik çözeltilerde ise kolayca çözünmektedir. Türkiye'de en yoğun olarak Emet, Kırka ve Bigadiç'deki borat yataklarında ve az miktarda ise Bigadiç'de yan cevher olarak çıkarılmaktadır. Dünyada ise Arjantin'de bulunmaktadır (Elçiçek 2012, Yıldız 2010).

Üleksit cevheri borik asit üretim prosesinde sülfürik asit reaksiyon ile borik asit, borojips ve sodyum sülfata haline dönüşmektedir (Sarı 2008). Üleksit minerali Şekil 1.4'te görülmektedir.



Şekil 1.4 Üleksit mineraline ait görünüm (Elçiçek 2012)

1.3.3 Tinkal ($Na_2B_4O_7.\ 10H_2O$)

Doğada çoğunlukla saydam ve renksiz bir yapıda bulunmasına rağmen içindeki farklı bileşime sahip materyal karışımından dolayı pembemsi-sarımsı, yeşilimsi ve gri renk tonlarında bulunabilirler. Monoklinik kristal görünümü olan boraks cevheri %36,5 B_2O_3 içeriği, 1,7 gr/cm^3 özgül ağırlığı ve 2,5 Mohs sertliğine sahip bir mineraldir (İnal 2009, Handırı 2010). Tinkal minerali doğal görüntüsü Şekil 1.5'te görülmektedir.



Şekil 1.5 Tinkal mineraline ait görünüm (Yıldız 2010)

1.3.4 Kernit ($Na_2B_4O_7.4H_2O$)

Monoklinik kristal sistemine sahip olan kernit minerali %22,65 Na_2O, %51,03 B_2O_3 ve %26,33 H_2O bileşimine sahiptir. Topraktaki haliyle renksiz, saydam ve iğne görünümlü

toplu bir kristal şeklinde bulunur. Monoklinik kristal sisteme sahiptir. Kernit minerali 1,95 g/cm^3 özgül ağırlığı, 3 Mohs sertliğe ve saf halde %51 B_2O_3 içeriğine sahiptir. Kernit minerali görüntüsü Şekil 1.6'de görülmektedir. Soğuk suda yavaş ve az miktarda, sıcak suda ve asidik ortamda kolayca çözünmektedir. Çözünme durumunda dehidrasyon ile tinkalkonit'e dönüşmektedir. Kernit ülkemizde Kırka da sodyum borat yataklarının alt kütlelerinde bulunmaktadır (Mumcu 2010, Kandilcik 2013).



Şekil 1.6 Kernit mineraline ait görünüm (Yıldız 2010)

1.3.5 Pandermit ($Ca_4B_{10}O_{19}.7H_2O$)

Triklinik kristal sistemine sahip olan pandermit minerali %32,12 CaO, %49,85 B_2O_3, %18,06 H_2O kimyasal bileşime sahiptir. Özgül ağırlığı 2,42 gr/cm^3 ve 3–3,5 Mohs sertliğe sahiptir. Kil ve jips yataklarında genellikle aragonitli yapıyla, sıcak su kaynaklarının oluşturduğu çökellerde görülür. Düzenli olmayan kütleler halinde beyaz renkte kireçtaşına benzer toprağımsı bir görünüme sahiptir. Doğada pandermit minerali saf olarak bulunmamaktadır. Pandermit, ülkemizde Balıkesir-Bigadiç-Sultançayır ve Kütahya-Kırka borat yataklarında rastlanmaktadır (Yıldız 2010, Mumcu 2010). Pandermit minerali doğal görüntüsü Şekil 1.5'te görülmektedir.



Şekil 1.7 Pandermit mineraline ait görünüm (Yıldız 2010)

1.3.6 Probertit ($NaCaB_5O_95H_2O$)

Probertit minerali beyazın farklı tonlarında, açık sarımsı renklerde olabilen, ışınsal ve lifsi kristaller bulunan ve %49,6 B_2O_3 içeriği sahip bir mineraldir. 3,5 mosh sertliği ve 2,14 g/cm^3 yoğunluğa sahiptir. Genelde 5 mm ile 500 mm arasında kristal boyutları farklılık göstermektedir. Türkiye de tek düze tabaka halinde Emet'te, daha kalın yapılı olarak da İğdeköy ve Doğanlar yöresinde bulunmaktadır. Türkiye dışındaysa ABD'de bulunmaktadır (Handırı 2010, Karagöz 2018). Probertit minerali doğal görüntüsü Şekil 1.8'de yer almaktadır.



Şekil 1.8 Probertit mineraline ait görünüm (Karagöz 2018)

1.3.7 Hidroborasit ($CaMgB_6O_{11}.6H_2O$)

Bir noktadan ışınsal ve genellikle iğne görünümlü kristallerin rastgele belirlenmiş ve birbirini dikey olarak bölen kümeler şeklinde bulunan hidroborasit minerali, %13,58

CaO, %76 MgO, %50,54 B_2O_3 ve %26,15 H_2O kimyasal bileşime sahiptir. Lifsi bir dokuya sahip olup genelde beyaz renkte olup, nadiren yapısındaki elementlere göre sarımsı ve kırmızımsı tonda kolemanit, probertit ve üleksit mineralleriyle bulunmaktadır.



Şekil 1.9 Hidroborasit mineraline ait görünüm (Yıldız 2010)

Hidroborasit minerali 2-3 arası mosh sertliğine ve 2,16 g/cm^3 yoğunluğu sahiptir. Soğuk suda pek çözünmezken, sıcak suda ve asidik ortamda kolayca çözünmektedir. Türkiye'de en sık olarak Emet, Kırka, Bigadiç borat yataklarında bulunmaktadır (Yıldız 2010, Kavcı 2013, Kandilcik 2013). Hidroborasit minerali doğal görüntüsü Şekil 1.9'de yer almaktadır.

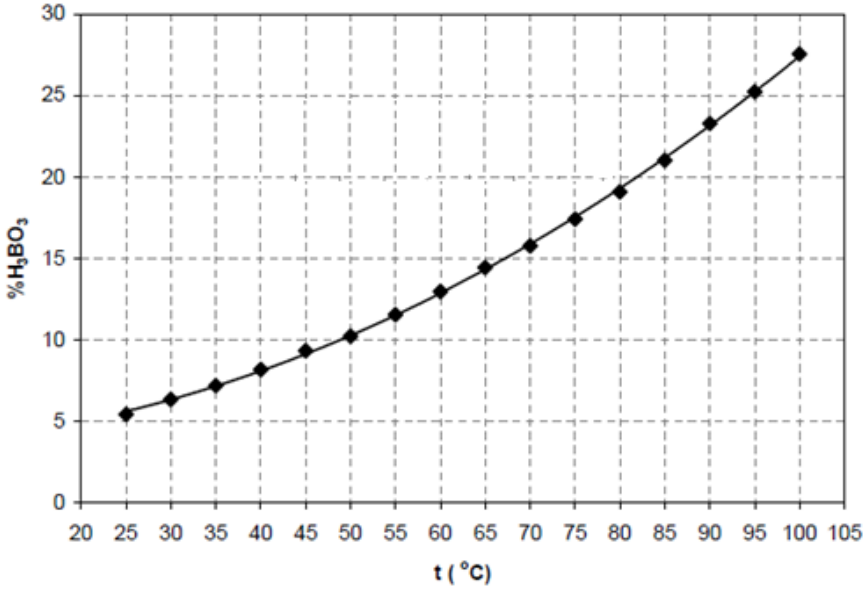
1.4 Ticari (Önemli) Bor Mineralleri

1.4.1 Borik asit (H_3BO_3)

Borik asit (ortoborik asit) beyaz, parlak, kokusuz, altıgen yaprakçıklar halinde kristalleşebilen bir mineraldir. 61,84 g/mol molekül ağırlığı, %56,4 B_2O_3 içeriği, 1,5272 g/cm^3 yoğunluğu, 1095,3 kj/mol oluşum ısısı ve +22,2 kj/mol çözünme ısısı sahip bir bor mineralidir. Soğuk suda az miktarda, sıcak suda ise fazlaca çözünen ve su buharı ile sürüklenebilen bir asittir (Smith and Mcbroom 1992, Selimoğlu 2016, İnal 2009).

Borik asitin 0°C ile 100°C arasındaki sudaki çözünürlüğü Şekil 1.10'de gösterilmektedir. Sıcaklık artışıyla borik asitin çözünürlüğünün önemli derecede

değiştiği şekilde görülmektedir. Borik asit oluşum çözeltisinde baryum, lityum, stronsiyum ile genellikle kalsiyum içerikli tuzlarla borik asidin görünür iyonlaşma sabitini büyük oranda arttırmaktadır. Bu nedenle borik asitin oda sıcaklığında sulu ortamdaki çözünürlüğünü ciddi oranda arttırmaktadır (Tolun 1981). Endüstride kolemanit cevherinden borik asit üretimi, yaklaşık 90°C'de hazırlanan %17-18,01 oranında derişik H_3BO_3 içeren çözeltilerin 35 ile 45°C'ye kadar soğutulmasıyla elde edilmektedir (Çelikoyan 2008).



Şekil 1.10 Borik asitin kristallerinin saf sudaki çözünürlük eğrisi (Çelikoyan 2008)

Proseslerde borik asit üretim çözeltilerinde KCl, Na_2SO_4 ve K_2SO_4 gibi tuzların bulunması çözünürlüğünü giderek artırmakta, mineral asitleri ve NaCl, LiCl gibi tuzların bulunmasıylada çözünürlüğün azaldığı bilinmektedir (Karakaş 2012). Çözeltilere boraks ilave edilmesiyle poliboratları oluşmaktadır (Tolun 1981).

Borik asit yavaş bir şekilde ısıtıldığında yapısındaki suyunu kaybederek metaborik asit haline dönüşür. Metaborik asidin üç ayrı kristal modifikasyonu vardır. Bunlar;

Ortorombik metaborik asit (HBO_2- III. ergime noktası: 176 C)

Monoklinik metaborik asit (HBO – II. ergime noktası: 200 °C)

Kübik metaborik asit (HBO_2- I. ergime noktası: 236 °C) (İnal 2009)

Zayıf asit özelliği gösteren borik asite mannitol, glikoz ve invert şeker yapılı organik bir polihidroksi bileşik ilave edildiğinde, diol kompleks bağları oluşturarak kuvvetli bir asit özelliği gösterir ve bir protonu daha rahat verebilir hale gelir (Kırk-Othmer 1980). Borik asitin bu özelliği kullanılarak kantitatif olarak bor analizi gerçekleştirlmekte (Karakaş 2012).

Borik asit tribazik bir asit olup asit sabitleri Eşitlik 1.1- 1.3'teki gibidir.

$$H_3BO_3 \rightleftharpoons H_2BO_3^- + H^+ \qquad pKa_1 = 9{,}141 \qquad (1.1)$$

$$H_2BO_3^- \rightleftharpoons HBO_3^{-2} + H^+ \qquad pKa_2 = 12{,}74 \qquad (1.2)$$

$$HBO_3^- \rightleftharpoons HBO_3^{-2} + H^+ \qquad pKa_3 = 13{,}82 \quad \text{(Tolun 1981)} \qquad (1.3)$$

25°C'deki birinci iyonlaşma sabiti $5{,}84 \times 10^{-10}$ olan borik asitin bu sıcaklıkdan yukarı doğru çıkıldıkça doğru orantılı olarak küçük oranda değişebildiğini söyleyebiliriz. İkinci ve üçüncü iyonlaşma değerleri daha küçük olduğundan, endüstrideki sulu çözelti uygulamalarında mono bazik asit olarak dikkate alınır. Çözelti varlığında stronsiyum, lityum, baryum ve özellikle kalsiyum içerikli tuzlarının olmasıyla borik asidin görünür iyonlaşma sabitini ciddi oranda arttırmaktadır (İnal 2009).

Birçok endüstri sektöründe kullanım alanına sahip olan borik asit, Türkiye'de ve dünyanın çeşitli bölgelerinde üretilmektedir. Borik asit; nükleer sistemlerde, bor alaşımlarında, yangın geciktiricilerde, naylon, antiseptikler cam, tekstil, cam elyafı, emayeden gübre sanayisine kadar onlarca sektörde kullanılmaktadır. Dünyada borik asit büyük oranda kolemanitten cevherinden üretilmektedir (Mumcu 2010).

1.4.2 Boraks pentahidrat (Sodyum tetraborat pentahidrat $Na_2B_4O_7.5H_2O$)

Boraks pentahidrat bazik ortamda rombohedral kristalli tinkalkonit olarak da adlandırılan bir bor bileşiğidir. Tam şekilde oluşan yapılarda tam 5 mol olarak değil 4,67 mol kristal suyu olduğu ve $Na_2B_4O_7.4{,}67H_2O$ kimyasal formülünde olduğu bilinmektedir. Boraks pentahidratın X-Işınları kırınım analizlerinde $Na_2B_2O_7OH.2.67H_2O$ kimyasal formülünde olduğu görülmektedir. Tinkal minerali suda çözünmesinin ardından kristalizasyon sırasında sıcaklığın 60-65°C'de sabit tutulmasıyla boraks pentahidrat kristalleri üretilmektedir Sulu çözeltilerde ise 60,8˚C'nin üstündeki sıcaklıklarda daha hızla bir şekilde kristalleşme olması bilinmektedir. Boraks pentahidrat 160-170˚C'deki sıcaklıklarda boraks dihidrat yapısına, 190-300˚C'deki sıcalıklarda ise boraks monohidrat yapısına ve 400-500˚C'deki sıcaklıkta ise susuz boraksa formuna dönüşmektedir (Erkan 2002, İnal 2009).

1.4.3 Boraks dekahidrat ($Na_2B_4O_7.10H_2O$)

Boraks, doğada tinkal ($Na_2B_4O_7.10H_2O$) ve tinkalkonit ($Na_2O.2B_2O_3.5H_2O$) olarak bulunmaktadır. Boraks üretimi Türkiye'de genel olarak tinkalden yapılmaktadır. Rafine boraks kernit, tinkal, üleksit, kolemanit ve pandermit gibi kalsiyum yapılı boratlardan veya boraks içerikli göl sularından elde edilir. Yaklaşık 10 mm boyutundaki konsantre tinkal cevheri yaklaşık 100°C'deki sıcak su ile reaktöre beslenir ve bu sıcaklıkta kolayca çözünmesi sağlanır. Tinkal yapısında olan killer genelde kolloidal yapıda bulunduğundan, uygun bir çöktürücü yardımıyla çöktürülerek süspansiyondan ayrılması sağlanır. Bu çözeltiden ayrılan kısım şlam olarak isimlendirilir. Boraks içeren çözelti ise bir fıltrepresten geçirilerek, taşıyıcı bantlar vasıtasıyla kristalizatöre gönderilir. Kristalizatörde 40°C'de kristallendirilmekte olan boraks, santrifüj sistemiyle %5 nem içerecek şekilde sistemden alınıp 60°C'de kurutmasıyla muhafaza edilir (Selimoğlu 2016, Yıldız 2010).

1.4.4 Susuz boraks ($Na_2B_4O_7$)

Bir sodyum borat fazı olan susuz boraks $Na_2B_4O_7$ kimyasal formülüyle gösterilen farklı kristal ve camsı yapılarda bulunmaktadır. Boraksın kalsine edilmesinden ergitme fırınlarında 980°C ergitilmesiyle oluşur. Ergimiş boraks minerali uygun akışkanlığa geldiğinde fırından alınır ve su soğutmalı tamburlar vasıtasıyla amorf yapıda susuz boraks elde edilir. Susuz boraks camları, suda hidratlara göre daha yavaş çözünür (Ullmann, 1992, Eti Maden 2013).

1.4.5 Bor trioksit (B_2O_3)

Bor trioksit, borik asitin suyunun tamamen uzaklaştırılmasıyla üretilmektedir. Bor oksit, borun temel oksiti olup yüksek erime (450°C) ve kaynama (2250°C) noktasına sahiptir. Bor bileşikleri içerisinde kristallenmesi en zor olan minerallerdendir. 1937'ye kadar sadece camsı hali olduğu bilinirdi. Farklı yoğunluklara sahip normal kristal ve camsı kristal yapıları vardır. 2,56 g/cm^3 yoğunluğa sahip olan normal kristal yapısı oksijen atomlarına eklenmiş BO_3 gruplarının üç boyutlu ağ yapısını içermektedir. Fakat 525^{o}C' de 35 kbar basınç altında yoğun bir formu ve rastgele olan iç bağlantılı tetrahedral BO_4' ten yapılıdır. 1,83 g/cm^3 yoğunluğa sahip olan camsı kristal halinde yapısı 6'lı $(BO)_3$ halkasından oluşan trigonal BO_3 birimlerinin yapısını içermektedir. Ancak yüksek sıcaklıkta yapıda düzensizliğe ve 450^{o}C'nin den sonra polar yapılı –B=O grupları oluşmaya başlar (Yıldız 2010).

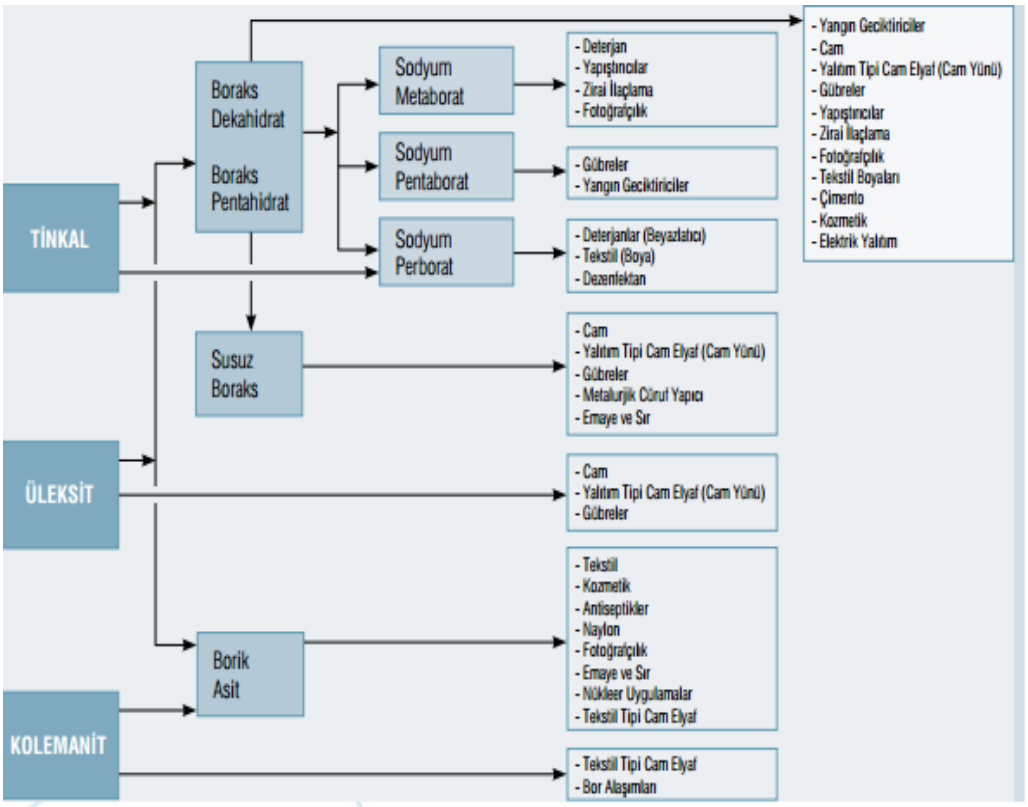
1.4.6 Sodyum perborat ($NaBO_2.H_2O_2.3H_2O$)

Sodyum metaborat çözeltisi, reaktörde boraks ile NaOH çözeltilerini su buharı ile ısıtılmasıyla elde edilir. Elde edilen çözelti filtreler yardımıyla süzülmesinin ardından, hava ters akımıyla gönderilerek soğutulmaktadır. Tanklarda depolanan sodyum metaborat sürekli olarak %70'lik H_2O_2 beslenen kristalizatöre gönderilir. Reaksiyon sonucu oluşan sodyum perborat ($NaBO_2.H_2O_2.3H_2O$) kristalizatörün alt kısmında birikir. Elde edilen sodyum perborat kristalleri, santrifüjleme işlemiyle ana çözeltiden uzaklaştırılır. Elde edilen nemli kristaller, akışkan tipi yataklı kurutucu vasıtasıyla nemi

uzaklaştırılır. Sodyum perborat yapısında %10,3 oksijen içeren aktif oksijen kaynağıdır (Yıldız 2010).

1.5 Bor Minerallerinin Kullanım Alanları

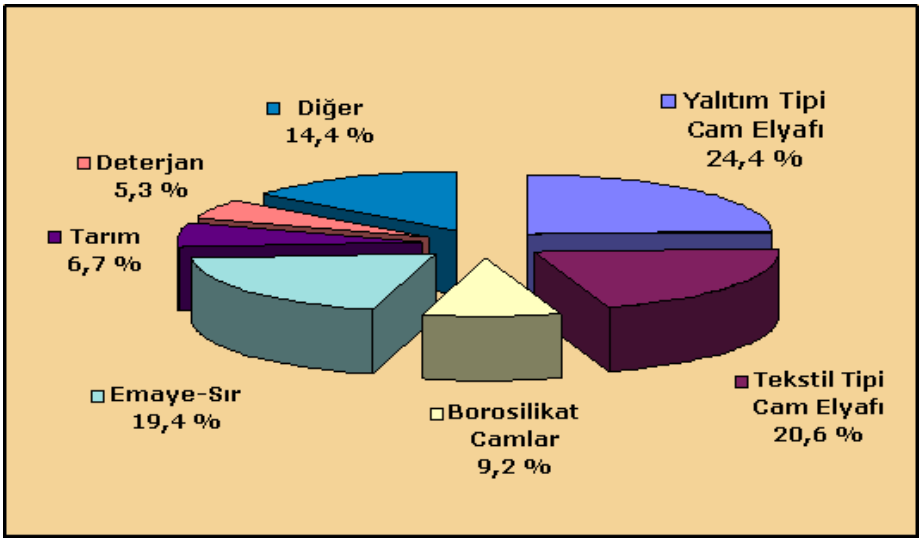
21. yüzyılın kurtarıcı madeni gibi adlandırılan bor cevheri cam endüstrisinden sabun ve deterjanlara, gübre ve tarımsal ilaçlarda, aleve dayanıklı malzemelerden elektroniğe, yüksek enerji yakıtı, nükleer uygulamalar ve birçok sanayi prosesinde çok fonksiyonlu olarak kullanılmaktadır. Konsantre ve rafine bor minerallerinin kullanım alanları Şekil 1.11'de verilmektedir (Uğur 2015).



Şekil 1.11 Konsantre ve rafine bor minerallerinin kullanım alanları (Uğur 2015)

Fakat kullanılan bor ve bor bileşiklerinin %80'e yakını tarım, seramik, cam ve deterjan sektörlerinde toplanmıştır. Bunun yanında alternatif bir yakıt kaynağı olarak kullanılmasının son zamanda gündeme alınmasıyla, borun endüstriyel ve ekonomik

değerinin artmaması kaçınılmaz olmaktadır. Bor bileşiklerin yüzde kullanım alanları Şekil 1.12'de yer almaktadır (Uğur 2015).



Şekil 1.12 Bor bileşiklerin yüzde kullanım alanları (Uğur 2015)

1.5.1 Cam sanayi

Sanayide üretilen bor ve bor türevlerinin yaklaşık olarak %40'ı cam ve fiberglas sanayinde kullanılmaktadır. Bor minerali geleneksel camlarda düşük oranda kullanılırken, özel camlarda ise en çok borik asit olup, borik asit, rafine susuz boraks ve kolemanit gibi mineraller doğal haliyle sanayide tüketilmektedir. Çok özellikli camlarda ise çoğunlukla bor oksitler ve potasyum pentaborat kullanılmaktadır. Bor, eritilmiş halde cam ara mamulüne ilavesiyle camın fiziksel ve kimyasal özelliklerine ciddi oranda katkı sağlamaktadır. Eklenen bor camın; saydamlığını, parlaklığını, viskozitesini, suya ve kimyasal maddelere direncini, yüzey sertliğini, dayanıklılığını arttırır ve termal genleşme katsayısını düşürmektedir. Borlu camlar genel olarak sıvı kristal göstergelerinde, cam yününde özel fırın kaplarında, sinyal camlarında, laboratuvar malzemelerinde ve arabaların farında, tekstil tipi cam elyafın yanında özel camların kullanılması gereken optik ve elektrik özelliklerinden dolayı uzay sanayiinde, nükleer reaktörlerde ve elektronik endüstrisinde kullanılmaktadır (Acarkan 2002, DPT 2008, Uğur 2015).

1.5.2 Seramik sanayi

Kolemanit, sodyumlu borlar, boraks ile bor oksit; seramik sanayinde çoğunlukla sır ve fritlerin üretiminde çoğunlukla kullanılmaktadır. Seramiğe katılan bor oksitin temel fonksiyonu, cam ve malzeme arasında ısısal açıdan uyumu ve sırrın ısıl genleşme katsayısını düzenler. Sırlara, bor ilavesi çizilme direncini, mekanik gücü, kimyasal ve suyun etkilerine karşı olan direnci arttırır ve ergime başlangıcında cam oluşumunu sağlamaktadır. Seramik de ağırlıkça %8–24 arasında, emayede %8–32 arasında değişmektedir. Emayeye ilave edilen hammaddelerin yaklaşık %17-33'si borik oksit olup, bunun yanında sulu boraksta kullanılmaktadır (Önal 2003, Aslan 2008, Uğur 2015).

Bazı durumlarda kaplama için bor oksit ya da susuz boraks da kullanılabilmektedir. Kaplamanın içerdiği maddeye göre farklı sınıflara ayrılabilen sırlarda, metalle kaplanan emayeye estetik görünüşün yanı sıra paslanmayıda önlemektedir. Bakır, altın, emaye, çelik, alüminyum ve gümüş gibi maddelerle kaplanabilmektedir. Bu pazar tahmini olarak dünya bor tüketiminin %12'sine tekabül etmektedir (Yıldız 2004).

1.5.3 Tarım

Bor ve bor mineralleri toprak yapısının verimini gelişimini artırmak, toprağa zarar veren bitkilerin büyümesini önlemek veya zararlı böcekleri yok etmek amacıyla tüketilmektedir. Bor eksikliği olan bitki veya topraklara %1-3 oranlarında susuz boraks, boraks pentahidrat içeren gübreler ve suda eriyebilen sodyum pentaborat ($NaB_5O_8.5H_2O$) veya disodyum oktaboratın ($Na_2B_8O_{13}$) direk olarak bitkilere verilebilir. Bor oranı belli bir değerde olmalı aksi halde topraklarda verimi azaltma ve toksit etkisi yaratmaktadır. Bitkilerde büyümeyi sağlayan şeker yapılı maddelerin hücre zarından geçişini kolaylaştırmaktadır. Ayrıca bor mineraline sodyum klorat ve bromosol gibi bileşiklerle ilave edilerek elde edilen gübreler otların temizlenmesi ve toprağın sterilleştirilmesinde kullanılmaktadır. Keresteleri böcek, karınca ve hamam böceğinden korumak için boraks veya borik asit çözeltisi kullanılmaktadır (DPT 2008, İnal 2009, Çalımlı 2015).

1.5.4 Deterjan

Endüstiyel temizlik ürünleri, çamaşır deterjanları, ev temizlik ürünleri ve bunu yanında cilt bakım ürünlerine kadar birçok ürüne çeşitli bor bileşikleri katılmaktadır. Bu ürünlere borik asit, boraks penta ve dekahidrat ile susuz borkas ilave edilmektedir (Akgün 2007). Sabun ve deterjanlara yumuşatıcı ve mikrop öldürücü özelliği sebebiyle %10 boraks ve çamaşırları beyazlatmak için toz deterjanlara ise %20-25 oranında sodyum perborat ilave edilmektedir (İnal 2009). Aktif bir oksijen kaynağı olan sodyum perborat çamaşır deterjanlarına katıldığında, çamaşır renklerinin ağarmasına sebep olmaktadır. 55°C'nin üstü sıcaklıklarda aktif özellik gösteren perboratlar klorlu temizleyicilerin yerine kullanılmaktadır (Çalımlı 2015).

1.5.5 Metalurji

Bor bileşikleri yüksek sıcaklıklarda düzgün, yapışkan, koruyucu ve temiz bir sıvı oluşturmasından demir dışı metal sanayinde koruyucu cüruf ve ergitmeyi kolaylıkla arttırmasında kullanılmaktadır. Bor bileşikleri, elektrolit kaplama sanayinde, elektrolit elde edilmesinde kullanılmaktadır. Borik asit nikel kaplama işleminde, fluoboratlar ve fluoborik asitler ise kalay, kurşun, bakır, nikel gibi demir dışı metallerde elektrolit şeklinde kullanılmaktadır. Çelik gibi sert malzemeye bile 50 ppm bor ilavesi çeliğin sertleştirilme kabiliyetini arttırmaktadır (Önal 2003). Bor bileşikleri demir-çelik ham maddelerinin ergime sıcaklığını düşürmesiyle harcanan enerjide tasarruf sağladığı bilinmektedir. Bor bileşikleri manyetik ayırıcılarda kullanılmasıyla devrim yaratan, sürekli yüksek manyetik alan şiddeti oluşturan magnetlerin içinde nadir metallere ilaveten bor da kullanılmaktadır (Mumcu 2010).

Düşük özgül ağırlıklı ve yüksek dayanıma sahip olan bor bileşiklerinden elde edilen fiber yapılarla desteklenmiş plastik ve metaller farklı sanayi endüstrisinde kullanımı artırmaktadır. Üretilen bu bor fiberli plastik ve metaller; helikopter pervaneleri, uçak kanatları, dar ve yüksek katlı binalar, asma görünümlü köprüler ve benzeri birçok yapıda kullanılmaktadır (Önal, 2003).

1.5.6 Yangın önleyici maddeler olarak kullanımı

Selülozdan yapılmış maddelere, ergime ısısının 2300°C olan borik asit, boraks pentahidrat ile dekahidrat ve boratlar ilave edilmesiyle yanmayı önleyici malzemeler olarak kullanılmaktadır. Selüloz yapısındaki su molekülleri malzemenin tutuşma sıcaklığına gelmeden uzaklaştırma ve oluşan kömürün yüzeyini tamamen kaplamasıyla yanma eylemini engellemektedir (Önal 2003). Yanacak olan maddenin havadaki oksijenle temasını engelleyerek yanmayı önlemektedir (DKP 2008).

Plastik malzemelerde ise gittikçe artan oranlarda baryum, metaborat, çinko borat, amonyum fluoborat ve bor fosfatlar ilavesiyle bu özellik sağlanmaktadır (İnal 2009**).** Özellikle, bu bor bileşikleriyle birlikte antimuan trioksit katıldığında dumanın emilme hızını arttırdığını, kor halindeki ateşi çabuk bastırdığından yaygın söndürücü olarak kullanılmaktadır.

Son dönemde, selülozik içeren maddelerde bor bileşikleri kullanım oranı gittikçe azalırken, plastik yapılı malzemlerde ise yangın geciktirici özelliği sayesinde bor ve türevlerini kullanım oranı artmaktadır (DKP 2008, Aydın vd. 2016).

1.5.7 Sağlık sektörü

İnsan vücudunda ppm (mg/L) mertebesinde ihtiyaç duyulan miktarlarda borun, vücudun yeterli sentezleyemediğinde dışarıdan alınarak insan gelişimi ve sağlığı açısından faydalı olduğu belirlenmiştir. Vücut metabolizmasındaki fosfor, magnezyum ve kalsiyum dengesini sağlamakta olan bor, osteoporoz tedavilerinde, kasların gelişiminde, alerjik ve psikiyatrik tedavilerde, menopoz tedavisinde, kemik sağlığı, arteritte ve beyin fonksiyonlarının gelişimine gibi onlarca tedavi ve hastalıkta başarılı bir şekilde kullanılmaktadır**.** Bor Nötron Yakalama Tedavisinde (BNCT -Boron Neutron Capture Therapy-) özellikle de beyin kanserinde sağlıklı hücreleri belirleyip ona herhangi bir zarar durumu oluşturmadan, direk kanserli hücreleri belirleyip imha edilmesinde yeni bir ümit oluşturmaktadır. Bunun yanında son yıllarda akciğer ve prostat kanseri tedavisinde kullandığı bilinmektedir (Önal 2003, DPT 2007).

Bazı ülkelerde insan vücudunda bulunan bor minerali, tabletler şeklinde veya farklı mineraller ve vitaminlere katılarak tablet şeklinde üretilmeye başlanmıştır. Los Angeles Üniversitesindeki bir araştırmaya göre; günlük olarak 2 mg bor minerali alan erkek kişilerde; 1 mg bor alanlara göre prostat kanserine yakalanma riski %33 oranında bir azalma görülmüştür (DPT 2007).

1.5.8 Nükleer uygulamalar

Atom reaktörlerinde, nükleer kazanlarda güvenlik koruması amaçlı, nükleer atık depolayıcılarında ve nükleer teknolojideki emniyet malzemelerinde nötron emici özelliği, en az elmas kadar sert ve dayanıklı olması nedeniyle paslanmaz borlu çelikler, bor karbürler ve titanbor alaşımlarında sıklıkla kullanılmaktadır. Yaklaşık olarak her bir nötron bir bor atomu absorbe etme özelliğine sahiptir. Atom reaktörlerinin soğutma havuzları ile kontrol sistemlerinde ve reaktörün kapatılmasında ^{10}B izotopu kullanılmaktadır. Ayrıca, nükleer atıkların depolanması için kolemanit kullanılmaktadır **(**DPT 2007, Mumcu 2010**).**

Nükleer sanayisinde borun yerine kullanılabilecek gadolinyum ve samaryum atomlarıdır. Kaliforniya Üniversitesi'ndeki ^{11}B araştırmalarında, ^{11}B izotopunun proton fizyonlanması aşamasında sırasında radyoaktivitesiz enerji açığa çıkmaktadır. Böylece çevre dostu diyebileceğimiz nükleer enerji üretilebilmektedir (Küçük 2003).

1.5.9 Enerji sektörü

Son zamanlarda yapılan araştırmalarda bor bileşikleri ve özellikle sodyum borhidrür kullanılarak hidrojen enerjisi üretme ve depolanmasıyla alakalı bilimsel araştırmalar yapılmaktadır. Sodyum bor hidrürden hiçbir yan ürün oluşmadan, katalitik olarak gerçekleşen reaksiyonda hidrojen oluşur. Eşitlik 1.4'teki gibi üretilen hidrojen herhangi bir işleme tabi tutulmadan içten yanmalı motorlara aktarma ve hücre yakıtlarında kullanılabilir (Aslan 2008).

$$NaBH_4 + 2H_2O \longrightarrow NaBO_2 + 4H_2 \qquad (1.4)$$

Hidrojen üretiminde sodyum borhidrür hidrojenin kolayca depolayabilme özelliği, yanıcı formda olmaması, reaksiyonun normal şartlarda rahatça kontrol edilebilmesi, sodyum metaboratın ve katalizörün yeniden kullanılabilmesi katkısı sağlamaktadır. Sodyum borhidrürden üretilen hidrojen gazının; yakma işlemi sayesinde, geri dönüşümsüz yapıda pil ve yakıt pillerinde kullanılabilme imkânıyla geleceğin enerji kaynağı olarak görülmektedir. Füze yakıtı olarak çeşitli bor kimyasalları kullanılmaktadır. Ayrıca B_5H_9, B_2H_6 ve dibor gibi bor hidratlar, yüksek verimlilik potansiyeline sahip yakıt olarak uçaklarda kullanılması çalışmaları yapılmıştır (Aslan 2008).

1.5.10 Uzay ve havacılık sektörü

Uzay ve havacılık sektörünün gelişimine katkı sağlayan en önemli mineraller bor ve bor bileşikleridir. Bor, radarlardan uçaklara, iletişim sistemlerinde uydulara, uçuş yakıtlarından sürtünme ve ısıya dayanıklı kompozit malzemeler tüm uzay ve hava araçlarında kullanılmaktadır. Bor bileşikleri başta füzeler olmak üzere helikopterler, füzüler, uçaklar ve askeri hava araçların en önemli ham maddelerinin başında gelmektedir. Günümüzde aerodinamikteki gelişmeler, yüksek ısıya dayanımlı gövde yüksek hız kanat uygulamaları, hafif ağırlık ve yüksek mukavemet sahip uygulamalar üzerinde yürütülen tasarım, modifikasyon ve arge çalışmalarında bor yapılı kompozit malzeme kullanımını giderek artmaktadır. Borun yüksek tutuşma sıcaklığına sahip olması, yanma sonucunda rahatlıkla elde edilebilecek katı ürün eldesi ve çevreyi kirletecek herhangi bir emisyon oluşturmaması ulaşım araçlarında çevre dostu olarak görülmektedir (DPT 2007).

1.5.11 Ahşap malzemelerin borla muamelesi

Boratların kerestelerle muamelesiyle, kerestelerin tahrip olmasına neden olan mikroorganizmalara karşı savunucu ve uzun süre kullanımı olmalarını sağlayan bir metottur. Tahta kompozitleri, tahtaları ve bina içinde ahşaptan üretilmiş malzemelerin muamelesinde boraks pentahidrat, borik asit, boraks okta hidrat ve çinko boratlar, gibi bor bileşikleri kullanılmaktadır. Boratlarla kaplanan ahşap ve tahta malzemeler 50 yılı

aşkın bir süreden beri tüketilmektedir. Boratlar Formoza'da çok tahrip edici özelliğe sahip karıncalara karşı etkin bir şekilde kullanıldığı bilinmektedir. Bu kullanım amacı ABD ve Kanada'da giderek artmaktadır. Fungal bozulmayı önleyen boratlar, hamam böcekleri ve karıncalar bunları yedikleri takdirde metabolizmaları durma noktasına gelir ve ölürler. Metabolizması güçlü olanları ise borat işlenmiş ahşaptan yapılardan kolay bir şekilde uzaklaşırlar (Küçük 2003).

Çizelge 1.2 Ticari öneme sahip bor bileşikleri ve türevlerinin kullanım alanları (Aslan 2008)

	Kullanım Alanı	**Mineral/Bileşik**
Cam	İzolasyon cam elyafı	Üleksit, propertit, tinkal, BPH, BDH, BA, SB
	Tekstil cam elyafı	Kolemanit
	Borosilikat camlar	Probetit, üleksit, tinkal kolemanit, SB, BPH, BA
	Özel camlar	BA, BDH, SB BPH
Cam seramikleri		Üleksit, tinkal, BA, BDH, BPH, SB
Temizlik ve ağartma	Sabun, toz deterjan	Sodyum perborat
	Kâğıt hamuru	Sodyum borhidrür
Tarım sektörü	Gübreler	Kolemanit, BDH, BA, BPH,
	Yabani ot öldürücüleri	BDH, BPH, BA, bakır metaborat, sodyum metaborat
	Böcek öldürücüler	BDH, BPH, BA, disodyum oktaborat, glikol boratlar
Alev geciktiriciler	Selülozik yapılı izolasyon ürünleri	BDH, SB, BPH
	Plastik kaplı malzemeler	Sodyum pentaborat, floroborat, çinko boratlar, baryum metaborat,
Metalurjik uygulamalar	Borürleme	Bor halojenürler
	Demir içerikli ve demir dışı borlu alaşımlar	Bor oksit, boratlar, susuz boraks
	Kalıplar	Boratlar, susuz boraks, bor oksit,

BPH; Boraks pentahidrat **BA**; Borik asit **SB**; Susuz boraks **BO;** Bor oksit **BDH**; Boraks dekahidrat

1.6 Türkiye ve Dünyadaki Bor Yatakları ve Rezerv Miktarları

1.6.1 Dünyada bor

Dünya bor rezervleri ülkelerin verilerine göre değişiklikler gösterdiğinden, net ve güvenilir şekilde dünya bor rezerv miktarı söylemek oldukça güçtür. Bu durumda bor elementinin dünyadaki yüklendiği stratejik önemi bir kez daha göstermektedir. Şekil 1. 13'te dünya bor rezerv dağılımı yer almaktadır (Mumcu 2010).



Şekil 1.13 Dünya bor rezerv dağılımı (Eti Maden 2016)

Bor cevheri dünyanın her yerinde yoğun şekilde bulunmayıp, belirli bölge ve ülkelerde yoğunluk göstermektedir. Dünya çapında yaklaşık olarak 10 ülkede bor mineralleri vardır. Önemli miktarda bor rezervi olanlar ülkeler; Türkiye, ABD, Çin ve Rusya'dır. 2017 yılı Boren verilerine göre dünya bor rezervlerini %B_2O_3 bazında dağılımı Çizelge 1.3'te verilmiştir (Karagöz 2018).

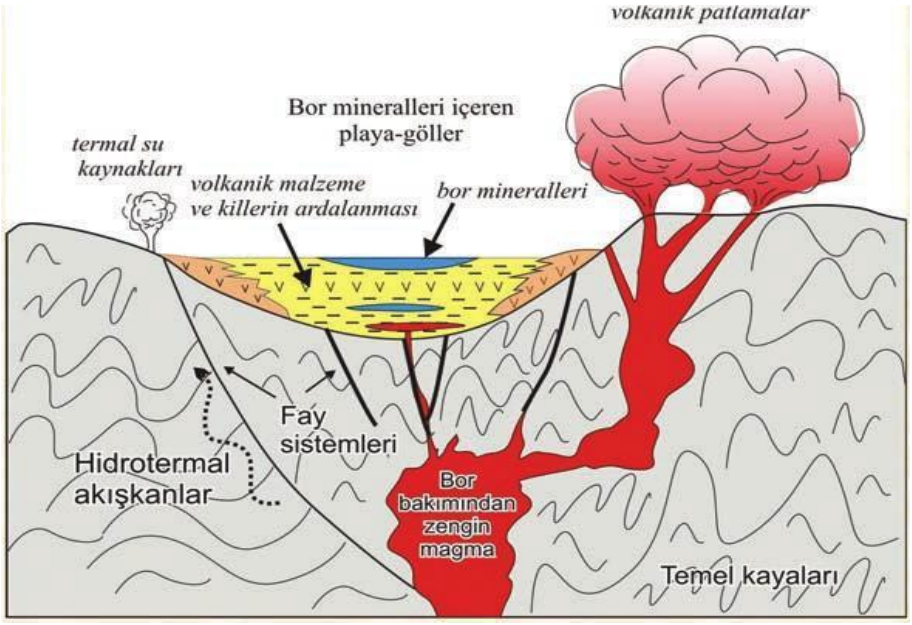
Çizelge 1.3 Dünya bor rezervlerini %B_2O_3 bazında dağılımı (Boren 2020)

ÜLKE	TOPLAM REZERV (Bin ton B_2O_3)	TOPLAM REZERV (%B_2O_3)
Türkiye	948.712	73,4
Rusya	100.00	7,7
A.B.D.	80.00	6,2
Şili	41.00	3,2
Çin	36.00	2,8
Peru	22.00	1,7
Sırbistan	21.00	1,6
Bolivya	19.00	1,5
Kazakistan	15.00	1,2
Arjantin	9.00	0,7
TOPLAM	**1.310.200**	**100,0**

Dünyada bor rezervi ülkemiz başta olmak üzere Rusya ve ABD'de bulunduğu ve 1,2 milyar ton rezervini bu üç ülke oluşturduğunu, toplam dünya rezervinin yaklaşık 950 milyon ton ile %73,4 lik oranıyla Türkiye'de, 100 milyon ton ile %7,70'inin Rusya'da ve 80 milyon ton ile %6,2'siylede ABD'de olduğu görülmektedir (Kılıç 2009).

Dünyadaki bor rezerv ve tüketim miktarı göz önüne alındığında, dünya için yüzlerce yıl yetecek kadar bor mineralleri olduğu tahmin edilmektedir (Karakaş 2012).

Batı Anadolu'daki Neojen havzalarındaki bor yataklarının oluşumunun çökelim modeli Şekil 1.14'te sembolik gösterilmiştir (Helvacı 2004).

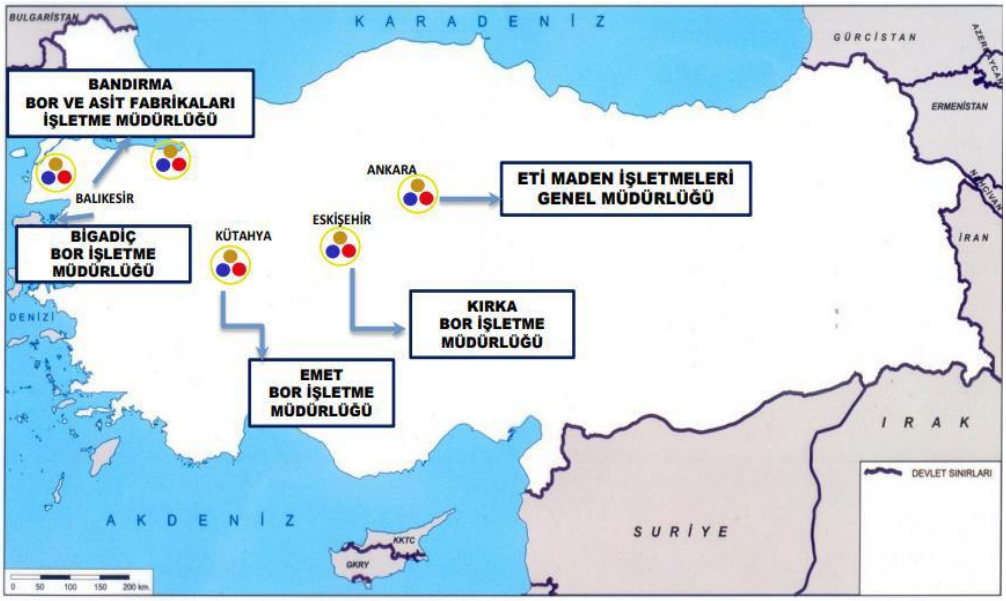


Şekil 1.14 Neojen havzalarındaki bor yataklarının oluşumu (Helvacı 2015)

1.6.2 Türkiye'de bor

Türkiye'de bilinen borat yatakları Marmara Denizi'nin güneyinde, Batı Anadolu bölgesi ve doğu batı doğrultusunda 300 km'lik ve kuzey güney doğrultusunda ise yaklaşık 150 km'lik alan içerisinde Kırka/Eskişehir, Bigadiç/Balıkesir, Kestelek/Bursa ve Emet/Kütahya'da olmak üzere 4 bölgede bulunmaktadır. Ülkemizde rezerv miktarı bakımından en başta tinkal ($Na_2O.2B_2O_3.10H_2O$) ve kolemanit cevheri ($2CaO.3B_2O_3.5H_2O$) gelmektedir. Ülkemiz güney batısında bulunan Kırka bölgesinde en önemli tinkal yatakları, Emet ve Bigadiç bölgelerinde kolemanit yatakları ve üleksit minerali ise Bigadiç'te çok düşük miktarda, ayrıca zaman zaman Kestelek bölgesinde kolemanit cevheriyle beraber bulunmaktadır (Boren 2020). Şekil 1.15'te Türkiye'de bulunan borat yatakları harita görüntüsü yer almaktadır.

Türkiye dışındaki tüm ülkelerdeki bor rezervi dünyanın yaklaşık olarak 60-70 yıllık bor ihtiyacını karşılayabilecek durumda iken, sadece Türkiye'de ise dünyanın yaklaşık olarak 450 yıllık ihtiyacı olan miktarı karşılayabileceği öngörülmektedir (Özekmekçi 2015).



Şekil 1.15 Türkiye'de bulunan borat yatakları (Karagöz 2018)

Türkiye'deki büyük miktardaki bor rezervleri üretim açısından avantaj sağlamaktadır. Türkiye'deki bor cevheri büyük yataklar halinde ve açık ocak yöntemleriyle cevherler çıkarılmaktadır. Ayrıca kısmı olarak da bor cevherinin zenginleştirilmesi yapılmaktadır (Acarken 2002). Rezerv miktarlarının mineral bazında verileri Çizelge 1.4'te görülmektedir.

Çizelge 1.4 Türkiye bor rezervleri (Boren 2020)

BÖLGE	CEVHER CİNSİ	TOPLAM (TON)
EMET	Üleksit-Probertit-Kolemanit	1.811.072.520
KIRKA	Tinkal	824.720.950
BİGADİÇ	Kolemanit, Üleksit	628.350.480
KESTELEK	Kolemanit	5.254.920
	TOPLAM	**3.269.398.870**

1.7 Borun Canlılar ve Çevre Üzerine Etkisi

1.7.1 İnsanlar üzerine etkisi

İnsan ve canlılar yaşamını sürdürmek için canlı varlık ve türleri ile doğal zenginliklerini korumakla mümkündür. Ülkemiz ve dünya her geçen gün çevre ve doğa kirliliği ile karşı karşıyadır. Bor minerali doğada yaygın olarak bulunmakta ve doğal olarak gıdalar, yiyecek ve içeceklerle, solunun ve deri yoluyla ile insanlar tarafından alınmaktadır. Bu yollarla alınan dozlar, insan ve hayvanlarda akut toksitiye sebep olacak miktarın altındadır (Uygan 2004). Vücuda giren bor ve bor bileşikleri yaklaşık %90-95'i 24 saatlik bir sürede herhangi bir değişikliğe uğramadan idrar yoluyla atılırken kalan küçük bir bölümü dişler, tırnak, saç, kemik, kıllar, karaciğer ve dalak gibi iç organlarda birikmektedir (Yıldız 2010).

Son yıllarda borun canlılara etkisiyle alakalı yapılan araştırmalarda, borun zehirleme etkisinin çok düşük oranda olduğunu bilinmektedir. 2-5 g borik asit veya yaklaşık olarak 15-30 g boraksın bu oranın üzerinde büyük miktarda tüketildiğinde ani rahatsızlanmalar ortaya çıkmaktadır. Bu durumda yetişkin kişilerde kusma, baş ağrısı, ishal, depresyon; çocuklarda ise genellikle yüksek ateşe bağlı havale, koma ve beyin zarı iltahabı durumları olabilmektedir (Yıldız 2010).

Vücut için önemli ve yararlı olan en önemli bor kaynağı olarak bilinen erik kurusunun (Prunus domestica) 100 gramında, yetişkin kişinin 2-3 miligram olan günlük bor ihtiyacını karşılamaktadır. Bunun yanında ceviz, pancar, yapraklı sebzeler, fındık, fasulye, biber baklagiller ve turunçgiller dışındaki meyveler olan elma, vişne, üzüm yüksek oranda tahıllarda, patates ve çilekde düşük miktarda olduğu bilinmektedir **(**Yıldız 2010).

1.7.2 Hayvanlara etkisi

Borun özellikle canlılar üzerine etkisi net bir şekilde yeterli araştırmalar olmadığından, insan yanında çoğu canlının boru tolere edebildiği bilinmektedir. Borun hayvanlara olan

etkisi fareler üzerinde incelenmiştir. Farelerin içme suyuna katılan 0,85 ppm borun herhangi olumsuz etkisine rastlanmamıştır. Fakat miktarın ve sürenin arttırılmasıyla temelde üreme organları olmak üzere, akciğer iltihabı, gebelik bozulması ve yavru zarar verme durumu gözlenmiştir. İnsanlarda olduğu gibi hayvanlarda da belli gramı üzerinde alınmadığında olumsuz bir durum gerçekleşmemiştir (Yıldız 2010).

1.7.3 Çevreye etkisi

Bor ürünlerinin ve atıklarının endüstri alanındaki kullanımlarının çevreye olan kirlilik, zehirlilik, çok çeşitli sanayi kaynaklı tehlikeler ve patlayıcılık gibi etkileri incelendiğinde diğer sanayi dallarına oranla daha çok düşük oranda olduğu bilinmektedir (Dağ 2019).

Bor'un çevreye olan etkisini minimum düzeye indirmek için cevherlerin zenginleştirmesi ve rafinasyonu sırasındaki bor içeren sıvı haldeki atıkların sızdırma özelliğine sahip olunan yapay gölet veya barajlarda depolanması, katı haldeki atıkların ise çevrenin olumsuz şekildeki etkilenmesini koruyarak muhafaza edilmelidir (Dağ 2019).

Az miktarda bor ve bor atığı, bitki büyümesinde zarardan ziyade elzem durumdur. Belli değerin üzerinde bitkilere sulama suyu vasıtasıyla toprakla buluşması bitkilerin kuruması ve giderek toprakta yüksek miktarda bor birikmesi halinde ise toprağı çoraklaştırması durumu ortaya çıkarabilmektedir **(**Yıldız 2010).

Çevreye ve atık sulara verilecek olan bor cevheri atıkları iyon değiştirici reçineler, kimyasal çöktürme yöntemleri, fiziksel adsorpsiyon, çözücü ekstraksiyon, buharlaştırılma-kristalizasyon gibi metotlarla uzaklaştırılabiliriz **(**Yıldız 2010).

1.8 Bor'un Geleceği

Bilim insanı olan veya olmayan bireylerinde bildiği üzere bor elementinin ülkemiz için ne kadar önemli, stratejik bir öneme sahip olduğu bilinmektedir. Bor elementi**,**

periyodik cetvelde B simgesiyle gösterilen, sert ve ısıya dayanıklı yapıya sahiptir. Özellikle son yıllarda ismini sürekli olarak her alanda gördüğümüz bu element, yaklaşık ilk olarak Tibet'te 4000 yıl önce farklı amaçlarla kullanıldığı bilinmektedir.

Daha sonraki dönemlerde Sümerler ve Hititler bor elementini altın ve gümüş işlemesinde, Eski Mısırlılar mumyalama işlemleri sırasında, Romalılar cam yapımında, Eski Yunanlılar temizlikte ve Araplar ise ilaç yapımında kullanmışlardır. Yani bor cevheri sanıldığının aksine çok eski geçmişe sahip bir elementtir.

Bor ve bor bileşiklerinin dünyadaki en çok rezerv kaynakları sırasıyla Türkiye, Rusya ve ABD'de bulunmaktadır. 21. yüzyılın en önemli cevheri olarak görülen bor mineralleri gübre ve tarımsal ilaçlardan cam endüstrisine, sabun ve deterjanlardan aleve dayanıklı ürünlere, yüksek enerji yakıtlarında, elektronik ve nükleer uygulamalar içeren yaklaşık 500'e yakın farklı proses ve endüstri alanında kullanılmaktadır. Türkiye bor madenlerinin %72,5'sine sahiptir. Düşük üretim ve ihracat oranından dolayı sanıldığı kadar ülkemize ekonomik fayda sağlamamaktadır.

Yapılan araştırmalar ve bilimsel verilere göre yakın bir zamanda dünya bor rezervleri tükenecek ve Türkiye'deki bor minerallerinin ekonomik ve bilim açısından önemi giderek artacağı görülmektedir. Bor cevheri ülkemiz ve tüm dünya için en az doğal gaz ve petrol gibi stratejik değere sahiptir. Doğalgaz ve petrolün, gaz yağı, fuel oil, akaryakıt, jet yakıtı, makine yağı, gibi kısıtlı alanlarda kullanımı varken, bor bu kullanımlara ilaveten bilgisayar, uzay ve havacılık, enerji ve savunma sanayi gibi yüzlerce sistemde çok rahat bir şekilde kullanılabilmektedir. Bunlara ilaveten sürtünme ve ısınmaya dayanaklı yapısı sayesinde uçaklarda ve uzay araçlarında rahatlıkla da kullanılmaktadır (Aslan 2018).

Bor ve bor içeren yakıtlar, ABD Savunma Bakanlığı Programında 1950 li yıllarda geleceğin stratejik yakıtı olarak adlandırılmış ve nükleer sanayi proseslerinde hariçinde önemli stratejik ürün olarak tanımlanmıştır (Kılıç 2004).

Bor madeninin yüksek oranda kullanılmasındaki artış, bor ve türevlerinin bir yakıt taşıyıcısı olarak kullanılmasıyla hedeflenmektedir. Enerji üretim aygıtları olan pil, akümülatör, yakıt tankı ve benzeri cihazlar verimliliği arttıran en önemli etken hidrojen gazının elde edilmesi, depolanması sorunudur. Çünkü -252◦C'de sıcaklıkta sıvılaşmakta, patlayıcı özelliği olan hidrojen gaz halinde iken ise çok büyük hacim kaplamakta olduğundan taşıma ve depolanması tehlikelidir. Bu depolama, taşıma ve tehlikeli özelliklerinden dolayı hidrojen gazı yerini bor bileşiklerinin yakıt taşıyıcısı olarak kullanılması büyük önem taşımaktadır (Kılıç 2004).

Türkiye dünyada %73'lük en yüksek rezerve sahibi olmasıyla dünya bor pazarında ve fiyatların belirleme imkân ve yetkisine sahiptir. Fakat ham maddeden çok bu madeni işletilip rafine ürün haline getiren teknolojik alt yapıya sahip olan ülkeler tarafından belirlendiği gözlemlenmektedir (Kılıç 2004).

Günümüzde motorlu araçlarda kullanılan petrol ve mazotun yerine alternatif olarak bor madenin kullanılacağı bilim dünyası tarafından sürekli ifade edilmektedir. Türkiye'deki bor rezervleri dünyaya yüzlerce hatta binlerce yıl yetmesi öngörülürken, Rusya bor rezerv ömrü 69 yıl ve ABD'nin rezerv ömrü 55 yıl gibi kısa bir süre olduğu öngörülmektedir. Dünya bor rezervleri ve yıllık tüketilen bor rezervleri göz önüne alındığında 80 yıl sonra Türkiye hariç başka bor kaynağı olmayacaktır. Bundan dolayı ülkemiz 21. yüzyılın madenini elinde bulunması stratejik ve ekonomik bir kazanç sağlayacağı öngörülmektedir (Kılıç 2004).

1.9 Bor Atıklarının Değerlendirilmesi

Son yıllarda artan çevre duyarlılığı, maden faaliyetleri esnasında atıkların depolanması, çevreye olan etkileri, hava, toprak ve su kirliliği ile ıslah çalışmalarındaki sorunları artmaktadır (Benti 2002, Erkan 2003, Batar 2009). Bu sorunlar madencilik alanında da kendisini hissettirmekte, madencilik faaliyetleri sonucu oluşan yan ürün ve atıkların çevreye zarar vermeden uygun bir şekilde bertaraf edilmesinde çeşitli yönetmelikler ve standartlar uygulanarak değerlendirilmesi gerekmektedir. Bor bileşikleri atıklarının uygun yöntemlerle çeşitli alanlarda değerlendirilmesi sonucunda; (Oruç vd 2004).

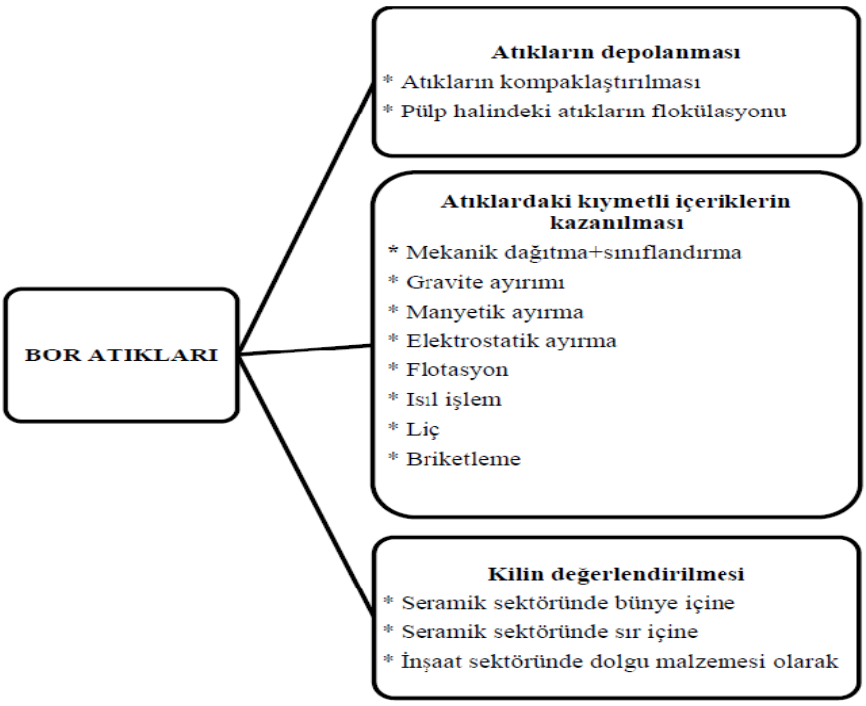
- ✓ Hali hazırda büyük bir potansiyel olan bor atık ve yan ürünlerin ülke ekonomisine katkı sağlaması,
- ✓ Stoklama maliyeti azalması,
- ✓ Çevre kirliliği belli oranda önlenmiş olması,
- ✓ Üretilecek yeni ürünlerle farklı kazanç sağlaması,
- ✓ Atıkların yer altı su stoklarını ve akarsuların kirletilmesinin azalması
- ✓ Bor atıklarının atılacağı göletlerin yapım maliyetleri ve kapladıkları alanlar azalmasını sağlayacaktır (Benti vd. 2002, Özdemir vd. 2003, DPT 2008).

1.9.1 Atık bor türevlerinin uygun proseslerde kullanımı

Bor cevherinin yapısında genellikle killi mineralleri bulunması, killi atıkların inşaat ve seramik sektöründe rahatlıkla kullanılabileceği bilinmektedir. Atık killerin ise tuğla yapımında kullanımı ile hem tuğla sektörüne hem tuğla için gerekli olan hammaddelerin kullanımının azalmasına hem de işletmedeki atıkların depolanması ve atılması sırasında ortaya çıkan problemler minimum seviyeye indirgenmiş olacaktır. Atık killer seramik sektöründe frit, sır ve masse yapımında, ayrıca inşaat sektöründe ise çimento ve betona ilave edilerek katkı malzemesi, ayrıca dolgu malzemesi olarak köprü ile baraj gibi yapılarda kullanılabilmektedir (Ak 2011).

1.9.2 Atıkların depolanması

Bor ve bor bileşikleri üretim tesislerinde cevher zenginleştirme işlemi sonucu ortaya çıkan ince atıklar bor atıklarının depolandığı atık barajına gönderilmeden belirli yöntem veya tekniklerle borlar kazanılmalı ve atıkların atık sahasında çok fazla yer kaplamaması için preslenerek kompaklaştırılmalı. Geriye kalan ise tikinerlere beslenmelidir. Etkili bir çökelme işleminden sonra suyu yeniden kazanılan nihai atıklar diğer endüstriyellerde kullanılma olanağı düşünülerek barajlarda stoklanmalıdır (Ak 2011). Şekil 1.16'da bor atıklarının değerlendirilmesinde mevcut seçenekler verilmektedir.



Şekil 1.16 Bor atıklarının değerlendirilmesinde mevcut seçenekler (Benti vd. 2002)

1.10 Borik Asit Üretim Yöntemleri

Dünyada borik asit üretiminde en yaygın bor cevherleri olarak kolemanit ve tinkal kullanılmaktadır. Amerika'da tinkal cevherinden, Avrupa ve Türkiye'de ise kolemanit cevherinden üretim yapılmaktadır (Beşiktaş 2006, Kunt 2016).

Kullanılan bor cevherlerinin bazılarının sudaki çözünürlüğü yüksek olmasına rağmen, bazı bor cevherlerinin ise çok düşüktür. Doğal borik asit (sasolit) hariç diğer bor minerallerinin geneli H_2SO_4, HCl, HNO_3, gibi borik asitten daha kuvvetli asitlerle reaksiyonu sonucu borik asit elde edilmektedir. Elde edilen borik asit kristalizasyonla ayrılmaktadır (Yavaşoğlu vd. 1998).

1.10.1 Üleksit cevherinden borik asit üretimi

Üleksit cevherinden borik asit üretiminde, üleksit minerali kuvvetli bir asit olan hidroklorik asitle reaksiyona girmektedir. Reaksiyon sonucunda çözelti kristallendirilerek borik asit elde edilmektedir. Borik asit çözeltilerinin soğutulmasıyla

kristallenen borik asit kristalleri süzme işlemi yardımıyla ayrılır. Bu yöntemde üleksit cevheri çözünme işleminde çözeltiye geçen safsızlıklar sönmüş kireç ilavesi ile azaltılmaktadır (Dağ 2019).

Eşitlik 1.5'te üleksitin HCI ile reaksiyonu verilmektedir;(Genel *et al*. 2016)

$$Na_2O{\cdot}2CaO{\cdot}5B_2O_3{\cdot}16H_2O_{(k)} + 6HCI \rightarrow 2NaCI + 2CaCI_2 + 10H_3BO_3 + 4H_2O \qquad (1.5)$$

1.10.2 Elektrolitik yöntemle borik asit üretimi (Tinkalden elektroliz yöntemiyle borik asit üretimi)

Çeşitli borik asit üretim yöntemlerinden olan elektrolitik yöntem ülkemizde elektroliz tekniği kullanılarak 80ºC'deki sulu tinkal çözeltisinden borik asit üretilebilmektedir. Bu yöntemde borik asitin yanında yan ürün olarak NaOH'da üretilmektedir. Bu tekniğin avantajı, yan ürün olarak oluşan NaOH'ın NaCl'den üretildiğindeki yan ürün olan klor gazının çıkmaması, yani elektroliz prosesiyle klorun olmadığı NaOH üretimine katkı sağlamaktadır (Bulutçu vd. 1987)**.**

Bu prosesde gerçekleşen reaksiyonlar Eşitlik 1.6 – 1.9'deki gibi verilebilir:

Çözünme ve hidroliz: $Na_2B4O_7 + 5H_2O \rightarrow 2Na^+ + 2H_2BO_3^- + 2H_3BO_3$ (1.6)

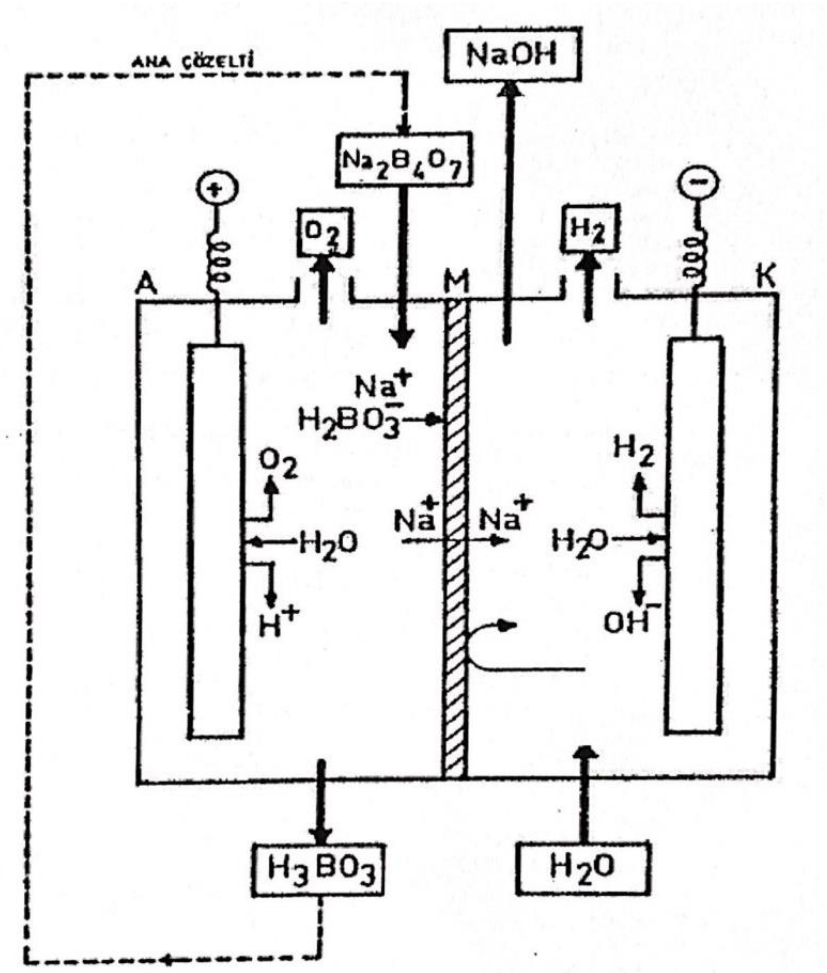
Anod reaksiyonu: $2H_2BO_3^- + H_2O \rightarrow \frac{1}{2}O_2 + 2H_3BO_3 + 2e^-$ (1.7)

Katod reaksiyonu: $2Na^+ + 2H_2O + 2e \rightarrow H_2 + 2NaOH$ (1.8)

Toplam reaksiyon: $Na_2B_4O_7 + 8H_2O \rightarrow 2NaOH + 4H_3BO_3 + H_2 + \frac{1}{2}O_2$ (1.9)

Bu elektroliz prosesinin temel çalışma prensibi Şekil 1.17'de görülmektedir. Bu yöntem, iki farklı yolla gerçekleştirilebilmektedir. Bunlar civa katodlu elektroliz ve membranlı elektrolizdir.

Ayrıca boraksın elektrolizine dayanan bir patentte tinkal cevherinden borik asit üretimi gerçekleştirilmektedir (Tolun *et al.* 1984).



Şekil 1.17 Katyon değiştirici membranlı elektroliz sistemiyle borik asit ve sodyum hidroksit üretimi (A: Anod, B: Katod, M: Katyon değiştirici membran) (Bulutçu vd. 1987)

1.10.3 Tinkal cevherinden borik asit üretimi

Dünyada, endüstriyel sanayide uygulanan tinkal cevherinden borik asit üretim reaksiyonu Eşitlik 1.10'da verilmektedir. Tinkal cevherinin sülfürik asitle reaksiyonda yan ürün olarak oluşan sodyum sülfat oluşur. Borik asit çözeltisinin ise kristallendirilerek ürün borik asit üretimi yapılmaktadır (Çelikoyan 2008).

$$Na_2B_4O_7.10H_2O + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + 4H_3BO_3 + 5H_2O \quad (1.10)$$

Dünyada tinkal cevherinden en çok borik asit üretimi ABD'de yapılmaktadır. Tinkal yapısındaki kristal suyunun yaklaşık yarısını uzaklaştırdıktan sonra piyasaya Rasorit-46 adıyla sunulur. Yapısında yaklaşık olarak %46 B_2O_3 barındıran Rasoit 46, tinkalden kalsinasyonla elde edilmekte ve boraksın stabil formu olan boraks pentahidrat olmaktadır. Şekil 1.18'de ham boraks pentahidrattan borik asit üretimine ait proses akım şeması görülmektedir (Tolun 1981).

Eşitlik 1.6'ya göre 1 mol H_2SO_4 kullanılarak yaklaşık 4 mol H_3BO_3 kristalleri üretilmektedir. Ancak kolemanitten mineralinden borik asit üretiminde ise 1 mol H_2SO_4 kullanımına karşılık 3 mol H_3BO_3 elde edilmektedir. Bu nedenle kolemanit yerine tinkal kullanılarak borik asit üretimi daha uygundur. Ayrıca bu proseste ticari değeri olan ve satılabilir yan ürün olarak Na_2SO_4 üretilebilmektedir. Türkiyede doğal Na_2SO_4 kaynakları yüksek olan bölgelerde tinkal cevherinden borik asit üretme prosesinin avantajları azalmaktadır (Bilal 2003).

Kolemanit cevheri kullanılarak üretilen proseslerde yan ürün olan jipsin herhangi ticari kıymeti olmamakla birlikte atık bir madde depolama problemi oluşturmaktadır. Fakat düşük çözünürlüğe sahip olan jips olduğundan borik asitten rahatlıkla ayrılabilmekte ve üretim sürecinde uygulama şartlarını bozmamaktadır. Bunun aksine tinkalden üretim prosesindeki Na_2SO_4 yan ürünün çözünürlüğü çok fazladır (Bulutçu vd. 1987).

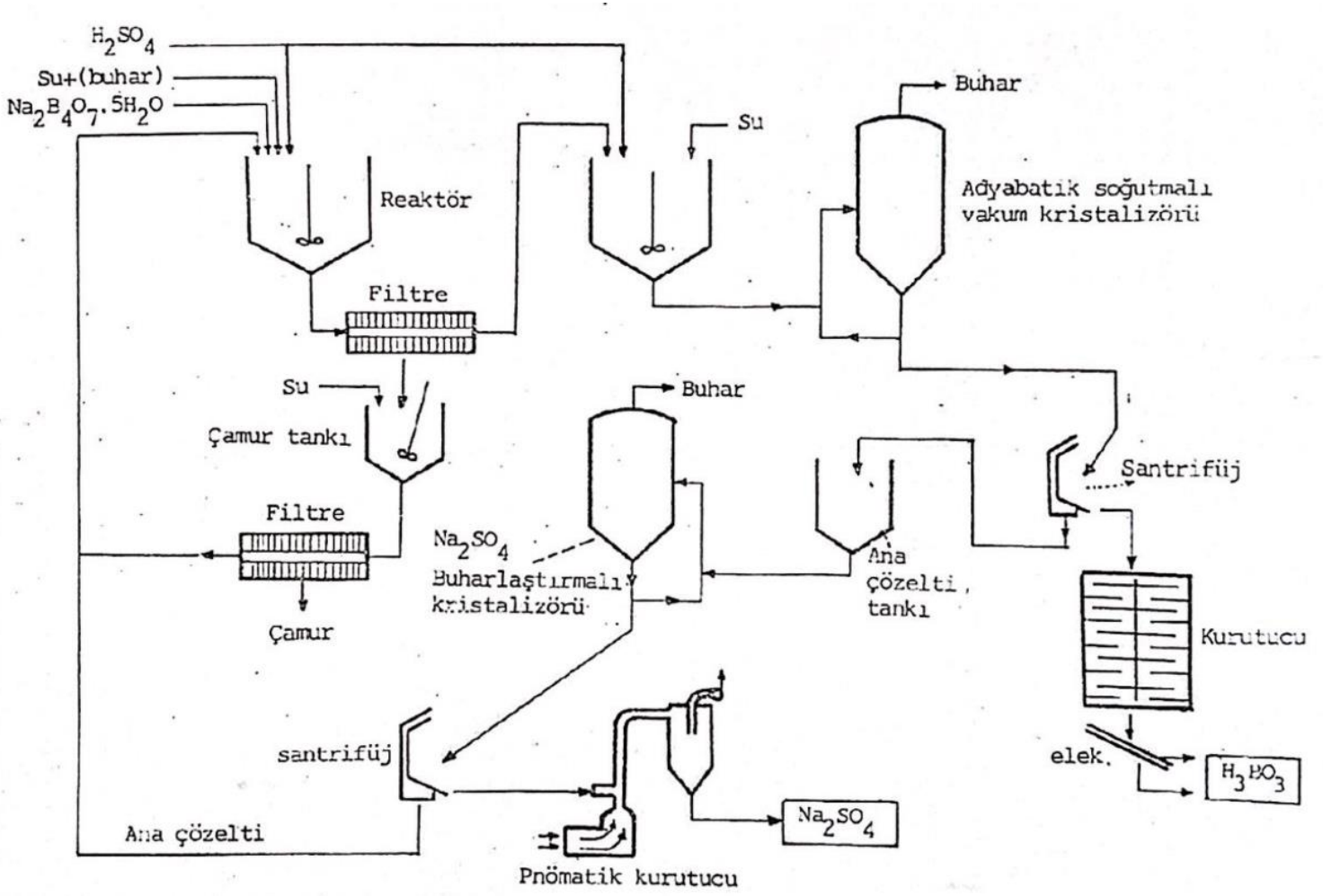
Literatürde sülfürik asit yardımıyla tinkal mineralinden borik asit ve sodyum sülfat üretimi için 2 yöntem vardır. Birinci yöntem sıcak ortamda sodyum sülfatın üretimidir.

Bu prosesin temel noktası sıcaklık artışıyla (100°C'e kadar) borik asitin çözünürlüğü giderek artmakta iken, Na_2SO_4 ün çözünürlüğünün ise yaklaşık 33°C'de pik yapıp ve bunun üzerindeki sıcaklıklarda azalmaya başlamaktadır. 95-99°C aralığındaki sıcaklıklarda yürütülen bu reaksiyondan elde edilen çözeltiden (35-45°C) gibi düşük sıcaklıklarda borik asit kristallendirilmesinin ardından, çözeltideki suyun kaynatma yoluyla uzaklaştırılmaktadır. Suyu uzaklaştırılan doygun hale getirilen Na_2SO_4 kristallendirilmesiyle elde edilmektedir (Taylor 1953, Tekin 2010).

Uygulanan farklı proseslerde sodyum sülfatın soğuk ortamda borik asit çözeltisinin kristallendirilmesinden üretilmektedir. Çözeltiden borik asit eldesinden ardından çözeltinin daha düşük sıcaklıklara soğutulmasıyla Na_2SO_4 elde edilmektedir. Oluşan sodyum sülfat dekahidrat formundadır. Sodyum sülfat dekahidratın kullanım alanı kısıtlı olduğundan yüksek sıcaklıklar sayesinde susuz hale getirilmesi gerekir. Suyu uzaklaştırma yüksek maliyet oluşturduğundan bu yöntemin avantajı kaybolmaktadır.

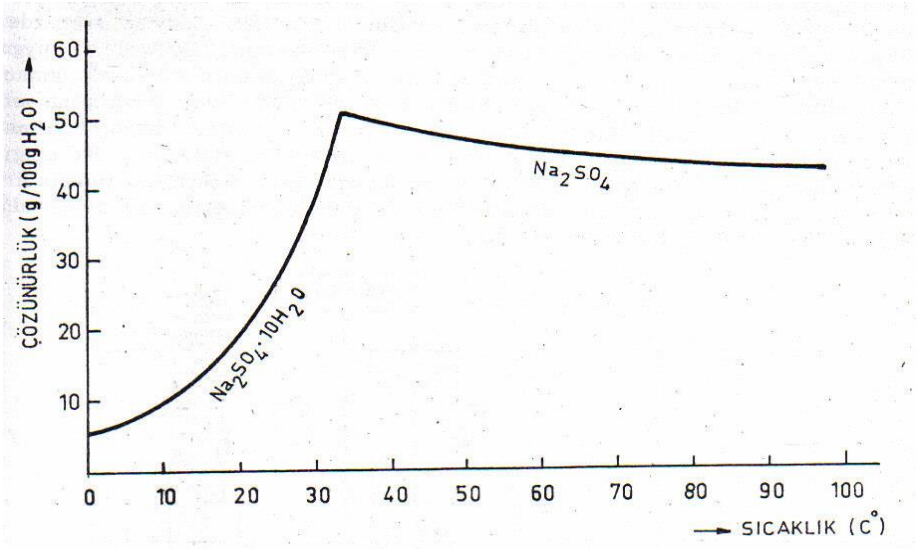
Literatürdeki farklı bir yöntemde ise tinkalden borik asit üretimdeki yöntemlerin birinde, tinkal cevherinin nitrik veya klorik asitte çözünmesiyle borik asit üretilmektedir (Balkan vd. 1979). Fakat bu proseste kuvvetli asitler olan nitrik ve klorik asitin deformasyon kuvvetinden dolayı ekipman ömürlerin kullanım süresini azaltmakta ve borik asit üretimin maliyeti artmaktadır (Bulutçu vd. 1997).

Diğer bir yöntemde ise tinkal cevherini zayıf asit olan propiyonik asitle reaksiyonundan borik asit üretimine uygun bir proses olarak kesikli reaktörde uygulanmıştır. Bu çalışmanın proses şartları; reaksiyon sıcaklığı, karıştırma hızı ve propiyonik asit konsantrasyonudur. İlaveten üründe ise reaksiyon kinetiğindeki kristal boraks ile borik asitin kristal boyutu dağılımı ve dönüşüm profili araştırılmış ve prosesi tanımlaya çalışılan istatistik yardımıyla matematiksel bir model türetilmiştir. Petrokimya proseslerinde yan ürün olarak büyük miktarda propiyonik asit üretildiğinden borik asit üretim fabrikalarının bu petrol işletmelerine yakın kurulmasının büyük ekonomik kazanç sağlamaktadır (Nezhad 2004).



Şekil 1.18 Tinkalden borik asit üretimi prosesi diyagramı **(**Civelekoğlu vd. 1987**)**

Sodyum sülfatın çözünürlüğü Şekil 1.19'de görüldüğü gibi belli bir sıcaklığa kadar artması ve belirli pik değerinden sonra düşeceğinden buharlaştıkça kristallenmektedir. Kristal lapa santrifüjlenmekte ve kristaller döner bir kurutucuda yüksek sıcaklıkta kurutulmaktadır (Tolun 1981).



Şekil 1.19 Sodyum sülfatın çözünürlüğü (Tolun 1981)

1.10.4 Kolemanit cevherinden borik asit üretimi

Kolemanitten cevherinden borik asit üretimi Eşitlik 1.11'deki te görüldüğü gibi kolemanitin borik asitten daha kuvvetli olan H_2SO_4, HCl, HNO_3, CO_2 gibi herhangi bir asitle reaksiyonu sonucu üretilebilmektedir (Karakaş 2012).

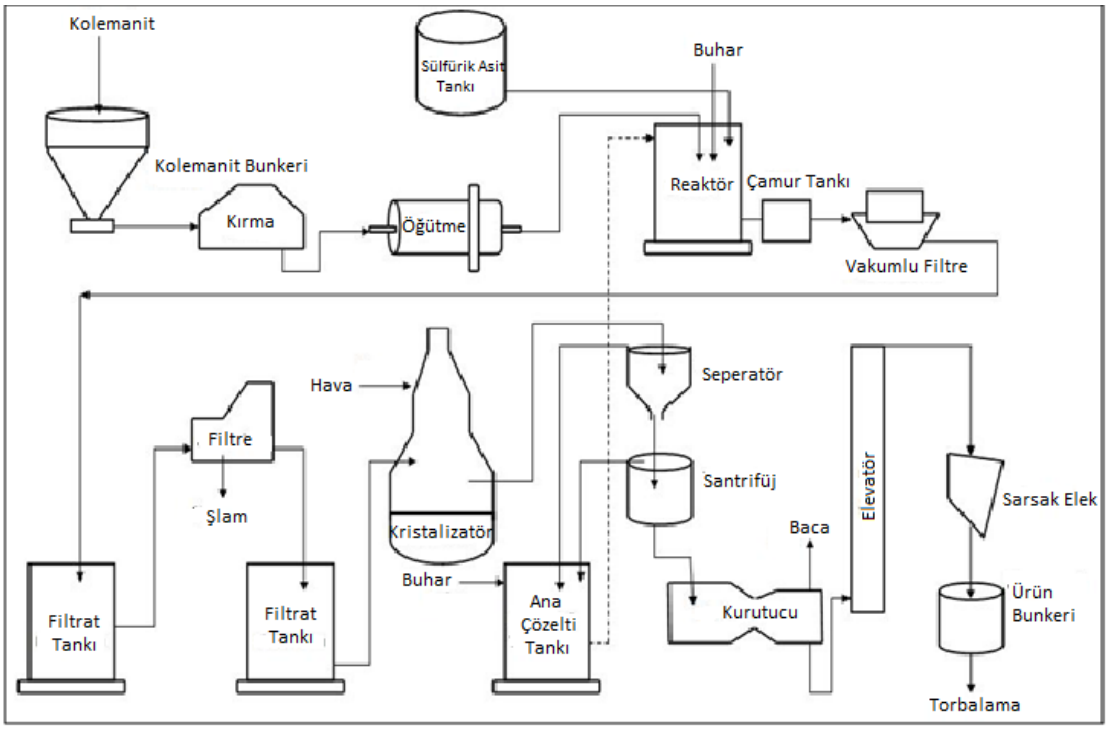
$$Ca_2B_6O_{11}.5H_2O + 4HX + 6H_2 \rightarrow 6H_3BO_3 + 2CaX_2 \quad (1.11)$$

Endüstride ise bu reaksiyonda kullanılacak asit, maliyeti, üretim kolaylığı ve sağladığı avantajlar nedeniyle kuvvetli bir asit olan H_2SO_4'tir. Türkiye'de de bu yöntemle borik asit üretimi yapılmaktadır. Bu üretim reaksiyonu Eşitlik 1.12'e göre gerçekleşmektedir (Yorulmaz 2014).

$$Ca_2B_6O_{11}.5H_2O + 2H_2SO_4 + 6H_2O \rightarrow 6H_3BO_3 + 2CaSO_4.2H_2O \quad (1.12)$$

%40–45 oranında B_2O_3 içeren kolemanit cevheri açık saha madenciliği prosesiyle madenden çıkarılarak çeneli kırıcı yardımıyla 35–50 mm boyuta ve çekiçli kırıcı yardımıyla da 10 mm boyuta küçültülmektedir (Yılmaz 2009). Kolemanit reaktörde sıcak H_2SO_4 ile karıştırılarak reaksiyona girmektedir. Reaktör içindeki çözeltinin sıcaklığı 95°C civarındadır. Reaktörün ısınması su buharı ile sağlanmaktadır. Kolemanitin sıcak sülfürik asit çözeltisi sonucu oluşan borik asit çözelti içerisinde kalırken, borik asitten çok düşük çözünürlüğü sahip olan jips ($CaSO_4.2H_2O$) çözeltide doygunluk değerine vararak kristallenme sağlanmaktadır (Kuşkay vd. 2011).

Reaktörden alınan çözeltideki çöken jips ve inert katılar filtreden geçirilerek oluşan yan ürün olan jipsden ayrılmış olmaktadır. Derişik çözelti, yaklaşık olarak 30°C'ye soğutularak kristallendirilmektedir. Elde edilen doygun çözelti santrifüj yardımıyla, borik asit kristallerini ana çözeltiden ayrılmış olur. Reaksiyon sonucu filtrasyonla ayrılan jipsin çözünürlüğünü düşük olmasıyla çözeltiden kolayca ayrılabilmektedir. Jipsin aşırı doygunluğunu düşürmek ve borik asit kristalizasyonu süresince jipsin çökmesi için reaksiyon 3-3,5 saat arasında sürmektedir (Kuşkay vd. 2011). Kalan yaklaşık olarak %10 borik asit içeren ana çözelti reaktöre gönderilmek için stoklanır. Santrifüjdeki yaklaşık %3 nem içeren borik asit kristalleri yataklı kurutucuda kurutulduktan sonra paketlenmektedir (Yılmaz 2009). Akışkan yataklı kurutucuda kurutma sırasında hava akımı ile kaçan çok küçük borik asit kristalleri siklon ve gaz yıkayıcı aparatlarıyla geri sisteme dahil edilir (Kuşkay vd. 2011). Ülkemizde borik asit üretimi Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğünün Bandırmadaki Borik asit fabrikalarında gerçekleştirilmektedir. Fabrikanın kapasite yıllık olarak 130.000 ton'dur. Şekil 1.20'de borik asit üretiminin prosesinin basitleşmiş akım diyagramı görülmektedir (Yılmaz 2009).



Şekil 1.20 Kolemanitten borik asit üretim prosesinin basitleştirilmiş şekli (Bulutçu 2012)

1.11 Sülfürik Asit Ortamında Kolemanit Cevherinden Borik Asit Üretimindeki Proses Sorunları

Kolemanit cevherinden borik asit üretimi teorik olarak basit bir proses gibi gözükse de kolemanit cevheri yapısında bulunan safsızlıklardan dolayı karmaşık bir yapıya sahip olmaktadır. Kolemanit cevherinde içerisinde kil yapılı bileşikler, farklı borat yapılı mineraller, kalsit, dolomit, arsenik, demir, kalsiyum sülfat yapılı bileşikler (jips, anhidrit, hemihidrat) cevherde safsızlıkları oluşturmaktadır (Özekmekçi 2015).

Borik asit üretimindeki sülfürik asit hem kolemanit mineraliyle hemde cevherin yapısındaki kil kaynaklı ve diğer safsızlık oluşturan mineralleri çözerek reaksiyon gerçekleştirmektedir. Yüksek sıcaklıkta kilin reaksiyona girmesi sonucu, hem düşük çözünürlüğe sahip silis jeli hemde yüksek çözünürlük ve prosesin herhangi bir kademesinde çöktürülemeyen K, Mg, Al, K, Fe, Na geçişleri olmaktadır. Bu safsızlıklara ilaveten, arsenik yapılı minerallerden de arsenik geçişi olmaktadır.

Çözeltide çöken demir boratlar verim kaybı ve borik asit kristalizasyonunu olumsuz etkilemektedir (Çelikoyan 2008).

Borik asit konsantrasyonunun azaltılmasının, çözeltiye geçen magnezyum miktarında değişiklik gözlenmemiştir. Bu durumda ana çözeltideki sülfürik asit yoğunluğunun azalmasıyla da çözeltiye aktarılan magnezyum iyonunda herhangi bir değişim gözlenmemiştir. Üretilen borik asit içerinde $MgSO_4$ miktarının fazlalığı ürün safsızlığını azaltmaktadır (Ceyhan 2000).

Çözeltiden magnezyum iyonunu azaltmak için katyonik iyon değiştirici reçineler kullanılmaktadır. Bu yöntem fazlaca atık oluşumundan ve çok fazla reçine kullanılmasından ekonomik açıdan da bir avantaj sağlamaktadır **(**Kalafatoğlu *et al.* 2000**).**

Kolemanit mineralinin kimyasal bileşimi borik asit üretimi yaparken bazı dezavantajlar yaratmaktadır. Kolemanitin yapısındaki sodyum ve kalsiyumun yanı sıra yan mineral olarak stronsiyum ve magnezyum boratlar, montmorillonit grubu içeren killi yapılar, kalsiyum ile magnezyum kaynaklı dolomit ve kalsit bileşikleri bulunmaktadır. Bu yan mineraller kuvvetli bir asit olan sülfürik asit ile reaksiyonunda veya borik asit ile çözünmesinde çözeltiye prosesin verimini düşürecek derecede önemli miktarda iyonlar geçmektedir (Bulutçu 2002). Borik asit üretiminde reaksiyon ortamındaki H_2SO_4 konsantrasyonu arttıkça kolemanitin yapısındaki killi yapılar mineralleri daha fazla çözünür. Böylece yapıya sülfat kaynaklı $MgSO_4$ ve yüksek çözünürlüklü sülfatların çözeltiye geçişi hızlanmaktadır. Safsızlıkların tek kaynağı cevherin yapısındaki killerdir. Safsızlık oluşturan yüksek çözünürlüğe sahip yapılar borik asit kristallerinin yıkanmasıyla uzaklaştırılabilmektedir. Fakat yıkama çözeltileri fabrikada sistemden atılmadığından zamanda safsızlıklar bertaraf edilememektedir. Bu durumda ana çözeltinin deşarjı edilmesi icap eder. Deşarjda hem borik asit verimliği kaybına hem de çevresel problemlere temel oluşturmaktadır (Kuşkay 2008).

Üretim prosesinde karşılaşılan sorunların için reaksiyon, cevherin yapısındaki yan minerallere etki etmeyecek ortamda gerçekleştirilmelidir. Bu da killi yapıları çözmeyecek derecede zayıf fakat borik asitten daha kuvvetli asitler ile gerçekleştirilmelidir. Bu proses için etkin olan asitler, organik yapılı olan propiyonik ve asetik asitlerdir (Bulutçu 2002). Bu konuda yapılan çalışma verilerine bakıldığında, organik asitler ile gerçekleştirilen reaksiyonlarda çözeltiye geçen safsızlıkların kontrol edilebileceğini göstermiştir **(**Ertekin 2005, Bulutçu *et al*. 2008). Borik asit üretiminde safsızlık sorununun minimuma düşürmek için cevherdeki yan minerallerin çözünmesinin azaltılıp cevherin ise maksimum çözünme şartlarının belirlenmesi için asetik asit, propiyonik asit ve sülfürik asitle birlikte kullanılmıştır (Çelikoyan 2010).

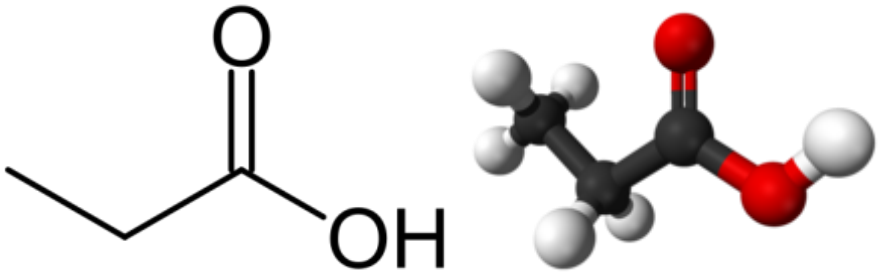
1.12 Propiyonik Asitin Özellikleri

Propiyonik asit, CH_3CH_2COOH molekül formülü sahip, renksiz, berrak, hafif keskin kokulu bir sıvı özelliğindedir. Propiyonik asite ait temel fiziksel ve kimyasal özellikleri Çizelge 1.5'te verilmiştir.

Çizelge 1.5 Propiyonik asitin fiziksel ve kimyasal özellikleri (Ayan 2019)

Özellikler	Değerler
Kimyasal formülü	CH_3CH_2COOH
Kapalı formülü	$C_3H_6O_2$
Molekül Ağırlığı	74,08 g/mol
Yoğunluk	0,992 g/cm^3 (20°C'de)
Erime Noktası	-21°C
Kaynama Noktası	141°C
Parlama Noktası	54°C
Suda Çözünürlük	Çözünür
Kırılma İndisi	1,3843 (20°C'de)
Viskozite	1,02 cp (25°C)
Asidite (pKa)	4,88 (25°C'de)

Propiyonik asit temel olarak gıda, ilaç ve kimya endüstrisi başta olmak üzere onlarca endüstride kullanılmaktadır. Propiyonik asit gıdalarda; tahıl muhafazasında, küflere karşı korumada ve lezzet arttırmada, ekmek ve diğer gıdalarda ise mantar öldürücü olarak kullanılmaktadır. Kimya endüstrisinde termoplastiklerin üretimi ve anti-artritik ilaçların üretiminde temel görev almaktadır. Ayrıca kozmetik, kauçuk boya, tekstil ve zirai ilaçların yapımında çözücü olarak kullanılmaktadır. Propiyonik asite ait 2D ve 3D yapısal görüntüsü Şekil 1.21'de verilmektedir (Ayan 2019).



Şekil 1.21 Propiyonik asit 2D ve 3D yapısal gösterimi (Ayan 2019)

Propiyonik asit kimyasal sentez yoluyla petrokimyasal yollarla üretilir (Ulmann's 2003). Temel üretim prosesi olarak propan, propanaldehit ve propiyonaldehitin aerobik oksidasyonu ve etilen karbonilasyonun nikel katalizörlüğü varlığında Eşitlik 1.13'te üretimi sağlanmaktadır.

$$H_2C{=}CH_2 + H_2O + CO \rightarrow CH_3CH_2CO_2H \qquad (1.13)$$

Propanaldehitin aerobik oksidasyonu ile üretim mekanizması aşağıda verilmiştir. Bu reaksiyon 40-50°C'e sıcaklıklarda kobalt veya manganez iyonlarının varlığında 1.14' deki gibi hızla ilerler.

$$CH_3CH_2CHO + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CH_3CH_2COOH \qquad (1.14)$$

Propiyonik asit bu reaksiyon mekanizmalarına yanında asetik asit üretiminde yan ürün olarak elde edilir.

Petrokimya ürünlerinin maliyetinin artmasıyla propiyonik asitin temel üretimi fermantasyon çözeltilerinden geri kazanılması gittikçe önem kazanmaya başlamıştır. Sıvı yüzey aktif ve reaktif ekstraksiyonu, destilasyon ve adsorpsiyon, ters osmoz ve anyon değişimi gibi yöntemlerle geri kazanımlar sağlanmaktadır. Bu yöntemlerin kendilerine göre avantajları ve dezavantajları vardır. Reaktif ekstraksiyonu yöntemi, atık sularda ve fermantasyon ortamındaki çözeltilerden geri kazanım için başarıyla uygulanan yöntemdir (Ayan 2019).

1.13 Reaksiyon Kinetiği

Kimyasal kinetik; reaksiyona giren türler üzerine reaksiyon hızını, reaksiyonu etkileyen girdileri ve reaksiyon basamaklarının izlediğini belirleyen bir alandır. Kimyasal reaksiyonların çoğunluğu belirli adımları takip ederek gerçekleşir. Bir reaksiyonun izlediği tek basamaklı reaksiyonların tümü, reaksiyon basamaklarını oluşturur ve reaksiyon mekanizmasındaki atom, iyon veya moleküllerin ne tür reaksiyonlara karıştığı görülür. Reaksiyon hızı, en yavaş reaksiyon basamağındaki hıza eşittir. Teknolojik proseslerde reaksiyonun kinetiğinin belirlenmesiyle reaktör tasarımı belirlenir. Kimyasal kinetik açısından reaksiyonlar, reaktör içerisindeki fazın tipine ve sayısına göre ikiye ayırabiliriz (Levenspiel 1999, Saçak 2004).

1. Homojen reaksiyonlar**:** Katı reaktiflerin gözenekli yapıya sahip olduğu ve akışkanların taneciğin içine rahatça girebildiği durumlarda, akışkan ile katı arasındaki reaksiyonun katı faz içinde homojen olabilecek şekilde gerçekleştiği ve homojen reaksiyonunun tepkime hızını kontrol edebildiği düşünülür. Bu reaksiyonların hız eşitlikleri homojen reaksiyonlardaki hız modelleriyle kullanılır (Levenspiel 1999, Yıldız 2010). Homojen reaksiyonlar, katalitik olan ve katalitik olmayan reaksiyonlar olmak üzere iki kısma ayrılır. Katalitik reaksiyonların gerçekleşmesinde yeri olan katalizörler, reaksiyonun gerçekleştiği fazda olması gerekmektedir (Doğan 2009).

2. Heterojen reaksiyonlar: Adında anlaşılacağı gibi reaksiyonun en az iki farklı fazda gerçekleşmesi gerekmektedir. Heterojen reaksiyonlar endüstriyel sanayin temel reaksiyonu niteliğindedir. Heterojen reaksiyonlar katalitik olan ve katalitik olmayan reaksiyonlar olmak üzere iki kısma ayrılır. Katalitik olmayan heterojen reaksiyonlar; sıvı-sıvı, katı-akışkan (sıvı veya gaz), katı-katı sistemleri ve sıvı-gaz şeklinde olabilir (Levenspiel 1999). Heterojen reaksiyonların hızını etkileyen faktörler aşağıdaki şekilde sıralanabilir**;**

- ✓ Kütle transfer katsayıları ve akışkan fazın difüzyon karakteristikleri
- ✓ Fazların temas şekilleri
- ✓ Kütlesel hız, türbülans derecesi gibi akışkan dinamiği ile ilgili faktörler
- ✓ Fazlar arasında ara yüzey alanı
- ✓ Reaksiyon kabının geometrisi
- ✓ Aktivasyon enerjisi, reaktant konsantrasyonları gibi kimyasal kinetik faktörleri
- ✓ Sıcaklık ve basınç (Şimşek 2018).

1.13.1 Akışkan-akışkan heterojen reaksiyonları

Heterojen akışkan-akışkan reaksiyonları, üç uygulama durumu için geçerlidir. Bunlardan ilki, istenilen ürünü elde etmek için oluşan reaksiyonlardır. Bu tür reaksiyonlar kullanım alanı oldukça geniştir ve özellikle kimya endüstrisindeki organik sentezlerin uygulamasında bulunulur. Sıvı-sıvı ve gaz-sıvı reaksiyonlarda da kullanılır. Sıvı-sıvı reaksiyonların bir örneği, nitrogliserin gibi malzemeler oluşturmak için organiklerin bir nitrik ve sülfürik asit karışımı ile nitrasyonudur. Sıvı benzen ve diğer hidrokarbonların klor gazı ile klorlanması, gaz-sıvı reaksiyonlarının bir örneğidir. Nitrik asit ile sodyuma ait reaksiyon 1.15'de verilmektedir.

$$NH_{3(g)} + Na_{(l)} \longrightarrow NaNH_2(s) + \frac{1}{2} H_2 \qquad (1.15)$$

Akışkan-akışkan reaksiyonlarda ikinci uygulaması ise istenmeyen bir bileşenin bir akışkandan ayrılmasını kolaylaştırmak için yapılabilir. Böylece, çözünen bir gazın su ile

absorpsiyonu, absorplanan çözünen ile reaksiyona girecek suya uygun bir malzeme ilavesiyle hızlandırılabilir.

Akışkan-akışkan sistemlerinin üçüncü uygulaması, homojen çok basamaklı reaksiyonlar için, sadece tek fazın kullanılmasıyla mümkün olandan çok daha gelişmiş bir ürün dağılımı elde etmektir. Aşağıdaki faktörler, bu sürece nasıl yaklaşacağımızı belirleyecektir.

Genel Hız İfadesi: İki ayrı fazdaki malzemeler reaksiyon gerçekleşmeden önce, birbirleriyle temas etmek zorunda kaldıklarından hem kütle transfer hızı hem de kimyasal hız, genel hız ifadesine yazılacaktır.

Denge Çözünürlüğü: Reaksiyona giren bileşenlerin çözünürlüğü, fazlar arası gerçekleşen hareketleri sınırlayacaktır. Bu faktör kesinlikle reaksiyonun bir veya iki fazda mı gerçekleşeceğini belirleyeceğinden hız denklemini etkileyecektir.

Temas Şeması: Gaz-sıvı sistemlerinde yarı kesikli ve zıt-akım temas şemaları hâkimdir. Sıvı-sıvı sistemlerinde, karıştırıcı çökelti ve kesikli temasın yanı sıra karşıt akışlı ve eş zamanlı temas akımları kullanılabilir.

Hız, denge ve temas etme modelinin birçok muhtemel permütasyonu düşünülebilir; ancak, bunların sadece bir kısmı teknik ölçekte yaygın olarak kullanıldığı anlamında önemlidir (Levenspiel 1999).

1.13.2 Akışkan- katı heterojen reaksiyonları

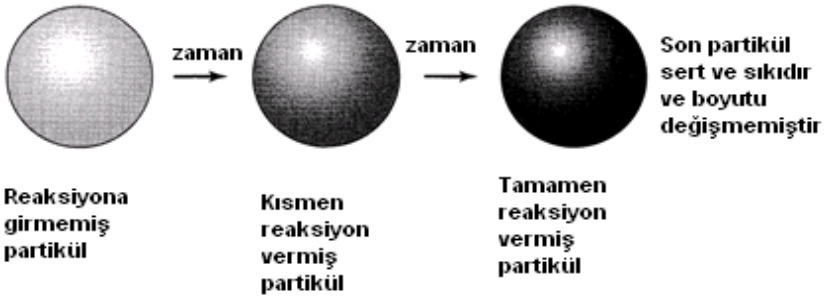
Heterojen reaksiyonlarda gaz veya sıvı bir akışkanın doğrudan katıyla teması sonucu reaksiyon vererek ürünlere dönüşmektedir. Oluşan reaksiyonlar Eşitlik 1.16 – 1.18'deki gibi açıklanabilir;

A (akışkan) + B (katı) → Akışkan ürünler (1.16)

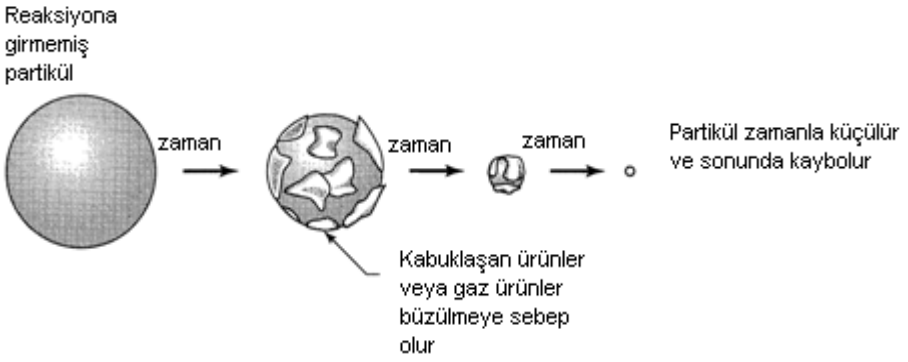
A (akışkan) + B (katı) → Katı ürünler (1.17)

A (akışkan) + B (katı) → Akışkan + katı Ürünler (1.18)

Tepkime sırasında katı taneciğin, kabuk oluşturabilen ve oluşturamayan bir kül tabakası bırakır. Bu kül tabakası önemli ölçüde safsızlıklar içerdiğinden veya reaksiyon gerçekleştirerek katı bir ürüne dönüştüğünde katı taneciklerin boyutu sabit kalır. Eğer üründe herhangi bir kabuk oluşmazsa taneciğin boyutu giderek küçülmeye başlayacaktır. Tepkimeye giren katı taneciklerin farklı davranışları Şekil 1.22 ve 1.23' de verilmektedir (Levenspiel 1999).



Şekil 1.22 Tepkimeye giren katı taneciğin değişim süreci (Levenspiel 1999)



Şekil 1.23 Tepkimeye giren katı taneciğin farklı değişim süreci (Levenspiel 1999)

Akışkan-katı reaksiyonları çok çeşitlilik arz etmekte ve büyük uygulama alanlarıyla endüstriyel sanayide önemi oldukça büyüktür. Katı tanecikleri reaksiyon sırasında

boyutunda bir değişmenin olmadığı duruma metal sülfürlerin metallerle oksitlenmesi, kalsiyum karbürün bileşiğinin kalsiyum siyonata nitrojenasyonu ve koruyucu bir tabaka oluşturarak metallerin kaplanması reaksiyonları verilebilir. Katı boyutunda değişim olduğu akışkan-tanecik reaksiyonları örnekleri ise; kömür briketleri, kül muhteviyatı düşük olan tahta karbonlu yapılı tahta malzemelerin reaksiyonları verilebilinir. Bu reaksiyonların gerçekleşmesi sırasında ısı açığa çıkmaktadır (Yıldız 2010).

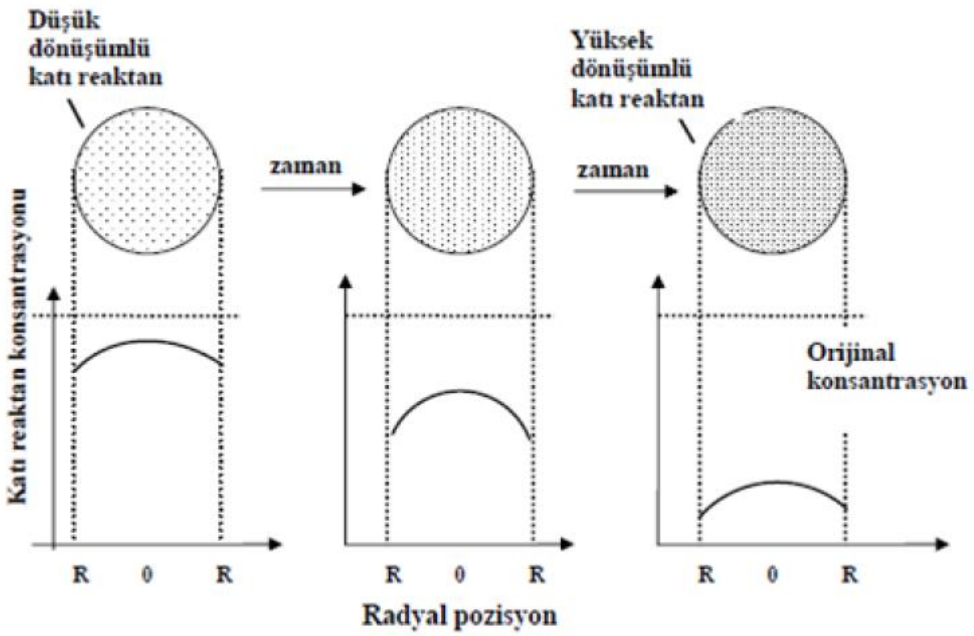
Akışkan-katı tanecik reaksiyon modelini belirlemek için birden fazla model önerilmektedir. Bunlar ilerleyen dönüşüm veya reaksiyon girmemiş nüve modeli olarak iki kısma ayrılır (Levenspiel 1999).

1.13.2.1 İlerleyen dönüşüm modeli

İlerleyen dönüşüm modelinde tepkime veren akışkanın gözenekli bir yapıya sahip olan katı partikülün içine girdiği ve daima partikülün her tarafında reaksiyonun gerçekleştiği kabul görülür. Böylece akışkan ile katı arasındaki tepkimenin homojenlik sağlandığı ve homojen tepkime hızının reaksiyonu kontrol eden basamak olduğu kabul edilir. Reaksiyon tanecik yapısı içinde değişik noktalarda, muhtemelen farklı hızlarda meydana gelebileceği düşünülmekte ve tepkimeye giren katı partikül içinde sürekli bir dönüşüme uğrar. Bu yüzden de tepkime olduğu sürece sürekli taneciğin merkezine doğru hala tepkimeye girmemiş bir nüve olması Şekil 1.24'te gösterilmektedir. Böyle tepkimelerin hız ifadesi homojen reaksiyonlar için belirlenen hız eşitlikleri ile gösterilir. Örneğin, birinci dereceden homojen ve ikinci derecede homojen reaksiyon modelleri için denklemler Eşitlik 1.19 ve 1.20'deki gibi verilebilir:

$-\ln(1-X)=kt$ (Birinci dereceden homojen reaksiyon hız eşitliği) (1.19)

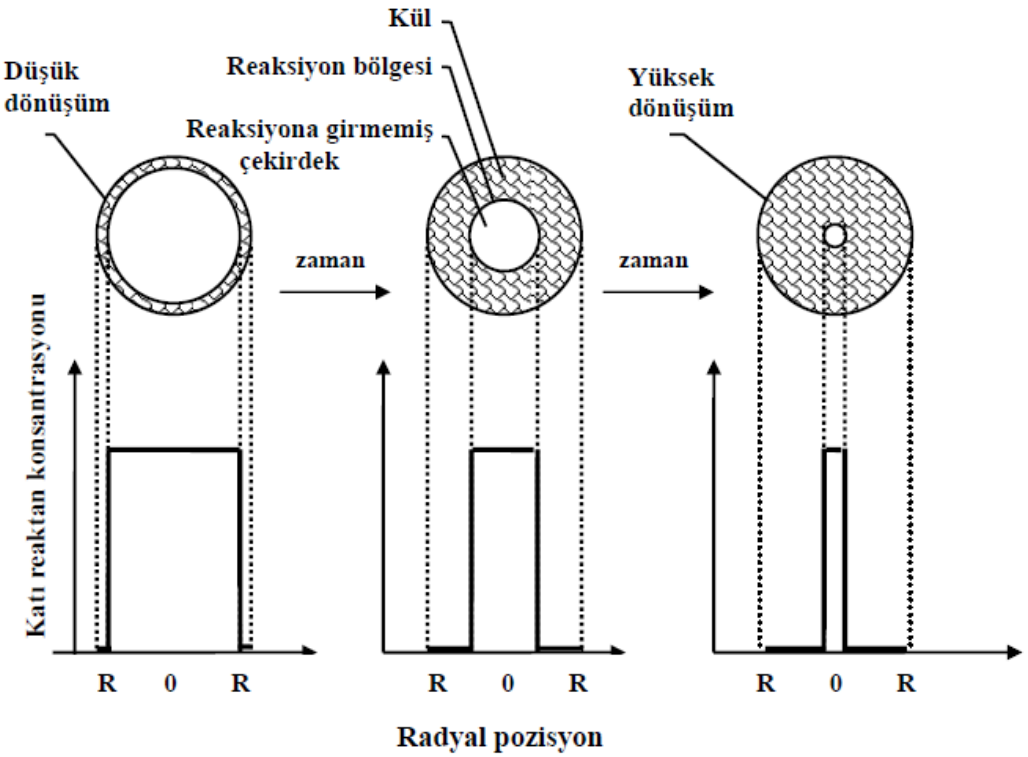
$-\frac{x}{1-x}=kt$ (İkinci dereceden homojen reaksiyon hız eşitliği (1.20)
(Levenspiel 1999, Karagöz 2018)



Şekil 1.24 İlerleyen dönüşüm modelinde, tepkimenin katı tanecik boyunca sürekli ilerleme hali (Levenspiel 1999)

1.13.2.2 Reaksiyona girmemiş çekirdek (nüve) modeli

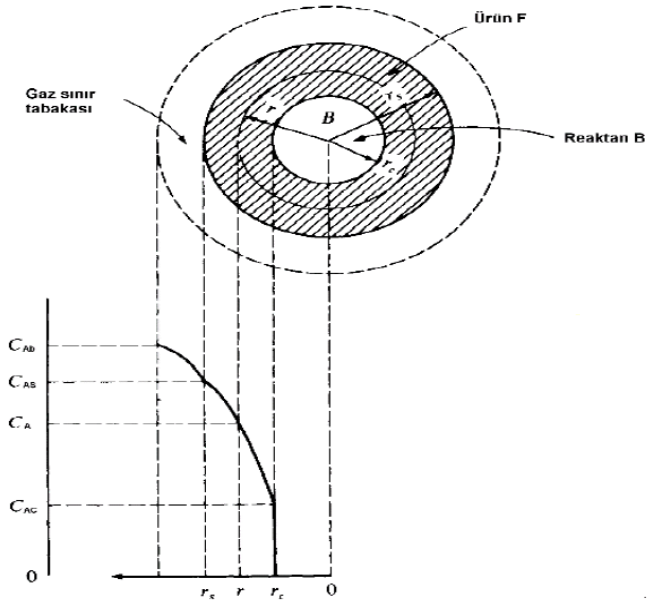
Bu nüve modelde, katı tanecik etrafındaki reaksiyonun ilerleyişi incelendiğinde ilk başta, reaksiyonun katı taneciğin dış kabuğunda meydana geldiği ardından reaksiyonun, katı içine doğru yöneldiği ve devam ettiği sürede daima taneciğin merkezinde hala reaksiyona girmemiş bir çekirdek yapının olduğu varsayılır. Böylece herhangi bir anda reaksiyona girmemiş çekirdek boyutunun küçülmesi gerçekleşir. Çekirdeğin etrafında kül olarak ifade ettiğimiz tamamen dönüşebilen ve inert katı kalmaktadır. Bu model, sabit boyutlu küresel tanecikler için reaksiyona girmemiş çekirdek modeli ve büzülen tanecik modeli olarak ikiye ayrılır (Aslan 2008, Doğan 2009, İnal 2009). Reaksiyona girmemiş çekirdek modelinde katı etrafındaki reaksiyon süreci Şekil 1.25'te görülmektedir.



Şekil 1.25 Reaksiyona girmemiş çekirdek modelinde katı etrafındaki reaksiyon süreci (Levenspiel 1999)

1.13.2.2.1 Sabit boyutlu küresel tanecikler için reaksiyona girmemiş çekirdek modeli

Bu modelde reaksiyon başladığı anda, reaksiyonda ürün olarak katı meydana geliyor ve ilerleyen süreçte katının kalınlığı artmaya devam etmektedir. Ancak reaksiyon gerçekleştiği sürece parçacığın merkezinde bir çekirdek olduğu varsayılır. Kısmen tepkimeye girmiş olan taneciklerin yapısını incelerken tepkimeye girmemiş katı maddenin ise ürün tabakası veya kül yapısı ile kaplandığını görürüz. Reaksiyona girmemiş nüve modelinin derişimi profili Şekil 1.26'te verilmiştir. Boyutu sabit olan küresel tanecikler için reaksiyona girmemiş nüve modelinde akışkan ile katı arasındaki reaksiyonun 5 aşamada gerçekleştiği kabul edilmektedir. Bunlar;



Şekil 1.26 Reaksiyona girmemiş nüve modelinin konsantrasyon profil görünümü (Levenspiel 1999)

1. Akışkanın, akışkan kütlesinden geçip kül filmine ulaşıncaya kadarki bir akışkan filmi direnci.

2. Akışkanın kül filminden reaksiyon yüzeyine geçerken bir kül (ürün) filmi direnci.

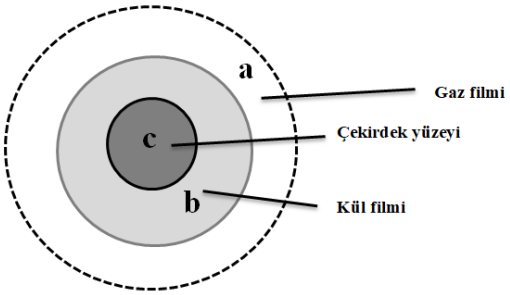
3. Reaksiyon yüzeyinde oluşan katının tepkime direnci.

4. Tepkime yüzeyinde oluşan gaz yâda sıvı ürünler, kül filminden akışkan filmine geçerkenki bir kül (ürün) filmi direnci.

5. Tepkime ürünü akışkan filminden akışkanın ana kütlesine geçerken bir akışkan filmi direnci (Levenspiel 1999**).**

İncelenen sistemde bu kademelerin hepsi bir arada bulunmayabilir. 4. ve 5. adımlar gaz halindeki ürünlerin oluşmadığı yâda tepkimenin tek yönlü olduğu durumlarda reaksiyona doğrudan direnç göstermezler. Bu direnç basamaklarının her biri reaksiyonun hızı üzerinde farklı direnç tepkisi gösterir ve en yüksek direnç reaksiyon hızını kontrol edici kademe olarak belirlenir (Levenspiel 1999). Şekil 1.27'deki gibi küresel tanecikte a bölgesinde olan kısımda direnç oluşuyorsa akışkan filminden difüzyon, taneciğin orta kısmı olarak gösterilen b bölgesinde direnç oluşuyorsa ürün

(kül) filminden difüzyon ve katının en iç kısmı olan c bölgesinde direnç meydana geliyorsa kimyasal reaksiyon ile kontrol edilen sistemler olarak tanımlanmaktadır (Levenspiel 1999, Dağ 2019).



Şekil 1.27 Heterojen reaksiyondan etkilenen partikülde direnç bölgeleri (Levenspiel 1999)

Bu modelde üç tip kontrol bulunmaktadır;

1) Akışkan filminden difüzyon kontrollü model

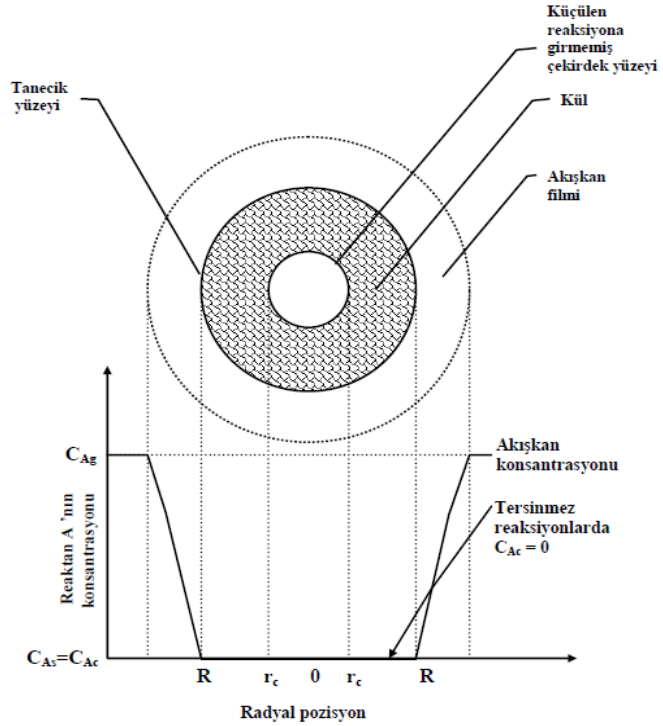
2) Kül (ürün) filminden difüzyon kontrollü model

3) Kimyasal reaksiyon kontrollü model

Akışkan filminden difüzyon kontrollü sistemler: Şayet katı etrafındaki küllü yapı poroz bir yapıya sahipse ve tepkime çok hızlı gerçekleşiyorsa bu aşamada külün oluşturduğu direnci göz ardı edilir ve tepkime akışkan filminden difüzyon kontrollü model olarak adlandırılır. Tepkime, Şekil 1. 28'deki gibi reaksiyona girmemiş nüve ile kül filmi ara yüzeyinde gerçekleşirse ve proses akışkan filminden akışkanın difüzyonuyla kontrol edilir. Tepkime hızının yüksek olmasından tepkime dış tabakasında akışkan reaktanın olmadığı kabul edilir. Bu kontrol sistemi için integre hız eşitliği Eşitlik 1.21 ve 1.22 ile ifade edilir (Levenspiel 1999, Karagöz 2018).

$$t = t^{*}. X_B \tag{1.21}$$

$$t^{*} = q_{B.}R / 3.b.k_{g.}C_{Ag} \tag{1.22}$$

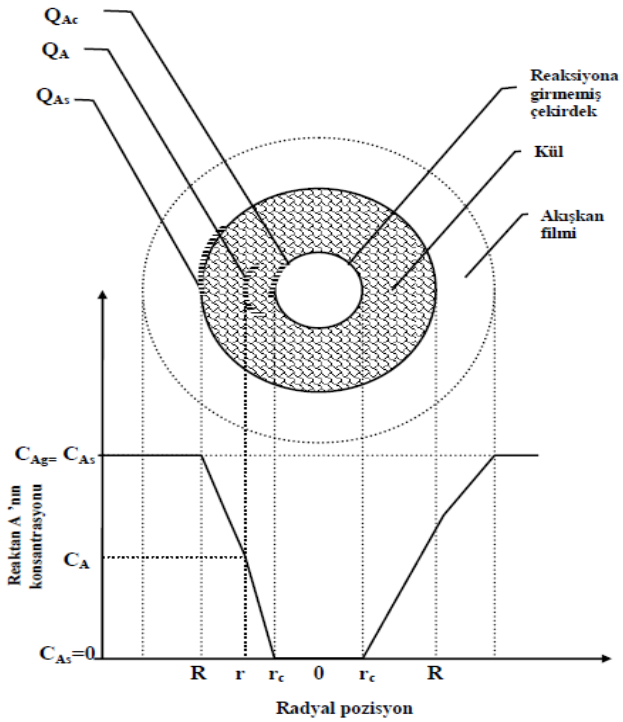


Şekil 1.28 Akışkan filminden difüzyon kontrollü durumda reaksiyona giren tanecik (Levenspiel 1999)

Kül (Ürün) filminden difüzyon kontrollü sistemler: Bu modelde hem akışkanın hemde reaksiyona girmemiş tanecik merkeze doğru hareket etmektedir. Fakat merkeze doğru hareket eden akışkanın akış hızı, reaksiyona girmemiş taneciğin büzülme hızından çok daha büyük olduğu için, reaksiyona girmemiş çekirdeğin sabit olduğu kabul edilir. Bu durumda reaktanın herhangi bir zamandaki hızı, reaksiyon yüzeyine doğru difüzyon hızı ile ifade edilir. Bu kontrol sistemi için integre hız eşitliği aşağıdaki Eşitlik 1.23 ve 1.24 ile ifade edilir: (Şimşek 2018)

$$t = t^{*}.[1- 3(1- X_B)^{2/3}+ 2(1- X_B) \quad (1.23)$$

$$t^{*} = q_B R^2 / 6.b.D_e.C_{Ag} \quad (1.24)$$



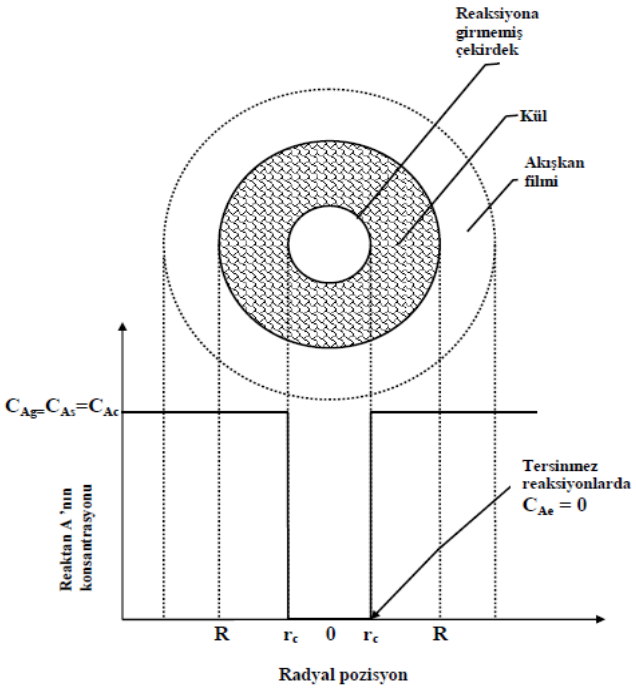
Şekil 1.29 Kül filminden difüzyon kontrollü durumda reaksiyona giren tanecik (Levenspiel 1999)

Kimyasal reaksiyon kontrollü sistemler: Tepkimenin ilerlemesinde reaktan etrafında bulunan kül(ürün) tabakasından etkilenmiyorsa, reaksiyondaki reaktif miktarı ve reaksiyona girmemiş çekirdek yüzeyi alanı ile orantılıdır. Bu modelde integre hız eşitliği aşağıdaki Eşitlik 1.25 ve 1.26 ile ifade edilir (Karagöz 2018);

$$t = t^{*}.[1-(1-X_B)]^{1/3} \quad (1.25)$$

$$t^{*} = q_B R / b.\, k_s.C_{Ag} \quad (1.26)$$

Kimyasal reaksiyon kontrollü durumda reaksiyona giren tanecik modeli Şekil 1.30'da verilmektedir.



Şekil 1.30 Kimyasal reaksiyon kontrollü durumda reaksiyona giren tanecik (Levenspiel 1999)

1.13.2.2.2 Büzülen tanecik modeli

Saf karbonun oksijen ile yanma reaksiyonu ($C_{(k)} + O_{2(g)} \rightarrow CO_{2(g)}$) gerçekleştirdikçe, saf karbon kullanıldığından kül tabakası oluşmayacağından tepkimeye giren partiküller büzülecek ve reaksiyon sonunda kaybolacaktır. Büzülen taneciğin reaksiyon süresince gösterdiği davranış Şekil 1.23'te tepkimeye giren katı taneciklerin farklı davranış şeklinde gösterilmesidir **(**Karagöz 2018). Ancak taneciğin etrafında reaksiyon sürecinde bir akışkan filmi bulunması gerekmektedir (Aslan 2008). Bu modelde olayı kontrol edebilen üç basamakta vardır;

1. Reaksiyona giren akışkanın reaktanın, akışkan filmi geçerek katı parçacığın dış yüzeyine difüzyonu.

2. Reaksiyona giren akışkan ile katı yüzeydeki reaksiyon.

3. Oluşan akışkan ürünün, katının yüzeyinden akışkan filmine geçerek ana akışkan kütlesine difüzyonu (Karagöz 2018).

Kül (ürün) tabakası oluşmayacağından prosesdeki bu direnç oluşumu gerçekleşmez. Tepkime hızını yukarda belirtilen üç basamağın direnci kontrol edebilir veya reaksiyonun hızı bir direnç tarafından kontrol edillir (Durak 2012). Reaksiyonu kontrol edebilen hız denkleminin gaz filminden veya kimyasal reaksiyon difüzyonla kontrollü model olduğu görülür (Karagöz 2018).

Kimyasal reaksiyon kontrollü: Bu modelde sabit boyutlu tanecikler ile aynı hız denklemleri kullanılmaktadır.

Gaz filminden difüzyon kontrollü: Bu tepkimeler, partikül yüzeyindeki film direnci, akışkan-katı arasındaki nispi hıza, tane boyutu ve akışkanın yapısal özelliklerine bağlıdır. Bunlar; dolgulu yataklar, akışkan yataklar ve serbest düşüşte katılar gibi katı ile akışkan temasın çeşitli yolları ile ilişkilendirilmiştir (Levenspiel 1999).

Çizelge 1.6 Akışkan-katı reaksiyonları için integre edilmiş hız denklemleri (Levenspiel 1999)

Durum	Hız kontrol Basamağı	İntegre Hız Denklemi	X_B=1 için Gerekli Süre(c)	T/c
Sabit boyutlu Tanecik Modeli	Akışkan Filminden Difüzyon Kontrol	$t = \frac{q_B.R^2}{3bk_g C_{Ag}}$	$\tau = \frac{q_B.R^2}{3bk_g C_{Ag}}$	X_B
	Kül Filminden Difüzyon Kontrol	$\tau = \frac{q_B.R^2}{6bDC_{Ag}}[1 - 3(1-X)^{2/3} + 2(1-X_B)]$	$\tau = \frac{q_B.R^2}{6bDC_{Ag}}$	$[1-3(1-X)^{2/3} + 2(1-X_B)]$
	Kimyasal Reaksiyon Kontrol	$t = \frac{q_B.R^2}{bk_sC_{Ag}}[1 - (1-X_B)^{1/3}]$	$\tau = \frac{q_B.R}{bk_sC_{Ag}}$	$[1 - (1-X_B)^{1/3}]$
Büzülen Tanecik Modeli	Akışkan Filminden Difüzyon Kontrol	$t = \frac{q_B.R^2}{2bDC_{Ag}}[1 - (1-X_B)^{2/3}]$	$\tau = \frac{q_B.R^2}{2bDC_{Ag}}$	$[1 - (1-X_B)^{2/3}]$
		Küçük paçalar için $t(sabit) = \frac{R^{2/3}}{CAg}[1 - (1-X_B)^{1/2}]$ Büyük parçalar için	$\tau(sabit) = \frac{R^{2/3}}{C_{Ag}}$	$[1 - (1-X_B)^{1/2}]$
	Kimyasal Reaksiyon Kontrol	$t = \frac{q_B.R}{bk_sC_{Ag}}[1 - (1-X_B)^{1/3}]$	$\tau = \frac{q_B.R}{bk_sC_{Ag}}$	$[1 - (1-X_B)^{1/3}]$

Çizelge 1.6'daki denklemlerde, q_B: katı partikülün ortalama yoğunluğu, C_A: akışkanın konsantrasyonu, R: katı partikülün yarıçapı, X_B: katı reaktantın dönüşüm kesri, b: 1 mol A ile reaksiyona giren katının mol sayısı, D: difüzyon katsayısı, k_s: reaksiyon hız sabiti, t: zaman, t*: reaktantın tam dönüşümü için gerekli süre, k_g: kütle iletim katsayısıdır (Çelik 2007).

1.14 Deney Tasarımı

Deney tasarım ifadesi bir sistem veya prosesin performansını iyileştirmek için süreci etkileyen değişkenleri değiştirerek, prosesin yanıtlarının gözlemlenmesi ve değerlendirilmesidir. Ürünlerin kalite kriterini veya prosesi etkileyen bağımsız değişkenler; tasarım ve gürültü değişkenleri olarak adlandırılır. Bu sebeple deney tasarımın temel bakış açısı, gürültü faktörlerinden etkilenmeyen tasarım değişkenlerinin, yanıt değişkenleri üzerindeki etkilerini belirleyerek deney yanıtlarının incelenmesi, analizi ve yorumlanmasıdır (Montgomery 2005).

Deney tasarımı metotları, yeni bir proses veya süreci iyileştirmede ve kalite performans arttırmada önemli bir rol oynamaktadır. Deney tasarımının temel adımlarının şöyle sıralanabiliriz (Şimsek 2014).

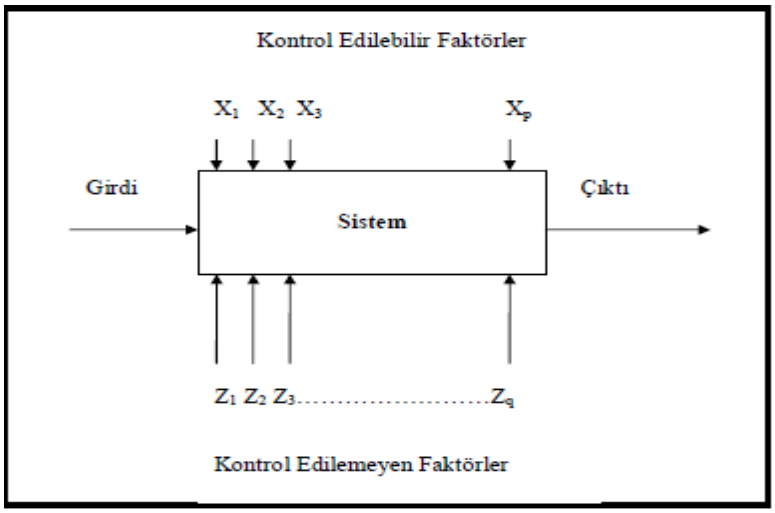
• Yanıtlar üzerine etkin olan temel giriş faktörlerini belirlemek.

• Kalite karakteristiğini amaçlanan değere en yakın sonuca ulaşmasını sağlayacak giriş faktörlerinin seviyelerini belirlemek.

• Kontrol edilemeyen girdi değişkenlerin ürün üzerindeki etkisinin minimum olacağı kontrol edilebilen giriş faktörlerinin kombinasyonunu oluşturmak.

Deney tasarımında, prosesi etkileyen her türlü değişkenlikleri "faktör" olarak tanımlayabiliriz. Faktörlerin değişkenleri ve yoğunluklarını "seviye" olarak tanımlayabiliriz. Deney tasarımında çok sayıda faktör ve bu faktörlere ait seviyeler bulunabilir (Şimşek 2014).

Bir proses veya sistem, Şekil 1.31'deki gibi gösterildiği gibi modellenebilmektedir. Proses değişkenlerinden X_1, X_2, ……, X_q kontrol edilebilir değişkenler ve Z_1, Z_2,……..,Zq kontrol edilemeyen değişkenler olmak üzere iki kısma ayrılır (Lunani vd. 1997).



Şekil 1.31 Bir prosesin genel gösterimi şekli (Lunani vd. 1997)

1.14.1 Deney kavramı

Deney, hipotezleştirilmiş bir durumu kanıtlamak, çürütmek veya bir süreç, proses veya bir ürünün süreç gelişimleriyle ilgili bilgiler ortaya koymak ve performansları geliştirmek amacıyla yapılan planlı bir tasarım metodu olarak tanımlanır.

Bir bilgiyi öğrenme veya bir düşüncenin doğruluğunu belirlemek için yapılan süreçler "deney" olarak tanımlanabilir. Ürün veya prosesin iyileştirilmesiyle ilgili temel iki sorunla karşılaşılabilinir (Taylan 2005).

1. Çıktının veya prosesin üzerinde çalışılan kalite karakteristiğini en uygun değeri yakalamak için faktörlerin belirlenmesi,

2. Ürün veya prosesin eşdeğer performans seviyesini belirleyecek şekilde daha az maliyetli deney tasarımı ve uygun yöntemin belirlenmesidir (Taylan 2005).

Bu süreçlerin iyileştirilmesi ve kalite karakteristiğini geliştirmek amacıyla çalışma ve deneyler gerçekleştirilir. Bir deney, prosesin ortalamasının karşılaştırılmasında gibi basit uygulamalarda veya karmaşık ve çok yanıtlı deneylerin sürecinde deney tasarımı uygulanabilmektedir. Deneylere uygulama aşamasından önce çözülmesi beklenilen

durumlar için kriterlerin içerinde en çok yanıtı verebilen bir deney tasarımı gerekmektedir. Sonuçlanan çıktıların güvenilirliğ ve uygunluğu, tasarlanan deneysel tasarım stratejisine bağlıdır **(**Şimşek 2014).

1.14.2 Deney tasarımı ilkeleri

Deney tasarımı temel 3 aşamadan oluşur. Bunlar; (Şimşek 2014)

Tekrarlama: Tekrarlama, temel deneyin tekrarlanması durumunu ifade eder. Tekrar ile yapılan deneylerle, deneysel hataları tahmin etme olanağı oluşturur. Belirlenen bu hatanın tahminleri, toplanan veriler arasında istatistiksel açıdan ciddi oranda fark olup olmadığını belirler. Ayrıca veriler hakkında daha net sonuçlar elde edilmesini sağlar. Yani q tekrar sayısı arttıkça, deney ortalamasının varyansı azalır; daha net sonuçlara varılır (Şimşek 2014).

Rassallık: Rassalıkla anlatılmak istenen, deneylerin kendi koşullarında deneysel materyallerin ve sıralamanın rastgele olarak dağıtılmasıdır. İstatistiksel yöntemler ve metodlar, belirlenen gözlemlerin ve hataların birbirinden bağımsız olarak dağılmış değişkenler oluşturulmalı. Rassallık, genellikle bu varsayım süreçlerini uygulanabilir kılar (Şimşek 2014).

Bloklama: Bloklama, deneylerin doğruluğunu artırmak için blok oluşturarak uygulaması oluşturulan tekniktir. Bir deneysel çalışma koşullarında, deneysel malzeme bütününden farklılık gösteren fakat birbiri içinde homojen dağılabilen verilere sahip deneysel materyal parçasıdır (Şimşek 2014).

1.14.3 Deney tasarımının amaçları

Deney tasarım ve analiz aşamalarında kalite karakteristiklerini etkileyen değişkenleri belirlemek ve prosesin durumunu iyileştirilebilmek için hangi değişkenin hangi seviyede olmasını belirlemektir. Böylece prosesin hedeflenen değerin elde edilmesi için

uygun optimum değişken seviyeleri belirlenmiş ve prosesin kalite karakteristliği iyileştirilmiş olmaktadır.

Deney tasarımının önerileri ve hedefleri aşağıda özetlenmiştir (Montgomery 2005).

1. Hedef değişkenleri en çok etkileyecek olan faktörlerin belirlemesi,

2. Hedef değişkenleri amaçlanan değere en uygun tutan kontrol faktörleri kümesini belirlemek,

3. Hedef değişkendeki değişkenliği minimuma seviyeye getirecek kontrol faktörleri kümesini belirlemek,

4. Kontrol edilemeyen durumların etkisini minimum seviyede kontrol faktörleri kümesini belirlemek.

Deney tasarımı proseslerin uygun seviyeye getirilmesi ve mevcut bir prosesin adımlarının performansını iyileştirme temel rol oynamaktadır. Özellikle, bir ürün veya prosesin kontrol edilemeyen faktörlere karşı hedeflenen kalite karakteristiğini göstermesi olarak tanımlanan robust (sağlam) metotların iyileştirilmesinde kullanılmaktadır (Montgomery 2005).

1.15 Taguchi Metodu

Deney tasarımı 1920'lerin başında İngiliz istatistikçi Ronald Fisher'in tarım üzerine incelenmeler ve araştırmalar sonucu belirlenmiştir. Bu yöntem ilerleyen sürelerde Amerika'da, tarımın yanında çeşitli gübre ile iklim şartlarının farklı ürünler üzerindeki etkilerini belirlemek için yoğun olarak sadece tarım sektöründe kullanılmıştır.

1950'li yılların başlarına kadar deneysel tasarımın temelleri fazla bilinmiyorken Japonya'da kullanım alanına çok fazla bulunmaktaydı. Japon mühendisler bu metotlar üzerinde çalışmış ve deney tasarım metotları Amerika'dan daha etkin bir mühendislik

istatistiği haline getirilmiştir. Daha sonra Japon bilim adamı Genichi Taguchi 1980'lerde bu yönteme yeni bir yaklaşım getirerek çevresel şartlardan etkilenmeyecek, düşük varyasyona sahip, hedeflenen amaca uygun ürün ve proses tasarım metodunu geliştirmiştir. Kalite kontrol aşamalarında, yola yeni bir ürün tasarımında ve araştırma-geliştirme çalışmalarında yaygın bir şekilde kullanılmıştır (Canıyılmaz 2001).

Taguchi metoduna göre kalite karekteristliğini sağlanabileceği ilk adım, hedeflenen ürün üretimi öncesinde yapılan deneysel tasarım dizinidir. Taguchi metodunun temel hedefi; belirlenen hedef değerdeki değişikliğe sahip olan kontrol edilebilir faktörler belirlenmeli kontrol edilemeyen faktörler ise minimum olacağı en uygun proses basamakların belirlenmesidir (Şimşek 2014).

Taguchinin çalışma koşullarının özeti;

1-Rekabetçi bir ekonomik süreçte işletmelerin kalite karakteristiğini sürekli iyileştirmek ve maliyetleri azaltarak işletmelerin sürekliliğini sürdürmesi zorunlu kılar. Bu sebeple işletmelerin sürekli kalite geliştirme ve maliyetleri minimum düzeyde tutacak şekilde hedeflenen çalışmalar devamlı olmalıdır.

2-Hedeflenen ürünün kalitesi, bu ürünün piyasada kalite ve maliyetten dolayı oluşabilecek kayıptır. Bir ürünün kalite karakteristiğinden kaynaklı tüketicide oluşturabileceği kayıp sapmanın karesi ile orantılı olarak artmaktadır.

3-Hedef ürünün nihai kalite ve ekonomik maliyeti, elde edilen ürünün tasarımı ve üretim süreci dikkate alınarak belirlenmektedir. Ürünün tasarım ve üretiminin ilk aşamasında piyasa araştırması, tasarım ve süreç gelişimi ve üretim sürecinde yapılan işlemlerdir. Ayrıca Offline ve On-line Kalite denetimi olarak adlandırılan kontrol mekanizması vardır. On-line yani çevrim içi denetim nihai ürünün üretimi esnasında ve imalat sonraki aşamadaki kalite faaliyetlerini kapsar. Offline ise tasarım sürecindeki nihai üründeki istenmeyen durumların azaltılması amaçlanan son ürün için büyük önem arz etmektedir.

4- Nihai üründeki istenmeyen durumların azaltmak için ürünün kalitesini etkileyen düzensiz etkileri kontrol altına alınmalıdır. Deney tasarımları çerçevesinde tasarlanan deneyler, ürün veya sürece ait performans değişkenliklerini minimize etmede kullanılır (Şimşek 2014).

1.15.1 Taguchi metodunun uygulama adımları

Taguchi metodunun bir ürün veya proseste uygun sonuçlar alabilmek için sistemli bir kalite mühendisliği tasarlamak gerekir. Buda hem deney tasarımının rahatlıkla anlaşılması hem de hedeflenen sonuçların anlaşılır olmasına olanak sağlamaktadır. Taguchi metodunun temel uygulama adımlarını 7 başlık altında anlatabiliriz (Şimşek 2014).

1. Problemin tespiti ve ifade edilmesi

2. Değerlendirilecek faktör düzeylerinin belirlenmesi

3. Uygun ortogonal dizinin belirlenmesi

4. Faktör veya etkileşimlerin kolonlara atanması

5. Deneylerin yapılması

6. İstatistiksel hesaplamalar ve değerlendirme

7. Doğrulama deneylerinin yapılması (Şimşek 2014).

Sürecin gerçekleştirilmesine yönelik amaç belirlendikten sonra, değerlendirmeye alınacak faktörler belirlenir. Taguchi metodu; faktörleri, kontrol edilebilen sinyal olarak ifade edilen ve kontrol edilemeyen gürültü faktörü olarak da ifade edilen, faktörler olarak ikiye ayırmaktadır. Kontrol edilebilen faktörlerin sayısı ve seviyelerine göre deney tasarım belirlenmektedir (Özkurt 1999).

1.15.1.1 Problemin tespiti ve ifade edilmesi

Üretim yapılacak prosesde var olan aksaklık ve problemin net bir şekilde belirlenmesi, deney tasarımının en temel adımıdır. Çünkü deney tasarımı bu deney sonuçları üzerinden yürüyeceğinden oluşabilecek aksaklıklar tasarımın başa dönmesine neden olacaktır. Bu aksaklık ve hatalar hem mühendislik ve süreç tasarımı hemde yönetim ve pazarlama gibi diğer farklı bölümler arasında sorunlara da sebebiyet vermektedir. İmalat proseslerinde, problemlerin belirlenmesinde nihai ürün ve prosesle ilgili müşteri, tedarikçi ve operatörlerin özellikleri fikirleri doğrultusunda iyileştirilmelere gidilmeli. Mevcut bu problemlerin iyileştirilmesi için Kalite Fonksiyon Göçerimi (QFD), Pareto analizi, beyin fırtınası gibi yöntemlerden faydalanmakta yarar vardır (Şimşek 2014).

1.15.1.2 Değerlendirilecek faktör düzeylerinin belirlenmesi

Süreci etkileyen kalite karakteristikleri belirlendikten sonra her faktörün etkisini belirleyebilmek için en az iki düzeyinin olması gerekmektedir. Hedeflenen değerler arasında güçlü etkiye sahip olan parametreler etkisini belirlemek için yapılan tarama deneylerinde iki seviyeler kullanımı tavsiye edilmektedir. Deney maliyetlerinin artmasını önlemek için faktör seviyelerinin seçimi en optimum sayıda olmalıdır. Taguchi metodu her faktörün seviyelerine en uygun kombinasyonu oluşturma temeline dayanan bir yöntemdir (Korucu 2019).

1.15.1.3 Uygun ortogonal düzenin belirlenmesi

Taguchi metodu, çok sayıda deney sayısını izah etmek için ortogonal dizileri belirlemiştir. Oluşturulan ortogonal dizinin avantajı, çok sayıda değişkenin minimum sayıda analiz edilmesi ve değişken düzeylerinin koordineli bir şekilde değiştirme imkânı sunmaktadır. Tasarımda hangi ortogonal dizinin kullanılacağı; faktör ve bu faktörlerin etkileşim sayısı ile faktörlerin seviye ve maliyet sınırlarına bağımlıdır. Ortogonal diziler tasarımın mahiyetine göre 2, 3, 4 ve 5 kademeli olarak seçilebilmektedir. Ortogonal dizinim $L_d(a)^k$ şeklinde gösterilmektedir.

d: Toplam deney sayısı,

a: Parametrelerin düzey sayısı

k: Faktör sayısı

L: Ortogonal dizin

$L_d(a)^k$ ya da L_d şeklinde ifade edilmektedir (Korucu 2019**).**

Belirlenen taguchi tasarımı için ortogonal dizi belirlenmesinde, ilk aşama olarak faktörlerin toplam serbestlik derecelerinin belirlenmesi ve bu toplam serbestlik derecesi uyumlu ortogonal dizi seçilebilmesidir. Tüm faktörlere ait serbestlik derecelerinin toplamına toplam serbestlik derecesi denir (Yıldırım 2011). Çizelge 1.7'de 7 parametre ve 2 seviyeden oluşan bir tasarımına ait serbestlik derecesi hesaplama örneği gösterilmiştir.

Çizelge 1.7 Toplam serbestlik derecesinin hesaplanması (Korucu 2019)

Faktör/Etkileşim	**Serbestlik Derecesi**
A	$V_A=K_A-1=2-1=1$
B	$V_B=K_B-1=2-1=1$
C	$V_C=K_C-1=2-1=1$
D	$V_D=K_D-1=2-1=1$
E	$V_E=K_E-1=2-1=1$
F	$V_F=K_F-1=2-1=1$
Toplam serbestlik derecesi=$V_A+V_B+V_C+V_D+V_E+V_F=6$	

Bu belirlenen toplam serbestlik derecesinde, derece hangi dizinin deneme sayısına en uyumluysa o ortogonal dizi seçilmelidir. Toplam serbestlik derecesi en çok seçilecek

olan ortogonal dizinin deneme sayısından bir eksik olabilir. Bu örnek için uygun olan ortogonal dizin Şekil 1.32'de görüldüğü gibi L_8 olarak belirlenebilir.

Şekil 1.32'de farklı faktör ve seviye sayılarına göre Taguchi ortogonal dizi seçimi tabloda verilmiştir.

SEVİYE SAYISI

PARAMETRE SAYISI	2			3			4			5		
	P=2	S=2		P=2	S=3		P=2	S=4		P=2	S=5	
	P=3	S=2	L4	P=3	S=3	L9	P=3	S=4		P=3	S=5	
	P=4	S=2		P=4	S=3		P=4	S=4	L' 16	P=4	S=5	L25
	P=5	S=2		P=5	S=3		P=5	S=4		P=5	S=5	
	P=6	S=2	L8	P=6	S=3		P=6	S=4		P=6	S=5	
	P=7	S=2		P=7	S=3	L18	P=7	S=4		P=7	S=5	
	P=8	S=2		P=8	S=3		P=8	S=4		P=8	S=5	
	P=9	S=2		P=9	S=3		P=9	S=4	L' 32	P=9	S=5	
	P=10	S=2	L11	P=10	S=3		P=10	S=4		P=10	S=5	L50
	P=11	S=2		P=11	S=3	L27				P=11	S=5	
	P=12	S=2		P=12	S=3					P=12	S=5	
	P=13	S=2		P=13	S=3							
	P=14	S=2	L16	P=14	S=3							
	P=15	S=2		P=15	S=3							
	P=16	S=2		P=16	S=3							
	P=17	S=2		P=17	S=3							
	P=18	S=2		P=18	S=3							
	P=19	S=2		P=19	S=3	L36						
	P=20	S=2		P=20	S=3							
	P=21	S=2		P=21	S=3							
	P=22	S=2		P=22	S=3							
	P=23	S=2		P=23	S=3							
	P=24	S=2										
	P=25	S=2										
	P=26	S=2	L32									
	P=27	S=2										
	P=28	S=2										
	P=29	S=2										
	P=30	S=2										
	P=31	S=2										

Şekil 1.32 Taguchi ortogonal dizi seçim tablosu (Korucu 2019**)**

1.15.1.4 Faktör ve faktör seviyelerinin kolonlara atanması

Faktör ve faktör seviyelerinin belirlenen ortogonal dizine göre kolonlara uygulanmasında, Dr. Taguchi tarafından geliştirilen doğrusal grafikler ve üçgensel tablolardan yararlanarak uygulanmaktadır. Doğrusal grafikler, faktörlerin uygulanacağı sütunları belirtmektedir. Üçgensel tablolar ise değişkenler arasındaki etkileşimleri belirtmektedir (Şimşek 2014).

1.15.1.5 Deneylerin yapılması

Uygun ortogonal dizin, kolonlara faktör ve seviyelerin atanmasından sonra deneyler fiilen gerçekleştirilebilinir. Ortogonal dizinin belirttiği şekilde deneyler belli bir sırada yapılır. Ancak deneylerin tekrarlı yapılıp yapılmayacağı kalite karakteristiğinin sürekliliğine göre karar verilir. Kalite karakteristiği (sıcaklık, basınç, hız vs.) sürekli ise deneylerin tekrarı güvenilirliğini arttırır. Ancak süreksiz kalite karakteristiği açık-kapalı, var-yok, 1-0 gibi durumlarda ise kesinlikle deneyler çift tekrar olarak gerçekleştirilmelidir. Nihai ürün kalitesinde küçük hatalar ciddi sorunlar yaratabilir. Değişkenlerin değiştirilmesinin rahat olduğu durumda deney sırası rasgele fakat değişimin zor olduğu durumda ise tekrarların ardı ardına yapılması en uygundur (Şimşek 2014**).**

1.15.1.6 İstatistiksel hesaplamalar ve değerlendirme

Deney analiz sonuçlarının değerlendirilmesi gözlem, sıralama, sütun etkileri, grafiksel ve ANOVA metodu yardımıyla yapılabilmektedir. Taguchi metodunda, en yaygın olarak ANOVA sütun etkileri metodunu kullanılmaktadır. Ayrıca deney sonuçlarının değerlendirmesindeki en yaygın metotlarda biri de Taguchi'nin önerdiği Sinyal/Gürültü oranlarıdır. Hedef performans kriteri olarak kullanılan S/N oranları kontrol edilemeyen gürültü faktörlerinin varlığı halinde değişkenliğin ölçüsünü belirtmektedir (Şimşek 2014).

Sinyal/ gürültü oranı (S/N) 3 farklı hedefe uygun doğrultuda fonksiyon belirtmektedir. Bunlar Eşitlik 1.27-1.29'da verilmektedir.

Hedef değer en küçük en iyi olduğu durumda Eşitlik 1.27;

$$SN_L = -10Log\left(\frac{1}{n}\sum_{n=1}^{n} y^2\right) \tag{1.27}$$

En yüksek (büyük) en iyi olduğu durumda Eşitlik 1.28;

$$SN_L = -10Log\left(\frac{1}{n}\sum_{n=1}^{n}\frac{1}{y^2}\right) \quad (1.28)$$

Nominal en iyi olduğu durumda Eşitlik 1.29-1.31;

$$SN = -10Log(\frac{\tilde{y}^2}{S^2}) \quad (1.29)$$

$$\tilde{y} = \left(\frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} y_i\right) \quad (1.30)$$

$$S^2 = \left(\frac{1}{n-1}\sum_{n=1}^{n}(yi - \tilde{y})^2\right) \quad (1.31)$$

(Şimşek 2014).

1.15.1.7 Doğrulama deneylerinin yapılması

Taguchi istatiksel deney tasarımı sonucunda belirlenen optimum kombinasyon şartları tespit edilip bu kombinasyon şartlarında en az bir deney yapılması ve hedeflenen durumda sonuç alınması gerekmektedir. Belirlenen bu optimum şartlar ortogonal deney planı içinde olması yüksek ihtimaldir. Taguchi metodunun son aşaması olan doğrulama deneyinin, istenen hedeflerin elde edilmesi ile hedeflenen iyileştirmelerin gerçekleştirilmiş olur (Şimşek 2014).

1.16 Topsis Metodu

Topsis (Technique for Order Preference by Similarity to the Ideal Solution) ilk olarak 1981 yılında Hwang ve Yoon tarafından kullanılmaya başlanmıştır. Topsis metodu ideal çözünme yakınlığına bağlı tercih edilen metotdur. Bu metodun mantığı pozitif ve negatif ideal çözüme en uzak olan hedefin belirlenmesidir (Korucu 2019).

Topsis metodu temel olarak, amaçlanan hedef değerin minimize edilmek istenen şartları minimum ve hedef değerin maksimize edilmesi istenen şartları maksimum olduğu ideal çözüme yakınlık açısından tercihleri daha kolay hale getirmektedir. Karar süreci şartlar belirlenmesinin ardından standart bir ölçüm birimi için istenilen ürün değerlerinin normalize edilmesinin ardından faktörlerin etki katsayısı dikkate alınarak ağırlıklar verilmelidir. Topsis metodunun uygulama basamakları ve adımları aşağıda verilmiştir (Şimşek 2014).

Adım 1: Karar Matrisinin Oluşturulması

Oluşturulan başlangıç karar matrisinin satırları deney tasarımında istenen (en büyük en iyi ya da en küçük en iyi) karar noktaları, sütun kısmında ise karar aşamasında kullanılacak olan değerlendirme faktörlerinden oluşur. Eşitlik 1.32'deki karar matrisi kullanıcı tarafından oluşturulmaktadır.

$$A_{ij} = \begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & \dots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} & \dots & a_{2n} \\ \cdot & & & \cdot \\ \cdot & & & \cdot \\ \cdot & & & \cdot \\ a_{m1} & a_{m2} & \dots & a_{mn} \end{bmatrix} \tag{1.32}$$

A_{ij} matrisinde m alternatif sayısı, n ise değerlendirme faktörü (kriter) sayısını belirtmektedir.

Adım 2: Standart Karar Matrisinin Oluşturulması

Standart karar matrisi, 1. adımda oluşturulan başlangıç karar matrisinden yararlanılarak Eşitlik 1.33 ve 1.34 yardımıyla hesaplanır. Ardından r_{ij} standart karar matrisi oluşturulur:

$$r_{ij} = \frac{a_{ij}}{\sqrt{\sum_{k=1}^{m} a_{kj}^2}} \tag{1.33}$$

$$R_{ij} = \begin{bmatrix} r_{11} & r_{12} & \dots & r_{1n} \\ r_{21} & r_{22} & \dots & r_{2n} \\ . & & & . \\ . & & & . \\ . & & & . \\ r_{m1} & r_{m2} & \dots & r_{mn} \end{bmatrix} \tag{1.34}$$

Adım 3: Ağırlıklı Standart Karar Matrisinin Oluşturulması

İlk olarak değerlendirme faktörlerine uygun ağırlıklı değerlerin toplamı 1 olacak şekilde belirlenir. ($\sum_{i=1}^{n} w_i = 1$). Ardından Eşitlik 1.35'teki standart karar matrisinin her bir sütunundaki değerler belirlenen kriterlere ait ağırlık değeri (w_i) ile çarpılarak matris oluşturulmaktadır:

$$V_{ij} = \begin{bmatrix} w_1 r_{11} & w_2 r_{12} & \dots & w_n r_{1n} \\ w_1 r_{21} & w_2 r_{22} & \dots & w_n r_{2n} \\ . & & & . \\ . & & & . \\ . & & & . \\ w_1 r_{m1} & w_2 r_{m2} & \dots & w_n r_{mn} \end{bmatrix} \tag{1.35}$$

Adım 4: İdeal (A^*) ve Negatif İdeal (A^-) Çözümlerin Oluşturulması

İdeal ve negatif ideal çözüm setinin oluşturulmasında ağırlıklı standart karar matrisindeki normalize edilmiş kriterlere ait değerlerin en büyükleri (ilgili değerlendirme faktörü minimizasyon yönlü ise en küçüğü) seçilir. Pozitif ideal çözüm seti Eşitlik 1.36 yardımıyla belirlenir.

$$A^* = \left\{ (\max_i v_{ij} \,\middle|\, j \in J), (\min_i v_{ij} \,\middle|\, j \in J' \right\} \tag{1.36}$$

formülünden hesaplanacak set $A^* = \left\{ v_1^*, v_2^*, ..., v_n^* \right\}$ şeklinde ifade edilebilir.

Negatif ideal çözüm setinin oluşturulması ise, ağırlıklı standart karar matrisindeki normalize edilmiş kriterlere ait değerlerin en küçükleri (ilgili değerlendirme faktörü minimizasyon yönlü ise en büyüğü) seçilir. Negatif ideal çözüm seti Eşitlik 1.37 yardımıyla belirlenir.

$$A^- = \left\{ (\min_i v_{ij} \,\middle|\, j \in J), (\max_i v_{ij} \,\middle|\, j \in J' \right\} \tag{1.37}$$

Formülasyon yardımıyla set $A^- = \left\{ v_1^-, v_2^-, ..., v_n^- \right\}$ şeklinde ifade edilebilir.

Eşitlik 1.36 ve 1.37'deki formülasyonlarda J fayda (maksimizasyon), J' ise kayıp (minimizasyon) değerini göstermektedir. Hem pozitif hemde negatif ideal çözüm setinde, değerlendirme faktörlerini sayısı "n"elemandan oluşmaktadır.

Adım 5: Ayırım Ölçümlerinin Hesaplanması

Topsis yönteminde karar matrisi, ideal ve negatif ideal çözüm setinden sapmalarını Euclidian Uzaklık Yaklaşımı'ndan faydalanılarak belirlenmektedir. Belirlenen bu sonuçlar, pozitif ideal ayırım (S_i^*) Eşitlik 1.38 ve negatif ideal ayırım (S_i^-) Eşitlik 1.39'deki haliyle ifade edilmektedir.

$$S_i^* = \sqrt{\sum_{j=1}^{n} (v_{ij} - v_j^*)^2} \tag{1.38}$$

$$S_i^- = \sqrt{\sum_{j=1}^{n} (v_{ij} - v_j^-)^2} \tag{1.39}$$

Hesaplanan S_i^* ve S_i^- değeri deney tasarımındaki çıktıkların sayısı kadardır.

Adım 6: İdeal Çözüme Göreli Uzaklığının Hesaplanması

Karar noktalarının ideal çözüme göreli uzaklığını olan C_i^* değeri ideal ve negatif ideal ayırım ölçülerinden faydalanılır. Eşitlik 1.40'taki C_i^* negatif ideal ayırım ölçüsünün toplam ayırım ölçüsü içindeki oranını belirtmektedir. İdeal çözüme göreli uzaklık değerinin hesaplanması aşağıdaki formülde ifade edilmiştir.

$$C_i^* = \frac{S_i^-}{S_i^- + S_i^*} \tag{1.40}$$

Burada C_i^* değeri $0 \leq C_i^* \leq 1$ aralığındaki değerlere sahiptir.

Topsis metoduyla yapılan istatiksel analiz için ideal çözüme uzaklığı (C_i^*) taguchi metodunda en büyük, en iyi (SN_L oranları) durum seçilerek analiz edilir. Analiz neticesinde çoklu kalite kriterleri ait olan optimum deney şartları belirlenmiş olur. Belirlenen optimum şartlarda yapılanan deneyleri doğrulama deneyleri olarak ifade edilebilir. Deneysel analiz sonuçlarında bulunan optimum sonuç en iyi kalite kriterleri değerine ulaşmasıyla istenilen değere ulaşılmış olunur (Şimşek 2014).

1. 17 Çalışmanın Amaç ve Kapsamı

Bu çalışmanın temel amacı kolemanit cevherinin propiyonik asit çözeltisinde çözünme ve safsızlık kinetiğini incelemektir. Çözünme ve safsızlık kinetiği için belirlenen parametrelerin çözünme hızı üzerine olan etkileri ve deney sonuçları doğrusal regrasyon ile ilişkilendirilerek prosese uygun kinetik bir modelin belirlenmesi. Ayrıca proses

aktivasyon enerjisi ve çözünmenin parametrelerine bağımlılığını belirten ampirik bir matematiksel modelin belirlenmesi.

Propiyonik asitin, sülfürik ve asetik asite göre daha zayıf asitdik özelliği göstermesine rağmen ve kaynama noktasının ise asetik asitten yüksek olmasından dolayı borik asit üretiminde kullanılması daha avantajlıdır. Zayıf bir asit olan, propiyonik asitin kil minerallerini daha az çözerken kaynama noktasının yüksek olması, yüksek sıcaklıklardaki çalışmalarda daha az miktarda asit buharının oluşması sebebiyle sağlık ve çevre açısından avantaj sağlamaktadır.

İkinci olarak ise propiyonik asit varlığında kolemanitten borik asit üretim prosesinin optimizasyon çalışılması yapılacaktır. Çalışmamızın hedefi Ca^{+2} ve Mg^{+2} safsızlıklarını minimize edecek ve $\%B_2O_3$ çözünmesini maksimum yapacak reaksiyon şartlarının Topsis tabanlı Taguchi metodu kullanılarak tespit edilmesidir. Bunun için reaksiyon sıcaklığı, propiyonik asit konsantrasyonu, tane boyutu ve reaksiyon süresi parametre olarak ve deney tasarımı olarak ise Taguchi L_9 ortogonal deney düzeni (faktörler ve seviyelerine göre) seçilmiştir.

Son aşamda ise ikinci aşamada belirlenen bu optimum şartlarda 6 aşamalı bir döngülü (seri) deneylerin yapılması. Buradan yüksek safsızlığa sahip borik asit üretimi için alternatif bir proses geliştirilmesi hedeflenmiştir.

2. LİTERATÜR ÖZETİ

2.1 Kinetik

Zdanovskii ve Imamutdinova (1963) HCI çözeltisinde üleksitin çözünme kinetiği araştırılmıştır. HCI asit konsantrasyonu, karıştırma hızı ve sıcaklık parametre olarak belirlenmiştir. Kütlece %1'lik asit çözeltisi üzerindeki konsantrasyonlarda, üleksit cevheri kristalleri üzerinde borik asitten bir film tabakasının, üleksitin çözünme hızını sınırladığı bulunmuştur. Reaksiyonun çözünme hızının ürün filminden difüzyon kontrollü modele olduğu tespit edilmiştir (Zdanovskii *et al.* 1963).

Göncü (1982) kalsine edilmiş kolemanit cevherinin amonyum klorür çözeltilerindeki çözünürlüğü incelenmiştir. Bu çalışmada, çözelti konsantrasyonu, reaksiyon ve kalsinasyon sıcaklığı ve hidrasyonun etkisi parametre olarak seçilmiştir. Çözünme hızının artması, amonyum klorür konsantrasyonu, reaksiyon ve kalsinasyon sıcaklığının artmasına bağlıdır. Reaksiyonun çözünme hızının ikinci mertebe homojen (yalancı) reaksiyon modeline uyduğu tespit edilmiştir. Bu çözünme reaksiyonu için aktivasyon enerjisi değeri 89 kj.mol^{-1} olarak hesaplanmıştır (Göncü *et al.* 1982).

Alkan vd (1985) kolemanit cevherinin kükürt dioksit ile doyurulmuş suda çözünme kinetikleri incelenmesi için reaksiyon sıcaklığı, kolemanitin partikül boyutu ve karıştırma hızının etkileri araştırılmıştır. Bu reaksiyon çözünmesinde reaksiyon sıcaklığının, kolemanitin kalsinasyon sıcaklığının artması ve tane boyutunun ise azalması ile çözünme hızı artmıştır. İlaveten gaz akış hızı ile karıştırma hızının etkisiz olduğu gözlenmiştir. Reaksiyonun çözünme hızının kimyasal reaksiyon kontrollü modele uyduğu belirlenmiştir. Reaksiyonun aktivasyon enerjisi 57,7 kj/mol olarak hesaplanmıştır (Alkan *et al.* 1985).

Kocakerim ve Alkan (1988) kolemanit cevherinin SO_2 gazıyla doyurulmuş sularda çözünme kinetiği araştırılmıştır. Çalışmada reaksiyon sıcaklığı, partikül boyutu ve karıştırma hızı çözünme parametreleri olarak belirlenmiştir. Reaksiyon sıcaklığındaki

artış ve tane boyutundaki azalmayla çözünme hızında artma, fakat karıştırma hızının çözünme üzerine kayde değer bir değişme olmadığı gözlenmiştir. Bu reaksiyonun çözünme hızı kimyasal reaksiyonla kontrollü olduğu belirlenmiştir. Prosesin aktivasyon enerji değeri 53,97 kj.mol^{-1} olarak hesaplanmıştır (Kocakerim *et al.* 1988).

Karagölge vd (1992) kolemanit cevherinin EDTA çözeltilerinde çözünme kinetiği incelenmek için EDTA çözelti konsantrasyonu, partikül boyutu, reaksiyon sıcaklığı ve çözelti pH'si parametre olarak belirlenmiştir. Reaksiyon sıcaklığı ve EDTA konsantrasyonun artması, tane boyutu ve çözelti pH' sının azalmasıyla kolemanitin çözünme hızında artış gözlemlenmiştir. Karıştırma hızı 750 devir.dk^{-1} kadar arttığı, bu değerin üstünde sabit kaldığından 750 devir.dk^{-1} karıştırma hızı kullanılmıştır. Reaksiyonun aktivasyon enerjisi 50,6 kj/mol olarak hesaplanmıştır (Karagölge *et al.* 1992).

Çolak vd (1993) CO_2 ile doyurulmuş suda kolemanitin çözünürlüğü üzerine CO_2 konsantrasyonu ve reaksiyon sıcaklığın çözünme üzerine etkisi incelenmiştir. CO_2 konsantrasyonu ve reaksiyon sıcaklığının artması ile çözünme hızında artış gözlenmiştir. Sıcaklıktaki artışla CO_2'nin çözünürlüğünün azalmasına rağmen, reaksiyon hızı üzerine sıcaklığın olumlu etkisi, çözeltideki reaktif konsantrasyonun azalmasının olumsuz etkisinden daha etkin olduğu tespit edilmiştir (Çolak *et al.* 1993).

Kocakerim vd (1993) kalsine edilmiş üleksitin cevherinin CO_2 ile doyurulmuş sulardaki çözünürlüğünü incelemiştir. Reaksiyon sıcaklığı ve partikül boyutu parametre olarak incelenmiştir. Çözünme hızı reaksiyon sıcaklığının artması ve partikül boyutunun azalmasıyla artmaktadır. Üleksit cevherini 150°C'de kalsinasyonuyla muamelesinde en yüksek çözünme hızına sahip olunduğu gözlenmiştir. Prosesin aktivasyon enerji değeri 51,7 kj.mol^{-1} olarak hesaplanmıştır (Kocakerim *et al.* 1993).

Kum vd (1994) amonyum klorür çözeltilerinde 400°C'de kalsine edilmiş kolemanit cevherinin çözünme kinetiğini homojen modele göre incelemişlerdir. Kolemanitin cevherinin çözünme hızının, sıcaklık ve amonyum klorür konsantrasyonu ile arttığı

gözlenmiştir. Reaksiyonun ikinci dereceden homojen reaksiyon ile kontrol edildiği belirlenmiştir. Reaksiyonun aktivasyon enerjisi değeri 89 kj/mol olarak hesaplanmıştır (Kum *et al.* 1994).

Özmetin vd (1996) asetik asit çözeltisinde, kolemanitin cevherinin çözünürlüğü belirlemesi için yarı ampirik kinetik model türetmişlerdir. Çözünme süreci üzerine etkili olan sıcaklık, tane boyutu, asetik asit konsantrasyonu, karıştırma hızı ve katı/sıvı oranları belirlenmiştir. En etkili parametre partikül boyutu, ardından sıcaklık ve katı/sıvı oranı gelmektedir. Dönüşüm oranı 3,36 M asit konsantrasyonuna kadar hızlandı ve daha sonra artan asit konsantrasyonuyla dönüşüm hızı azalmaktadır. Çalışma 1. dereceden yalancı homojen reaksiyon modelle kontrol edildiği belirlenmiştir. Aktivasyon enerjisi 51,49 kj/mol olarak hesaplanmıştır. Seçilen parametrelere bağlı olarak kolemanitin çözünme hızının matematiksel ifadesi Eşitlik 2.1'de verilmiştir (Özmetin *et al.* 1996).

$$-\ln (1-X_{B_2O_3}) = 56{,}664*(D)^{-1{,}42}.(K/S)^{-0{,}270}. e^{(-6193/T)*}t \qquad (2.1)$$

Künkül vd (1997) üleksitin CO_2 ile doyurulmuş amonyak çözeltilerindeki çözünme kinetiği incelenmiştir. Bu çalışmada, reaksiyon sıcaklığı, çözelti konsantrasyonu, katı-sıvı oranı, partikül boyutu, karıştırma hızı ve karbondioksitin akış hızı deney parametresi olarak seçilmiştir. Çözünme hızı artan reaksiyon sıcaklığı, amonyak konsantrasyonu ve kalsinasyon sıcaklığı ile azalan tane boyutu ve katı/sıvı oranıyla arttığı gözlemlenmiştir. Ayrıca karbondioksit akış hızının çözünme hızı üzerine önemli bir etkisi olmadığı belirlenmiştir. Bu çalışmada üleksitin cevherini çözünme hızının 1. mertebe yalancı homojen reaksiyon modeline uyduğu belirlenmiştir. Çözünme reaksiyonun aktivasyon enerjisi 55 kj/mol^{-1} olarak hesaplanmıştır. Çözünme işlemi için geliştirilen ampirik model Eşitlik 2.2'de verilmiştir (Künkül *et al.* 1997).

$$-\ln(1-X_{B_2O_3}) = 1*10^5(C_A)^{0.22}. (D)^{-0.92}. (K/S)^{-0.54}. e^{(-6600/T)} . t \qquad (2.2)$$

Tekin vd (1998) üleksitin amonyum klorür çözeltisinde üleksit cevherinin çözünme kinetiği incelemiştir. Deney parametre olarak partikül boyutu, çözelti konsantrasyonu, reaksiyon sıcaklığını ve kalsinasyon sıcaklığı seçilmiştir. Çözünme hızının partikül

boyutu azalması ile reaksiyon sıcaklığı ve amonyum klorür konsantrasyonunun artmasıyla doğru orantılı bir şekilde arttığı gözlenmiştir. Üleksit cevherini 140°C'de kalsinasyonuyla muamelesinde en yüksek çözünme hızına sahip olunduğu gözlenmiştir. Prosesin aktivasyon enerjisi 80 kj.mol^{-1} olarak hesaplanmıştır (Tekin *et al.* 1998).

Yartaşı vd (1998) kolemanit cevherinin borik asit çözeltisinde çözündürülmesi üzerine çalışma yapılmıştır. Borik asit konsantrasyonu, reaksiyon sıcaklığı, partikül boyutu ve karıştırma hızı deneysel parametre olarak belirlenmiştir. Çözünme hızının tanecik yüzeyinde kül(ürün) filmi modeliyle kontrol edildiği belirlenmiştir. Mevcut reaksiyonun aktivasyon enerji değeri 28,61 kj.mol^{-1} olduğu hesaplanmıştır (Yartaşı *et al.* 1998).

Ceyhun vd (1999) kolemanit cevheri ile klor gazı arasındaki çözünme kinetiğini incelemesi yapılmıştır. Deneysel parametreler olarak reaksiyon sıcaklığı, karıştırma hızı, partikül boyutu ve katı-sıvı oranı belirlenmiştir. Reaksiyon sıcaklığının artmasıyla kolemanitin çözünme hızının arttığı ancak katı-sıvı oranı ve partikül boyutunun artmasıyla azaldığı gözlenmiştir. Karıştırma hızının çözünme hızı üzerine etkili olmadığı gözlemlenmiştir. Bu çalışmanın aktivasyon enerjisi 35,56 kj/mol olarak hesaplanmıştır (Ceyhun *et al.* 1999).

Alkan vd (2000) üleksitin sulu EDTA çözeltilerinde çözünme kinetiği incelemiştir. Reaksiyon sıcaklığı, partikül boyutu, kalsinasyon sıcaklığı, çözelti pH'sı ve çözelti konsantrasyonu parametre olarak incelenmiştir. Çözünme hızı artan reaksiyon sıcaklığı ve çözelti konsantrasyonu ile azalan partikül boyutu ve çözelti pH'sıyla arttığı gözlemlenmiştir. Ayrıca en yüksek çözünme hızı üleksitin 140^{o}C'de kalsine halinde olduğu gözlemlenmiştir. Prosesin reaksiyon vermemiş nüve modeli ile kontrol edildiği gözlemlenmiştir (Alkan *et al.* 2000).

Temur vd (2000) sülfürik asit çözeltilerinde, kolemanitin cevherinin kinetik mekanizmasını incelemek için partikül boyutu, reaksiyon sıcaklığı, sülfürik asit konsantrasyonu, katı-sıvı oranı ve karıştırma hızı parametre olarak belirlenmiştir. Çözünme hızını, partikül boyutu ve katı-sıvı oranının azalmasıyla ve artan sıcaklıkla

arttığı, fakat karıştırma hızının herhangi etkisi olmadığı gözlenmiştir. Çözünme oranı, %19,52'lik asit konsantrasyonuna kadar yükseldi ve ardından artan asit konsantrasyonu ile azaldığı gözlenmiştir. Reaksiyonun çözünme hızının kimyasal reaksiyon kontrollü modeline uyduğu belirlemişlerdir. Bu reaksiyonun aktivasyon enerjisi 6930 cal.mol^{-1} olarak bulunmuştur (Temur *et al.* 2000).

Tunç vd (2001) üleksitin sülfürik asit çözeltisindeki çözünme kinetiği incelenmiştir. Reaksiyon sıcaklığı, sülfürik asit konsantrasyonu, partikül boyutu, katı-sıvı oranı ve karıştırma hızı parametre olarak seçilmiştir. Üleksitin çözünme hızı artan sıcaklık ve partikül boyutu ile azalan asit konsantrasyonu ve katı/sıvı oranıyla artmaktadır. Karıştırma hızının herhangi bir etkisinin olmadığı gözlenmiştir. Reaksiyonun birinci dereceden yalancı homojen reaksiyon modelle kontrol ettiği belirlenmiştir. Bu reaksiyon için, aktivasyon enerjisi 6930 cal.mol^{-1}olarak bulundu. Üleksitin sülfürik asit çözeltisi için kinetik modeli Eşitlik 2.3'te belirlenmiştir (Tunç *et al.* 2001).

$$-\ln(1 - X_{B_2O_3}) = 1150.TB^{-1,24}.\ C^{-0.401}.\ (K/S)^{-0.65}\ (KH)^{0.14}\ e^{-4400/T}.\ t \qquad (2.3)$$

Okur vd (2002) kolemanitin sülfürik asit çözeltilerinde çözünme kinetiği hem ultrases varlığında hemde ultrases olmadığı durumda incelenmiştir. Sülfürik asit konsantrasyonu, reaksiyon sıcaklığı ve kolemanit cevheri partikül boyutu parametre olarak seçilmiştir. Bu çalışmada reaksiyonun Avrami modeline uyduğu belirlenmiştir. Her iki durumda da reaksiyona ait aktivasyon enerjisi 30 kj/mol olarak hesaplanmıştır (Okur *et al.* 2002).

Küçük vd (2002) bu çalışmada, kil minerali ihtiva eden kolemanit cevherinin $S0_2$ ile doymuş suda çözünmesi incelenmiştir. Reaksiyon sıcaklığı, katı-sıvı oranı, partikül boyutu ve karıştırma hızı parametre olarak belirlendi. Kolemanitin çözünme hızı artan reaksiyon sıcaklığı ile azalan partikül boyutu ve katı-sıvı oranıyla arttığı tespit edilmiştir. Fakat karıştırma hızından etkilenmediği tespit edilmiştir. Çözünme işleminin kimyasal reaksiyonla kontrol edildiğini belirlenmiştir. Çözünme işleminin aktivasyon enerjisinin 39,53 kj.mol^{-1} olarak hesaplanmıştır (Küçük *et al.* 2002).

Künkül vd (2003) amonyum sülfat çözeltisinde üleksitin çözünme kinetiği incelenmiştir. Reaksiyon sıcaklığı, çözelti konsantrasyonu, partikül boyutu, katı-sıvı oranı ve karıştırma hızı deneysel parametre olarak belirlenmiştir. Çözünme hızı çözelti konsantrasyonu ve sıcaklığın artmasıyla arttığını, partikül boyutunun ve katı-sıvı oranının artmasıyla azaldığını gözlemlenmiştir. Reaksiyon hızının kül(ürün) filminden difüzyon kontrollü modele uyduğu belirlenmiştir. Üleksitin amonyum sülfat çözeltisindeki kinetik modeli Eşitlik 2.4'te belirlenmiştir (Künkül *et al.* 2003).

$$1\text{-}3(1\text{-}X_{B_2O_3})^{2/3} + 2(1\text{-}X_{B_2O_3}) = 3{,}9 \times 10^{7}.\ C^{0.64}.\ TB^{-0.85}.\ (K/S)^{-1{,}06}.\ KH^{0.40}.\ e^{10050/T}.t \quad (2.4)$$

Alkan vd (2004) oksalit asit çözeltilerinde üleksitin çözünme kinetiği incelenmiştir. Reaksiyon sıcaklığı, asit konsantrasyonu, partikül boyutu ve karıştırma hızı parametre olarak seçilmiştir. Üleksitin çözünme hızı, asit konsantrasyonu ve sıcaklık artışıyla arttığını, partikül boyutunun artmasıyla azaldığını gözlemlenmiştir. Reaksiyon hızı (kül)ürün filminden difüzyon kontrollü modele uyduğu bulunmuştur. Prosesin aktivasyon enerjisi 7,2 kcal/mol hesaplanmıştır (Alkan *et al.* 2004).

Alkan ve Doğan (2004) kolemanit cevherinin okzalik asit çözeltisi içinde çözünme kinetiği üzerine tane boyutu, reaksiyon sıcaklığı, asit konsantrasyonu, karıştırma hızı ve katı-sıvı oranının etkisini incelemişlerdir. Reaksiyon sıcaklığı, asit konsantrasyonu ve partikül boyutunun artmasıyla ve katı-sıvı oranının azalmasıyla çözünme hızında artma gözlemlenmiştir. Karıştırma hızının 550 devir.dk^{-1} değerine kadar artması ile çözünme artmış; 550 devir.dk^{-1} daha yüksek karıştırma hızlarında çözünme hızında azalma görülmüştür. Kolemanitin cevherinin çözünme kinetiği kül (ürün) filminden difüzyon kontrollü reaksiyon modeline uyduğu belirlenmiştir. Aktivasyon enerjisi değeri 9,5 kcal /mol olarak hesaplanmıştır (Alkan and Doğan 2004).

Taylan vd (2004) kolemanit ile sülfürik asit arasındaki reaksiyonu; reaksiyon sıcaklığı, farklı fraksiyon boyutlarında kolemanit cevheri, karıştırma hızları ve sülfürik asit konsantrasyonu parametre olarak incelemiştir. İletkenlik değerleri ölçülerek reaksiyon incelenmiş ve kalibrasyon eğrileri kullanılarak dönüşüm değerleri belirlenmiştir.

Prosesde reaksiyon sıcaklığın ve asit konsantrasyonun artması ile tane boyutunun azalmasıyla reaksiyon hızında artış gözlemlenmiştir. Karıştırma hızının 200 devir.dk^{-1} gibi düşük hızdan 400 devir.dk^{-1} çözünme hızına etkisi olurken bu değerden yüksek karıştırma hızlarında çözünme hızını etkilemediği görülmüştür. Reaksiyonun aktivasyon enerjisi 29 kj/mol olarak hesaplanmıştır (Taylan *et al.* 2004).

Çavuş ve Kuşlu (2005) kolemanitin sitrik asit çözeltilerinde çözünme kinetik modellerini hem mekanik çalkalama hemde mikro dalga deney sistemleri ile incelenmiştir. Reaksiyon sıcaklığı, sitrik asit konsantrasyonu, partikül boyutu, karıştırma hızı ve katı-sıvı oranı deneysel sistemde parametre olarak seçilmiştir. Kolemanitin çözünme hızı artan reaksiyon sıcaklığı ile partikül boyutu ve katı/sıvı oranının azalmasıyla artmaktadır. Bu prosesde çözünme, ürün (kül) filminden difüzyon ile kontrol edildiği gözlenmiştir. Reaksiyonların aktivasyon enerji değeri; mekanik çalkalamada 28,65 kj/mol ve mikrodalga çalışmasında 21,08 kj/mol olarak hesaplanmıştır (Çavuş and Kuşlu. 2005).

Kurtbaş vd (2006) Bu çalışmada, alternatif bir yöntemle kolemanit çözünmesinin kinetiği ve mekanizması $S0_2$ gazı ile doymuş borik asit çözeltilerinde incelenmiştir. Çalışmada katı-sıvı oranı, reaksiyon sıcaklığı, kolemanit partikül boyutu ve karıştırma hızı parametre olarak kullanılmıştır. Kolemanitin çözünme hızı reaksiyon sıcaklığın artması ile partikül boyutu ve katı-sıvı oranının azalmasıyla artmaktadır. Fakat karıştırma hızının kayda değer bir etkisi olmadığı gözlenmiştir. Bu reaksiyon Avrami reaksiyon modeliyle kontrol edildiği belirlenmiş olup reaksiyonun aktivasyon enerjisi 50,15 kj/mol olarak hesaplanmıştır. Kolemanitin asit SO_2 ile doyurulmuş borik asit çözeltisindeki kinetik modeli Eşitlik 2.5'te belirlenmiştir (Kurtbaş *et al.* 2006).

$$\ln (1-X_{B_2O_3}) = 1{,}26 \times 10^5 . TB^{-1.52} (K/S)^{-0.14} . e^{6031 / T} . t^{0.73} \qquad (2.5)$$

Gür (2007) sülfürik asit çözeltilerinde kolemanitin çözünme mekanizması incelenmesi kesikli bir reaktörde gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışmada karıştırma hızı, partikül boyutu, çözelti konsantrasyonu, katı-sıvı oranı ve reaksiyon sıcaklığı parametre olarak

belirlenmiştir. Kinetik çözünme hızı, asit konsantrasyonu, reaksiyon sıcaklığının artması ve katı-sıvı oranının azalmasıyla arttığı ve karıştırma hızının etkisiz olduğu görülmüştür. Reaksiyon A.E. 41,40 kj/mol olarak bulunmuştur (Gür *et al.* 2007).

Tunç vd (2007) kolemanit ile amonyum sülfat arasındaki çözünme reaksiyonu incelenmiştir. Reaksiyon sıcaklığı, asit konsantrasyonu, partikül boyutu ve katı-sıvı oranı parametre olarak belirlenmiştir. Reaksiyon sıcaklığı ve amonyum sülfat konsantrasyonun artmasıyla kolemanit çözünme hızınını artırdığını göstermiştir. Tane boyutu ve katı/sıvı oranının azalmasıyla reaksiyon hızında artma gözlemlenmektedir. Reaksiyon kimyasal reaksiyon kontrollü modele uyduğu belirlenmiş ve aktivasyon enerjisi 40,46 kj/mol olarak bulunmuştur (Tunç *et al.* 2007).

Gür ve Alkan (2008) sulu perklorik asit çözeltisinde kolemanit cevherinin çözünürlüğü bir kesikli reaktörde incelenmiştir. Partikül boyutu, katı-sıvı oranı, reaksiyon sıcaklığı, asit konsantrasyonu ve karıştırma hızı parametre olarak belirlenmiştir. Kolemanitin çözünme hızına katı/sıvı oranı ve partikül boyutunu azalmasıyla ve artan asit konsantrasyonu ve reaksiyon sıcaklığının çözünme hızında artış sağladığı gözlemlenmiştir. Karıştırma hızının ise önemli bir etkisi gözlenmemiştir. Çözünme kinetiğinin kimyasal reaksiyonla kontrol edildiği tespit edilmiştir. Prosesin A.E. enerjisi 46,76 kj.mol^{-1} olarak hesaplanmıştır (Gür ve Alkan 2008).

Ekmekyapar vd (2008) üleksitin asetik asit çözeltisi içerisinde çözünme kinetiği incelemiştir. Reaksiyon sıcaklığı, asetik asit konsantrasyonu, partikül boyutu ve katı-sıvı oranı deney parametresi olarak seçilmiştir. Üleksitin çözünme hızı, artan asit konsantrasyonu ve reaksiyon sıcaklığı ile azalan katı-sıvı oranı ve partikül boyutu ile arttığı belirlenmiştir. Çözünme hızının kimyasal reaksiyonla kontrol modeline uyduğu belirlenmiştir. Prosesin aktivasyon enerjisi değeri 55,8 kj.mol^{-1} olduğu bulunmuştur (Ekmekyapar *et al.* 2008).

Demirkıran (2008) bu çalışma, kesikli bir reaktörde üleksitin amonyum asetat çözeltilerinde çözünme kinetiği incelenmiştir. Deneysel çalışma şartları olarak

reaksiyonun sıcaklığı, çözelti konsantrasyonu, partikül boyutu, katı-sıvı oranı ve karıştırma hızı parametre olarak belirlenmiştir. Üleksitin çözünme hızı artan reaksiyon sıcaklığı ve çözelti konsantrasyonu ile azalan partikül boyutu ve katı/sıvı oranıyla artmaktadır. Karıştırma hızının çözünme hızı üzerine herhangi bir etkisi gözlenmemiştir. Çözünme hızının kimyasal reaksiyon modeliyle kontrol edildiği belirlenmiştir. Prosesin aktivasyon enerjisinin 55,7 kj.mol^{-1} olarak hesaplanmıştır (Demirkıran 2008).

Demirkıran (2009) bu çalışmada, kesikli reaktörde amonyum nitrat çözeltisinde sodyum-kalsiyum borat hidrat ($Na_20.2CaO.5B_20_3.16H_20$) olan üleksitinin çözünme kinetiği incelenmiştir. Partikül boyutu, amonyum nitrat konsantrasyonu, reaksiyon sıcaklığı, katı-sıvı oranı ve karıştırma hızının çözünme üzerine etkili parametre olarak seçilmiştir. Çözünme hızı artan reaksiyon sıcaklığı ve amonyum nitrat konsantrasyonu ile azalan partikül boyutu ve katı/sıvı oranıyla artmaktadır. Karıştırma hızının herhangi bir etkisi gözlenmemiştir. Çözünmenin kimyasal reaksiyon kontrollü modele uygun olduğu belirlenmiştir. Bu çözünme reaksiyonunun aktivasyon enerji değeri 58,2 kj/mol olarak hesaplanmıştır. Seçilen parametrelere bağlı olarak üleksitin çözünme hızının matematiksel ifadesi 2.6'da verilmiştir (Demirkıran 2009).

$$1-(1-X_{B_2O_3})^{1/3}= 6{,}0\times10^{4}.\ C^{\,0,47}.TB^{\,-0,81}.(K/S)^{\,-0,67}.e^{\frac{-58200}{R.T}}.t \qquad (2.6)$$

Doğan ve Yartaşı (2009) Bu çalışmada kesikli reaktörde üleksitin sulu fosforik asit çözeltilerinde çözünme kinetiği incelenmiştir. Çözünme hızı üzerine etkisi olan; reaksiyon sıcaklığı, asit konsantrasyonu, partikül boyutu, katı-sıvı oranı ve karıştırma hızı parametre olarak seçilmiştir. Çözünme hızı artan reaksiyon sıcaklığı ve karıştırma hızıyla bununla birlikte azalan partikül boyutu ve katı/sıvı oranıyla da artmaktadır. Asit konsantrasyonu ise 0.7 mol/L'e kadar yükseldi ve ardından artan asit konsantrasyonu ile azalmaya başladığı gözlemlenmiştir. Üleksitin çözünme kinetiği, heterojen ve homojen reaksiyon modellerine göre incelendi ve çözünme hızının ürün (kül) filminden difüzyon kontrollü modele uyduğu belirlenmiştir. Bu çözünme reaksiyonunun aktivasyon enerjisinin 26,17 kj.mol^{-1} olarak hesaplanmıştır. Seçilen parametrelere bağlı olarak

üleksitin çözünme hızının matematiksel ifadesi konsantrasyon aralığına göre Eşitlik 2.7 ve 2.8'de verilmiştir (Doğan and Yartaşı 2009).

$$1\text{-}3(1\text{-}X)^{2/3}+2(1\text{-}X)=[197.72.TB^{-1,74}.C^{0,63}.(K/S)^{-1.1}.KH^{2,01}.e^{-26,17/RT}].\ t\ (C<0,7\ M) \quad (2.7)$$

$$1\text{-}3(1\text{-}X)^{2/3}+2(1\text{-}X)=[46.97.\ TB^{-1,51}.C^{-0.37}.(K/S)^{-1}.KH^{1,87}.e^{-26,17/RT}].\ t \quad (0,7M<C) \quad (2.8)$$

Mergen ve Demirhan (2009) probertitin borik asit çözeltisinde çözünmesi sıcaklığın zamana bağlı bir fonksiyonu olarak incelenmiştir. Reaksiyon sıcaklığı, borik asit konsantrasyonu, probertit boyutu ve karıştırma hızı parametre olarak belirlenmiştir. Reaksiyon sıcaklığının, asit konsantrasyonun artması ile tane boyutunun küçülmesiyle çözünme hızının arttığı gözlemlenmiştir. Karıştırma hızının önemli bir etkisi görülmediği gözlemlenmiştir. Reaksiyon birinci dereceden homojen reaksiyon modele uyduğu belirlenmiş, farklı tane boyutların için aktivasyon enerjileri sırasıyla 5,25 kj/mol K ve 28,25 kj/ mol K olarak belirlenmiştir (Mergen and Demirhan 2009).

Kuşlu vd (2010) bu çalışmada, kesikli reaktörde karbondioksit ile doyurulmuş boraks pentahidrat çözeltilerinde üleksitin çözünme kinetiğini incelenmiştir. CO_2 akış hızı, reaksiyon sıcaklığı, katı-sıvı oranı, üleksitin partikül boyutu ve karıştırma hızı parametreleri olarak seçilmiştir. Deney sonuçları, Statistica Programı kullanılarak doğrusal regresyon ile ilişkilendirilmiştir. Üleksitin çözünme hızı artan reaksiyon sıcaklığı ile azalan katı/sıvı oranıyla artmaktadır. Karıştırma hızının çözünme üzerine bir etkisinin olmadığı gözlenmiştir. Reaksiyonun çözünmesi kimyasal reaksiyonla kontrollü modele uyduğu belirlenmiştir. Mevcut prosesin aktivasyon enerjisinin 42,5 kj/mol olarak hesaplanmıştır. Seçilen parametrelere bağlı olarak üleksitin çözünme hızı ile ilişkili hız ifadesi Eşitlik 2.9'da verilmiştir (Kuşlu *et al*. 2010).

$$1\text{–}3(1 - X_{B_2O_3})^{2/3}+2(1 - X_{B_2O_3})=6,17\times C^{0.97}\times KH^{1,17}\times TB^{8,72}\times(K/S)^{0.06}\times e^{(-36,4\ /\ RT)}.t \quad (2.9)$$

Guliyev vd (2012) kolemanit cevherinin amonyum hidrojen sülfat çözeltilerinde kolemanitin çözünme kinetiğini araştırmak ve borik asit üretmek için alternatif bir

reaktif belirlemektedir. Reaksiyon sıcaklığı, amonyum hidrojen sülfat konsantrasyonu, katı-sıvı oranı, partikül boyutu ve karıştırma hızı parametre olarak belirlenmiştir. Çözünme hızı artan reaksiyon sıcaklığı ve azalan katı/sıvı oranıyla arttığı gözlemlenmiştir. Karıştırma hızı ise 100 ile 500 devir.dk^{-1} aralığında yüksek oranda artığı fakat 500 ile 700 devir.dk^{-1} aralığında çözünme hızını önemli ölçüde değiştirmediği saptanmıştır. A.E. 32,66 kj/mol olarak hesaplanmıştır. Reaksiyonun çözünme hızı ürün filmi difüzyon ile kontrol edildiği belirlenmiştir (Guliyev *et al.* 2012).

Künkül vd (2012) bu çalışmada, kesikli reaktörde amonyum karbonat çözeltilerinde kalsine edilmiş kolemanitin çözünme kinetiği incelenmiştir. Kalsinasyon sıcaklığı, çözelti konsantrasyonu, katı-sıvı oranı, karıştırma hızı ve reaksiyon sıcaklığı parametre olarak belirlenmiştir. Kalsine edilmiş numunelerin çözünme oranının kalsine edilmemiş numuneden daha yüksek olduğu gözlenmiştir. Çözünme hızı artan amonyum karbonat konsantrasyonu ve reaksiyon sıcaklığı ile azalan katı-sıvı oranıyla arttığı belirlenmiştir. Parçacık yüzeyinde kalsiyum karbonatın oluşmadığı tespit edilmiştir. Kalsine edilmiş kolemanit cevherinin çözünme kinetiği hem heterojen hem de homojen reaksiyon modelleri kullanılarak incelendi ve reaksiyonun 1. dereceden yalancı homojen reaksiyon modeline uyduğu tespit edilmiştir. Prosesin A.E 59,03 kj/mol olarak hesaplanmıştır (Künkül *et al.* 2012).

Demirkıran vd (2013) en önemli bor minerallerinden olan üleksit cevheri, önemli miktarda hidrasyon suyu içerir. Kalsinasyon metodu kullanılarak, katı bileşimindeki suyun bir kısmı katı matristen ayrılabilir ve reaksiyon hızını arttırmak için gözenekli bir yapı elde edilebilir. Kalsine edilmiş üleksit cevherinin farklı sıcaklıklarda çözünmesi incelenmiştir. Bir liç çözeltisi olarak amonyum asetat kullanılmıştır. Bazı reaksiyon parametrelerinin kalsine üleksitin çözünmesi üzerine etkileri incelenmiştir. Kalsine edilmiş numunelerin çözünme oranının kalsine edilmemiş numuneye göre daha yüksek olduğu bulunmuştur. Kalsine üleksitin çözünme hızı, kalsinasyon sıcaklığının 150°C'ye yükseltilmesiyle artmıştır. Reaksiyon hızının kimyasal reaksiyon modeline uyduğu belirlenmiştir. Çözünme prosesinin A.E. 41,5 kj/mol olarak hesaplanmıştır. Üleksitin

çözünmesi, kül (ürün) filminden difüzyon kontrollü modele uyduğu belirlenmiştir. Seçilen parametrelere bağlı olarak üleksitin çözünme hızı ile ilişkili hız ifadesi Eşitlik 2.10'daki gibi özetlenebilir: (Demirkıran *et al*. 2013).

$$1–3(1- X_{B_2O_3})\ 2/3+2(1- X_{B_2O_3})=6.17\times C^{0.97}\times KH^{1,17}\times TB^{8,72}\times (K/S)^{0.06}\times e^{(-36,4\ /\ RT)}.t \quad (2.10)$$

Bayca vd (2013) kolemanit atığının oksalik asit çözeltilerinde çözünmesi kesikli bir reaktöründe incelenmesi ile kolemanit atığının karakterizasyonu, X-Işını kırınımı ve X-Işını Floresans analizi ile belirlenmiştir. Reaksiyon sıcaklığı, asit konsantrasyonu, reaksiyon süresi ve karıştırma hızı parametre olarak seçilmiştir. Çözünme hızındaki en önemli parametrelerin reaksiyon sıcaklığı ve reaksiyon süresi olduğu, fakat asit konsantrasyonunun ve karıştırma hızı çözünme hızına önemli etkide bulunmadığı belirlenmiştir. Reaksiyon hızının 1. dereceden yalancı homojen modelle kontrol edildiği gözlemlenmiştir. Aktivasyon enerji değeri 27,8 kj/mol olarak elde edilmiştir (Bayca *et al.* 2013).

Kavcı vd (2014) bu çalışmada sodyum hidrojen sülfat çözeltilerinde üleksitin çözünme kinetiğini incelemek ve borik asit üretmek için alternatif bir reaktif belirlemektir. Sodyum hidrojen sülfat çözeltilerinin konsantrasyonu, reaksiyon sıcaklığı, partikül boyutu, katı-sıvı oranı ve karıştırma hızı parametre olarak belirlenmiştir Deney sonuçları, Statistica paket programı kullanılarak doğrusal regresyon ile ilişkilendirilmiştir. Üleksitin çözünme hızı artan reaksiyon sıcaklığı ile karıştırma hızı ve azalan katı-sıvı oranıyla artmaktadır. Çözünürlük eğrileri, katı akışkan sistemler için büzülen çekirdek modellerini doğrulamak amacıyla değerlendirilmiştir. Prosesin A.E. 36,4 kj/mol olarak hesaplanmıştır (Kavcı *et al.* 2014).

Kızılca ve Çopur (2015) çalışmada reaksiyon kinetiği kolemanit cevherinin basınçlı reaktör ve metanol ortamında incelenmiştir. Reaksiyon sıcaklığı, reaksiyon basıncı, katı-sıvı oranı, partikül boyutu ve karıştırma hızı parametre olarak seçilmiştir. Çözünme hızının, reaksiyon basınçı ve reaksiyon sıcaklığındaki artışla, tane boyutu ve katı-sıvı oranındaki düşüşle arttığı gözlenmiştir. Karıştırma hızının çözünme hızı üzerinde bir

etkisi gözlenmemiştir. Homojen ve heterojen kontrol modelleri kullanılarak çözünme kinetiği incelenmiştir. Reaksiyon hızının ikinci dereceden yalancı homojen reaksiyon modeline uyduğu ve aktivasyon enerjisi değeri 51,4 kj/mol olarak belirlenmiştir (Kızılca *et al.* 2015).

Karagöz ve Kuşlu (2017) kolemanit cevherinin çözünme kinetiği potasyum dihidrojen fosfat çözeltisinde incelenmiştir. Reaksiyon parametreleri olarak; sıcaklığı, KH_2PO_4 konsantrasyonu, katı-sıvı oranı, partikül boyutu ve karıştırma hızı seçilmiştir. Kolemanitin çözünme hızı reaksiyon sıcaklığı ve KH_2PO_4 konsantrasyonun artması ile katı-sıvı oranı ve partikül boyutu azalmasıyla arttığı gözlemlenmiştir. Mevcut prosesin kimyasal reaksiyon kontrollu modelle uyduğu gözlemlenmiştir. Aktivasyon enerjisi 41,88 kj/mol olarak hesaplanmıştır (Karagöz and Kuşlu 2017).

Karagöz vd (2018) bu çalışma atmosferik basınç altında, sulu ortamda atık üleksit cevheri kullanılarak zehirli bir gaz olan SO_2 'nin tutunma kinetiği incelenmiştir. Çift cidarlı cam reaktörde yapılan çalışmada reaksiyon sıcaklığı, gaz akış hızı, partikül boyutu, katı-sıvı oranı ve karıştırma hızı parametre olarak belirlenmiştir. Heterojen reaksiyonlar için kinetik modeller kullanılarak tutma-çözünme verileriyle yapılan bir kinetik değerlendirme yapılmış ve SO_2'i tutmak için kinetik modelinin kül (ürün) filminden difüzyon kontrollü modele uyduğu belirlenmiştir. Bunun yanında B_2O_3 çözünmesi içinde kinetik model, kül filminden difüzyon kontrollü modele uyduğu belirlenmiştir. Katı atıklarda $S0_2$ tutulması ve B_2O_3 çözünmesi için aktivasyon enerjileri sırasıyla 6196 j.mol $^{-1}$ ve 15436 j.mol $^{-1}$ olarak hesaplanmıştır (Karagöz *et al.* 2018).

Şimşek vd (2018) bu çalışmada kesikli reaktöründe di-amonyum hidrojen fosfat çözeltilerinde borojipsin çözünme kinetiğini incelenmiştir. Katı-sıvı oranı, di-amonyum hidrojen fosfat konsantrasyonu, reaksiyon sıcaklığı ve karıştırma hızı parametre olarak seçilmiştir. Borojipsin çözünme hızı reaksiyon sıcaklığı ile di-amonyum hidrojen fosfat konsantrasyonunun artmasıyla ve katı-sıvı oranının azalmasıyla artığı gözlemlenmiştir. Ayrıca karıştırma hızı 600 devir.dk^{-1} kadar arttırdığı, bu hızdan sonra ise çözünme hızını olumsuz etkilediği gözlemlenmiştir. Prosesin çözünme hızı 1. dereceden homojen

reaksiyon modeliyle kontrol edildiği belirlenmiştir. Reaksiyonun aktivasyon enerjisi 42,103 kj.mol^{-1} olarak hesaplanmıştır. Seçilen parametrelere bağlı olarak borojipsin çözünme hızının matematiksel ifadesi Eşitlik 2.11'de verilmiştir (Şimşek *et al.* 2018).

$$-\ln (1-X_{B_2O_3}) = 2{,}23.10^{2}.C^{\,0{,}911}.(K/S)^{\,-0.7689}.KH^{\,0.6212}.e^{\,(-5064{,}2/T)}.t \qquad (2.11)$$

2.2 Optimizasyon

Ata vd (2000) çevre dostu bir yöntemle sülfürik asit yerine sulu ortamda CO_2 gazı ile arsenik içeren kolemanit cevherinden borik asit ekstraksiyonu için optimum deney şartları belirlenmiştir. Deneyler CO_2 basıncı altında kolemanitin çözündürülmesi Taguchi deney tasarımı kullanılarak yapılmıştır. Reaksiyon sıcaklığı 70°C, katı-sıvı oranı 0,1 g/mL, CO_2 gaz basıncı 2,7 atm ve reaksiyon süresi 120 dk olarak optimum deney şartları belirlenmiştir (Ata *et al*. 2000).

Yeşilyurt (2003) nitrik asit çözeltisinde kolemanit cevherinden borik asit ekstraksiyonu için reaksiyon sıcaklığı, partikül boyutu, asit konsantrasyonu, katı sıvı oranı ve karıştırma hızı parametreleri kullanarak Taguchi yöntemi uygulanmıştır. Performans ölçüm analizi yapılarak parametrelerin seviyelerini ve büyüklerini 'en büyük en iyi' performansı ile belirlenmiştir. Maksimum borik asit ekstraksiyonu için 94°C reaksiyon sıcaklığı, 0,25 g/mL katı sıvı oranı, 2,4 mm partikül boyutu, 11 dk reaksiyon süresi, 2,2 M asit konsantrasyonu ve karıştırma hızı 500 dev/dk optimum deney şartları olarak tespit edilmiştir (Yeşilyurt 2003).

Yeşilyurt vd (2005) kolemanit cevherinin fosforik asit çözeltisinde çözündürülmesinin optimizasyon çalışması araştırılmıştır. Çözünme hızını üzerine en etkili parametrenin partikül boyutu ve asit konsantrasyonu olduğu, en az etkili parametre ise karıştırma hızı olduğu görülmüştür. Optimum reaksiyon koşulları; reaksiyon sıcaklığı 94°C, asit konsantrasyonu 2,7 M, katı-sıvı oranı 0,25, reaksiyon süresi 12 dk ve karıştırma hızı 450 devir.dk^{-1} olarak belirlenmiştir (Yeşilyurt *et al.* 2005).

Abalı ve Arga (2006) kolemanit cevherinin asetik asit çözeltisinde çözündürülmesinin optimizasyon çalışması incelenmiştir. Kolemanit ile asetik asit arasında gerçekleşen tepkime ve oluşan ürünler Eşitlik 2.12'de verilmiştir.

$$2CaO.3B_2O_3.5H_2O_{(k)} + 4CH_3COOH_{(s)} + 2H_2O_{(s)} \rightarrow 2Ca^{2+}_{(suda)} + 4CH_3COO^-_{(suda)} + 6H_3BO_{3(k)} \quad (2.12)$$

Çözünme hızı üzerine en etkili parametrenin katı/sıvı oranı ve asit konsantrasyonu olduğu ve diğer parametrelerin etkin olmadığı görülmüştür. Maksimum %99,45 çözünmenin sıcaklığın 35°C, katı sıvı oranının 5/100 $g.mL^{-1}$, asetik asit konsantrasyonu %10, karıştırma hızının 200 dev/dk ve reaksiyon süresinin 10 dk olduğu tespit edilmiştir (Abalı *et al.* 2006).

Küçük (2006) NH_4Cl sulu çözeltilerinde üleksit cevherinin çözündürülmesinin optimizasyonu Taguchi metodu kullanılarak incelenmiştir. Optimum çalışma için asit konsantrasyonu, partikül boyutu, reaksiyon sıcaklığı ve reaksiyon süresi parametre olarak belirlenmiştir. Seçilen parametreler ışığında en yüksek ve optimum verim şartları reaksiyon sıcaklığı 87°C, reaksiyon süresi 18 dk, asit konsantrasyonu 4 M ve tane boyutu -300+212 μm olarak belirlenmiştir. Bu parametreler ışığında %98,37 çözünme yüzdesine ulaşılmıştır (Küçük *et al.* 2006).

Ekinci vd (2007) CO_2 ve SO_2 gazları ile doyurulmuş sularda kolemanit cevherinden borik asit ekstraksiyonu, katı-sıvı oranı, reaksiyon sıcaklığı, karıştırma hızı ve reaksiyon süresi parametre olarak seçilmiştir. Seçilen parametreler ile borik asit ekstraksiyon verimliliğine bağlı matematiksel bir model belirlenmiştir. Bu modelden elde edilen optimum deney şartları; katı-sıvı oranı: 0,0685g/mL, reaksiyon sıcaklığı: 41°C partikül boyutu: 0,2835 mm, karıştırma hızı: 266 $devir.dk^{-1}$, reaksiyon zamanı 7 dk olarak belirlemişlerdir. Optimum şartlarda yapılan deneylerde yaklaşık %99,9 borik asit ekstraksiyon verimi elde edilmiştir (Ekinci *et al.* 2007).

Korucu (2010) SO_2 gazıyla doyurulmuş sularda kolemanit cevherinin çözünürlüğünün optimizasyonunda reaksiyon sıcaklığı, katı sıvı oranı, partikül boyutu ve karıştırma hızı

parametre olarak belirlenmiştir. En etkin parametrenin tane boyutu olduğu ve etkisiz parametrenin sıcaklık olduğu tespit edilmiştir. En yüksek verime göre belirlenen optimum şartlar; sıcaklık 50°C, katı sıvı oranı 0,25 $g.mL^{-1}$, tane boyutu -212+150 µm ve karıştırma hızı 300 dev/dk olarak belirlenmiştir (Korucu 2010).

3. MATERYAL VE METOT

3.1 Materyallerin Temini ve Hazırlanması

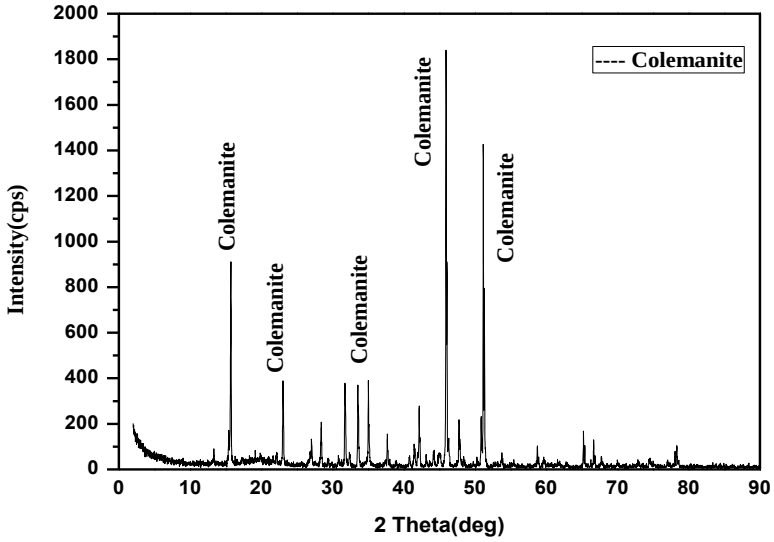
Bu çalışmada kullanılan kolemanit cevheri Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü'nün Emet/Kütayha Bor İşletmesinden temin edilmiştir. Kolemanit cevheri öğütülüp ve standart eleklerde elenip fraksiyonlarına ayrılmıştır. Kinetik çalışmada ASTM E11 standart elekler kullanılarak -100-150, 150-250, 250-400*, 400-600 μm tane boyutu aralığında hazırlanmıştır. Kinetik çalışmada bu aralık boyutları ortalama olarak 125, 200, 325, 500 μm şeklinde kullanılmıştır. Deneylerde kullanılacak kolemanitler etüvde 105°C sıcaklıkta nemini gidermek için 60 dk bekletilerek kurutulmuştur. Deneysel çalışmalarda kullanlan kolemanit cevherinin kimyasal bileşimi Çizelge 3.1'de verilmektedir.

Çizelge 3.1 Çalışmalarda kullanılan kolemanit cevherinin kimyasal analizi

Bileşen	**B_2O_3**	**CaO**	**H_2O**	**MgO**	**Nem**	**Diğerleri**
%	34,21	19,24	14,66	1,72	0,71	29,46

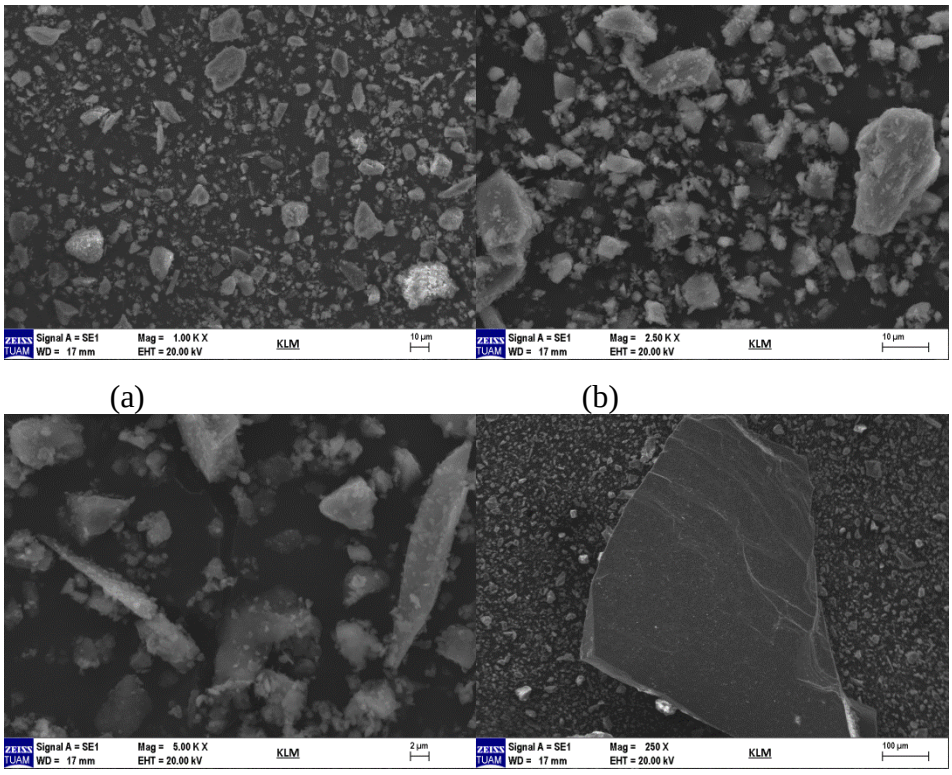
Kolemanit cevheri, reaksiyon sırasında oluşan katı ürün ve borik asitin X-ray difraktogramı Rigaku MiniFlex marka X-ışını kırınım cihazıyla ODTÜ Merkezi Laboratuvarında, SEM görüntüsü LEO 1430 VP model SEM cihazıyla Afyon Kocatepe Üniversitesi Merkezi Laboratuvarında çekilmiştir.

Ham kolemanit cevherinin XRD analiz görüntüsü Şekil 3.1'de verilmiştir.



Şekil 3.1 Kolemanit cevherinin XRD analizi

Ham kolemanit cevherinin 1X - 2,5X - 5X - 250X kat büyütülmüş farklı büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri, Şekil 3.2'de verilmiştir.



Şekil 3.2 Kolemanit cevherinin SEM görüntüleri (a:1X b:2,5X c:5X d:250X)

Şekil 3.3’te çalışmada kullanılan kolemanit cevherine ait stereo mikroskop görüntüsü verilmiştir.

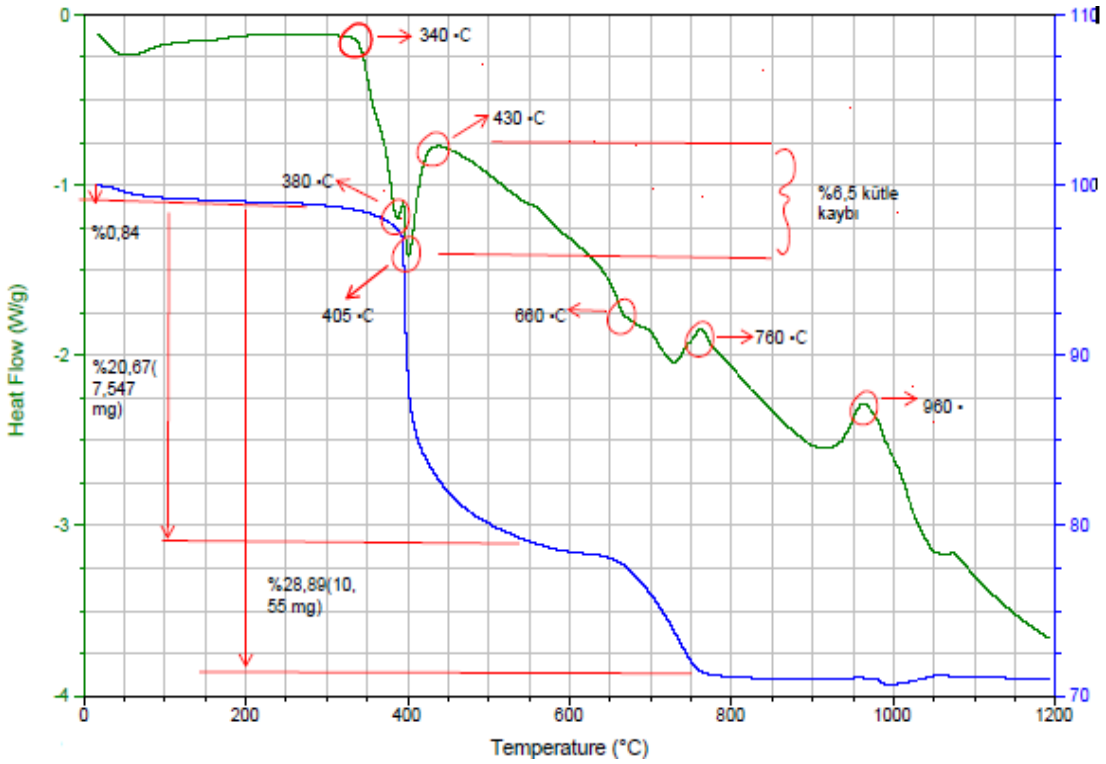


Şekil 3.3 Kolemanit cevherine ait stereo mikroskop görüntüsü

Kolemanit cevherinin termal analizi birçok araştırmacı tarafından incelenmiştir. Kolemanit cevherinin iki aşamada bozunduğu öne sürülmüştür; (1) OH gruplarının H_2O oluşumu ve (2) kırılma H_2O’nun ve boratların yapıya bağlanıp ve ardından borat yapısındaki her iki suyun patlama yoluyla serbest kaldığı belirlenmiştir (Fros 2015). Kolemanit numunelerinin DSC eğrileri 340-430°C sıcaklığı aralığında iki adet endotermik tepe noktası Şekil 3.4’te görülmektedir. İlk bozunma 340°C’de OH gruplarının kırılması ve 370°C’de ise borat halkalarına bağlı H_2O su moleküllerinin ayrıldığı görülmektedir. TGA eğrisinde yaklaşık olarak 450°C ile 650°C arasındaki sıcaklıklarda karbonatlar parçalanır ve CO_2 çıkışı olur. Ayrıca 430°C ye kadar suyun uzaklaşması hızlı bir şekilde gerçekleşir. Kalan su ise 650°C’ye kadar yavaş yavaş uzaklaştığı gözlenmiştir.

DSC eğrisinde 380-405°C de keskin 2 pik görülmektedir. 760°C denk gelen ekzotermik pikin 660°C endotermik pikin öncesinde numune ağırlığında %4,8 ağırlıkça bir değişime neden olduğundan ekzotermik bir reaksiyon meydana gelir. Ayrıca cevherde %0,84 nem ve 1200°C kadar TGA-DSC analizinde %20,67+7,547+0,84 = %29,057 kütle kaybı olduğu belirlenmiştir. Şekil 3.4’te görüldüğü gibi yaklaşık 385°C’ye kadar olan sıcaklıklarda su kaybı az yüzeyde olması bu sıcaklılarda kütlede ani düşüşler

gözlenmesi gözenelerde kalan suyun patlama yoluyla uzaklaştığını göstermektedir. Bu durum literatürlede uyum içinde olduğunu göstermektedir (Aslan 2008).



Şekil 3.4 Kolemanit cevherine ait DSC-TGA termogramı

3.2 Seçilen Parametreler ve Aralıkları

Kinetik çalışmalarda, reaksiyon sıcaklığı, katı/sıvı oranı, tane boyutu, asit konsantrasyonu ve karıştırma hızı parametre olarak seçilmiştir. Yapılan ön denemeler ve literatür taraması sonucu bu parametrelerin seviyeleri tespit edilmiş olup Çizelge 3.2'de verilmektedir. Çözünme kinetiğinde bir parametrenin etkisi incelenirken Çizelge 3.2'deki yıldızla belirtilen sabit parametreler kullanılmıştır. Parametrelerin etkisini net görebilmek için sabit parametreler, parametre seviyeleri arasından seçilmiştir. Tane boyutu iki büyüklük aralığı şeklinde Çizelge 3.2'de verilmiştir. Deneylerde çözeltiden belli aralıklarla numuneler alınıp süzüldükten sonra belli hacime tamamlanmıştır. Çözeltilerde B_2O_3, Ca^{+2} ve Mg^{+2} analizi yapılmıştır.

Çizelge 3.2 Propionik asit varlığında kolemanitin çözünme kinetiğinin incelenmesinde seçilen parametreler ve seviyeleri

	PARAMETRE	SEVİYELER
A	Reaksiyon sıcaklığı, (°K)	283, 293, 303*,313, 323
B	Katı/sıvı oranı, (g/L)	20, 40*, 60, 80
C	Asit Konsantrasyonu, (M)	4,05-5,4*-6,75-8,1
D	Karıştırma hızı, (dev/dk)	300, 400*, 500
E	Tane boyutu, (μm)	100-150, 150-250, 250-400*, 400-600

*Bir diğer parametrenin etkisi incelenirken sabit kalan parametre

Optimizasyon denemelerinde kullanılacak olan parametreler ve bu parametrelerin seviyeleri yapılan kinetik çalışmalardan elde edilen sonuçlar göz önüne alınarak belirlenmiştir. Reaksiyon sıcaklığı, reaksiyon süresi, tane boyutu ve propiyonik asit konsantrasyonu parametreler olarak belirlenmiştir. Karıştırma hızı kinetik çalışmalarda çözünme üzerine kayda değer etkisinin olmadığından kinetik çalışmadaki sabit karıştırma hızı olan 400 dev/dk alınmıştır. Tane boyutu büyüklükleri Çizelge 3.2'de aralık şeklinde, Çizelge 3.3'te ise elek altı boyut olarak verilmiştir. Optimizasyon çalışmaları için belirlenen parametreler ve seviyeleri Çizelge 3.3'te verilmiştir.

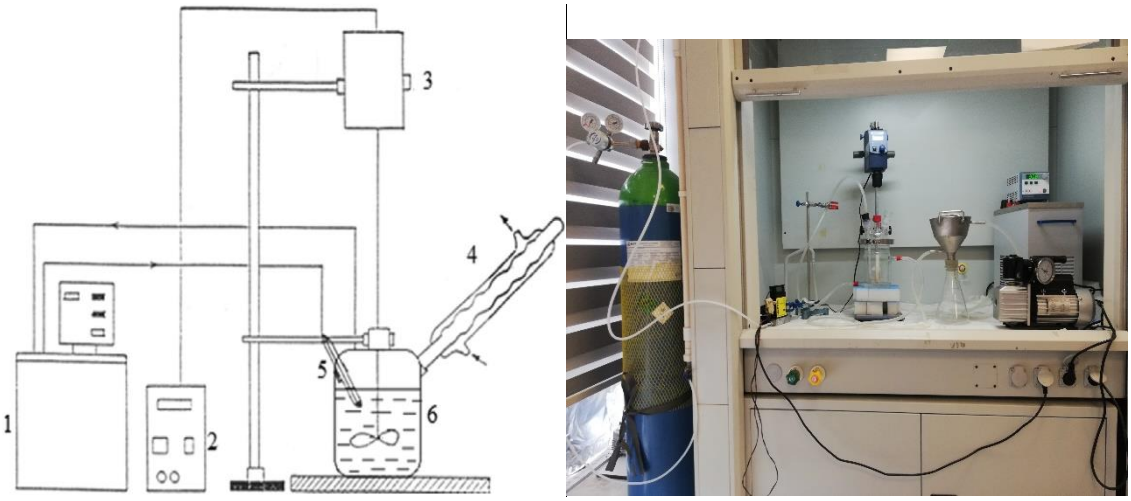
Çizelge 3.3 Optimizasyon çalışmaları için belirlenen parametreler ve seviyeleri

SİMGE	PARAMETRE	SEVİYELER		
		1	**2**	**3**
A	Asit konsantrasyonu, (%)	40	50	60
B	Reaksiyon sıcaklığı, (◦C)	80	85	90
C	Süre, (dk)	30	60	120
D	Tane boyutu, (μm)	-90	-100	-150

3.3 Çözündürme Çalışmalarında Kullanılan Düzenekler

3.3.1 Çözme işleminde kullanılan deney düzeneği

Bu çalışmamızda atmosferik basınç altında çözünme ve kristallenme işlemleri için çift cidarlı 500 ml hacime sahip cam reaktör kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Yüksek sıcaklıklardaki reaksiyon süresince çözelti konsantrasyonu değiştirecek boyutta olan buharlaşma ve çözelti kaybını önlemek için geri akış kondansatörü kullanılmıştır. Reaktör içi sıcaklığını belli ve sabit değerde tutmak için POLYSCİENCE SD20R-30-A12E marka sabit sıcaklık sirkülatörü kullanılmıştır. Ayrıca reaktör içindeki çözeltinin homojen olması ve karıştırmanın sağlanması amacıyla SCILOGEX OS20-Pro marka takometreli mekanik karıştırıcı kullanılmıştır. Çözeltinin pH değeride THERMO SCİENTIFIC marka pH metre ile sağlanmıştır. Çalışmamızda kullanılan temsili ve gerçek deney düzenekleri Şekil 3.5'de verilmektedir.

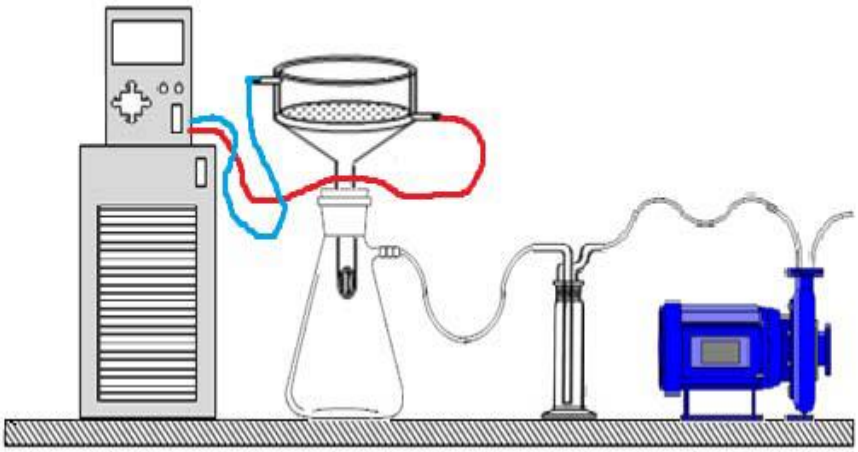


Şekil 3.5 Deneysel çalışmalarımızda kullanılan deney düzeneği

1-Sabit sıcaklık sirkülatörü 2- Mekanik karıştırıcı kontrol paneli 3- Takometreli mekanik karıştırıcı 4- Geri akış kondansatörü 5- Termometre 6- Çift cidarlı cam reaktör

3.3.2 Sabit sıcaklıkta filtrasyon için kullanılan düzenek

Deney sırasında elde edilen katı atığın veya borik asitin tamamını çözeltiden ayırabilmek için filtrasyon aşamasında çözeltinin sıcaklığını yaklaşık olarak sabit tutabilmek deneyin güvenirliliği açısından önemlidir. Bu durumun sağlanması için sabit ceketli bir buchner hunisine sıcaklık sirkülatörüne bağlanarak filtrasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Bu sistemin temsili görseli Şekil 3.6'de gösterilmiştir.



Şekil 3.6 Sabit sıcaklıkta filtrasyon işlemi için kullanılan düzenek

3.4 Deneylerin Yapılışı

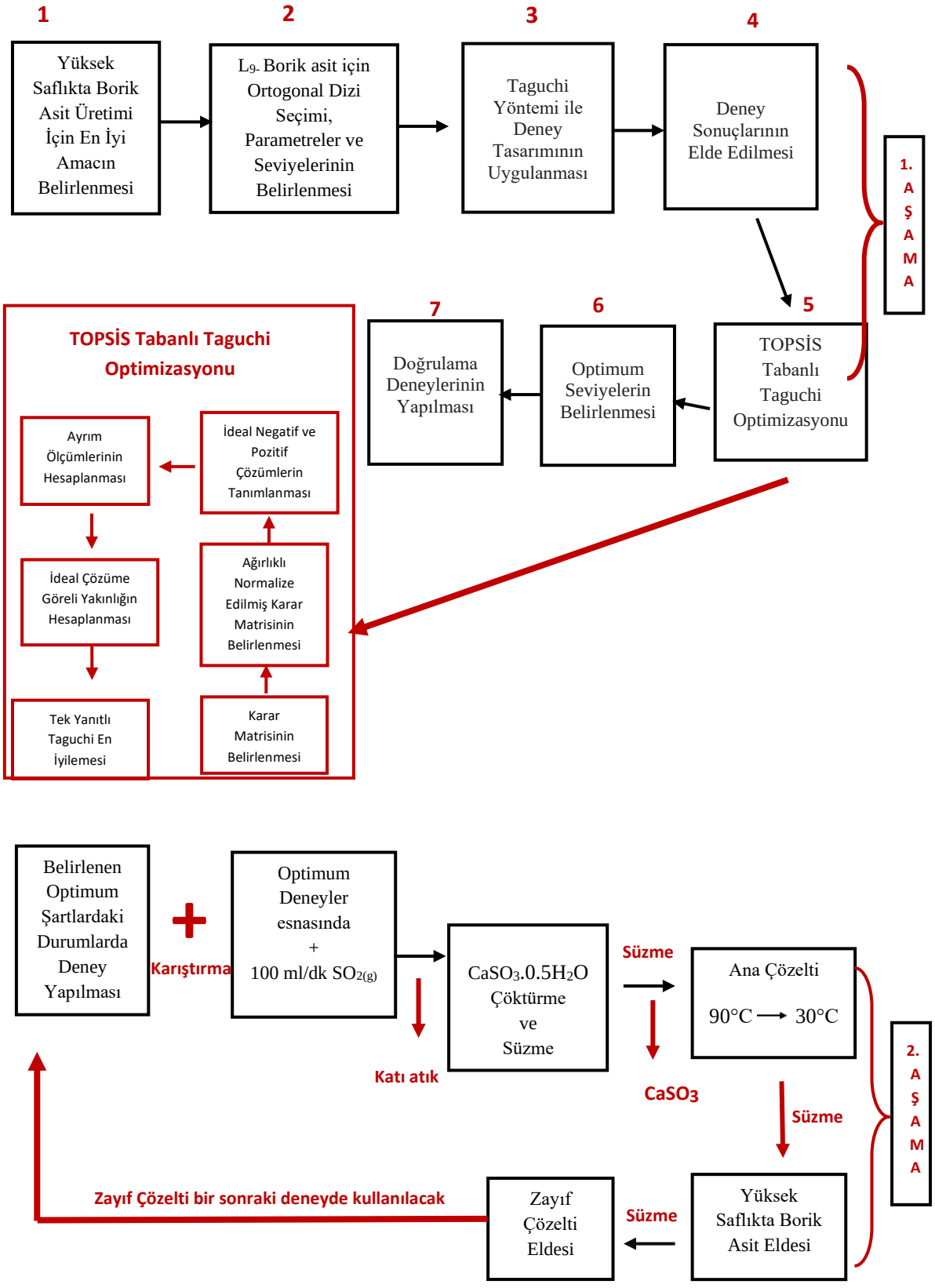
Kinetik çalışmalar için 500 mL lik çift cidarlı cam reaktöre belli katı-sıvı oranı olacak şekilde propiyonik asit reaktöre alınmıştır. Sıcaklık sirkülatörü vasıtasıyla propiyonik asit, reaksiyon için istenilen uygun sıcaklığa geldikten sonra kolemanit cevheri ilave edilerek reaksiyona girmesi sağlanmıştır. 60 dk içerisinde belli aralıklarla 11 adet 2 mL lik süspansiyon çözeltisi alınıp süzme düzeneğinde süzülüp belirle hacme tamamlanmıştır. Deney sonunda ise reaktörü kapağı açılmış, süspansiyon süzülmüş ve katı bakiye ortam sıcaklığı kurutulmuştur.

Optimizasyon çalışmalarında ise atmosferik basınç altında 500 mL'lik çift cidarlı cam reaktör kullanılmıştır. Reaktöre 250 mL su ve propiyonik asitten oluşan çözelti alınmış, istenilen sıcaklığa gelmesi beklenmiş, daha sonra belli tane boyutundaki 80 g / 250 mL

çözelti olacak şekilde kolemanit cevheri ilave edilerek, belli karıştırma hızı ve belli süre reaksiyon devam etmiştir. Deney süresince 100 mL/dk debi ile sisteme SO_2 gazı beslenmiş ve süspansiyondaki Ca^{+2}'nin $CaSO_3.0.5H_2O$ şeklinde çökmesi sağlanmıştır. Deney sonunda süspansiyon çözeltisi süzülerek atık katı bakiye ve ana çözelti elde edilmiştir. Yaş katı bakiye ortam sıcaklığında kurutulmuş ve analiz için muhafaza edilmiştir. Ana çözeltiden 5 mL alınıp hacmi belli miktara tamamlanmış, bu ana çözeltide B_2O_3, Ca^{+2} ve Mg^{+2} analizleri yapılmış, en yüksek dönüşüme sahip $\%B_2O_3$ ile minimum düzeyde Ca^{+2} ve Mg^{+2} tekabül eden optimum şartlar Topsis tabanlı Taguchi metoduyla belirlenmiştir.

Ayrıca bu belirlenen optimum deney şartlarında döngülü(seri) deneyler yapılmıştır. Döngü(seri) deneyler 80 g / 250 mL çözelti olacak şekilde su ve propiyonik asit çözeltileri reaktöre bırakılıp istenilen sıcaklığa ulaştığında 80 g kolemanit cevheri ilave edilmiştir. Belli sıcaklık, karıştırma hızı ve reaksiyon süresinde deneyler gerçekleştirilmiş, deneme boyunca deney içeriğinden 100 mL/dk debi ile SO_2 gazı geçirilmiş ve süspansiyondaki Ca^{+2}'nin $CaSO_3.0.5H_2O$ şeklinde çökmesi sağlanmıştır. Elde edilen süspansiyon sıcaklık kontrollü çift cidarlı süzme sisteminde süzülmüştür. Burada elde edilen çözelti 90°C den 30°C ye kadar sıcaklık sürkülatörü yardımıyla soğutulup borik asit kristalleri elde edilmiştir. Borik asit süspansiyonu süzülmüş, az bir miktar alınarak orijinal haliyle kurutulmuş ve kalan borik asit kristalleri %3 (w/w) borik asit çözeltisi püskürtülerek yıkandıktan sonra kurutulmuştur. Süzme sonucu kalan zayıf çözelti ise içerisinde B_2O_3 miktarı belirlenerek bir sonraki deneyde kullanılmıştır. Bu işlem 6 defa tekrarlanarak döngü sistemi tamamlanmıştır.

Optimizasyon ve seri(döngülü) deneylerin yapılışıyla, borik asit üretimine ait akış şeması Şekil 3.7'de verilmiştir.



Şekil 3.7 Optimizasyon ve seri deneylerden borik asit üretimine ait önerilen perfomans değerlendirme şeması

3.5 Analizler

3.5.1 Kimyasal analizler

3.5.1.1 Bor tayini

Boratlar asitlerle muamele edildiğinde, boratın yapısındaki B_2O_3 çözelti ortamında H_3BO_3 formatında bulunmaktadır. H_3BO_3 (Ka= $5{,}81x10^{-10}$) sulu çözeltilerde zayıf asidik özelliği göstermesinden dolayı, doğrudan bir baz çözeltisiyle titrasyon yapmak mümkün değildir. Bu nedenle, titrasyon aşamasından önce çözelti ortamına mannitol veya gliserin gibi organik bir polialkol ilavesiyle borik asitin kompleksleştirilmesinin ardından titrasyonu işlemiyle ancak gerçekleştirilebilinir. Bu çalışmamızda polialkol olarak mannitol kullanılmış ve H_3BO_3 iki mannitol molekülü ile kompleks yapmaktadır. Bilindiği üzere H_3BO_3'un sulu çözeltisindeki denge reaksiyonu Eşitlik 3.1'e göre gerçekleşmektedir.

$$H_3BO_3 + 2H_2O \leftrightarrows B(OH)^-_4 + H_3O^+ \qquad (3.1)$$

Borik asit iki mol mannitol molekülü ile kompleks oluşturmakta olup reaksiyonu 3.2'de verilmektedir.

$$2CH_2OH(CHOH)_4CH_2OH + H_3BO_3 \rightarrow [CH_2OH(CHOH)_4CH_2]_2.BO_3H + 2H_2O \qquad (3.2)$$

şeklindedir.

Eşitlik 3.3'teki reaksiyonunda görüldüğü gibi tek protonu serbest hale gelen borik asit, pKa sabiti yaklaşık olarak 4 olan tek değerlikli asitler gibi davranır ve molaritesi bilinen NaOH çözeltisiyle titre edilebilinir. Titrasyon reaksiyonu aşağıdaki verilmektedir;

$$[CH_2OH(CHOH)_4CH2]_2.BO_3H + NaOH \rightarrow [CH_2OH(CHOH)_4CH_2]_2.BO_3Na + H_2O \qquad (3.3)$$

Bir eşdeğer gram sodyum hidroksit çözeltisi, bir mol borik aside denk gelmektedir. B_2O_3 tayini için, belirli bir miktar çözelti alınıp üzerine yaklaşık 70 mL saf su ilave

edilir ve ardından çözelti pH'sı 7,6'ya ayarlanır. pH 7,6 geldiğinde yaklaşık 4-5 g mannitol ilave edilir. Düşen pH değeri 0,05 M NaOH çözeltisi ile tekrar pH'sı 7,6'ya gelinceye kadar titre edilir. Harcanan NaOH çözelti miktarından çözeltiye geçen B_2O_3 miktarı belirlenmektedir. 0,01 M NaOH çözeltisinin 1 mL'si 0,348 mg B_2O_3'e tekabül etmektedir. Buna göre çözünme yüzdesi Eşitlik 3.4 ve 3.5 yardımıyla aşağıdaki gibi hesaplanmıştır; (Dişli 2017)

$$X_{B_2O_3} = \frac{\text{Kolemanit örneğinden çözeltiye geçen B2O3 miktarı(g)}}{\text{Kolemanit örneğindeki B2O3 miktarı}(g)} \text{x100} \quad (3.4)$$

Aynı hesaplama çözeltiye geçen Ca^{+2} için aşağıdaki şekilde hesaplanmıştır.

$$X_{Ca^{+2}} = \frac{\text{Kolemanit örneğinden çözeltiye geçen } Ca \text{ miktarı(g)}}{\text{Kolemanit örneğindeki } Ca \text{ miktarı}(g)} \text{x100} \quad (3.5)$$

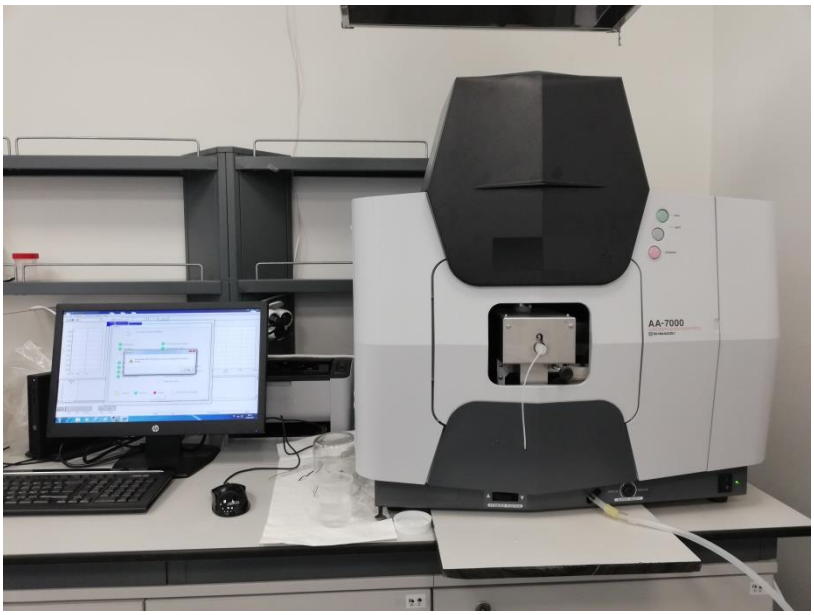
3.5.1.2 Sülfat analizi

Sülfat miktarını belirlemek için en genel kullanılan metotlar; gravimetrik ve türbidimetrik yöntemlerdir. Türbidimetrik analiz yöntemin esası, bulanık halde kolloidal parçacıklar bulunduran bir çözeltinin ışığı saçma özelliği temeline dayanan bir yöntemdir. Çözelti içerisinde bulunan bulanıklık ile bu bulanıklığı oluşturan maddenin konsantrasyonu arasındaki ilişkiye dayanmaktadır. Çözelti içerisindeki sülfat iyon miktarı, çözeltiye baryum iyonlarının ilavesiyle hidroklorikli asitli ortamda baryum sülfat kristalleri halinde çöktürülmesine dayanır. Çözelti içerisinde ne kadar çok sülfat iyonu varsa, baryum iyonları eklenmesiyle $BaSO_4$ kolloidi olan o kadar fazla bulanıklık meydana gelmektedir (Şimşek 2018).

3.5.2 Aletsel analizler

3.5.2.1 Atomik absorbsiyon spektroskopisi (AAS)

Atomik Absorbsiyon Spektroskopisi (AAS), gaz halindeki ve temel enerji düzeyinde bulunan atomların, UV ve görünür bölgedeki ışığı absorplaması ilkesine dayanır. Işıma şiddetindeki azalma ortamda absorbsiyon yapan elementin derişimi ile doğru orantılıdır. Atomik absorpsiyon spektroskopisinde element, elementel hale dönüştürüldükten sonra buharlaştırılır ve kaynaktan gelen ışın demetine maruz bırakılır. Aynı elementin ışın kaynağından gelen ışınları absorplar. Sulu numune bir alev içine yükseltgen gaz karışımı ile püskürtülür. Gaz halindeki atomların ışığı absorplaması ilkesine dayanarak çalışmaktadır. Atomik absorbsiyon spektrofotometresi cihazına ait görüntü Şekil 3.8'de görülmektedir.



Şekil 3.8 Shimadzu Aa-7000 model atomik absorbsiyon spektrofotometresi

Atomik absorpsiyon spektrofotometresi, bir çözelti içerisinde bulunan elementlerin miktarını kantitatif olarak belirleyen metotlardan biridir. Bu analizlerde öncelikle çözeltiler içerisindeki Mg^{2+} ve Ca^{+2}'un min ve max miktarlarını kapsayacak şekilde ppm aralığında Ca^{+2} ve Mg^{+2}'un standart çözeltileri hazırlandı. Bu standart çözeltiler cihazda okutularak ppm miktarına karşı absorbans değerleri ölçülüp kalibrasyon eğrisi çizildi.

Deneyden elde edilen katı atığın asitte ve suda çözünmesiyle elde edilen çözeltilerdeki, borik asit çözeltilerindeki ve deney ana çözeltisindeki Ca^{+2} ve Mg^{+2} miktarları belirlendi. Derişik haldeki deney çözeltileri seyreltik hale getirilerek AAS cihazında absorbans değerleri ölçüldü. Bu absorbans değerlerinin ppm cinsinden derişim değerleri kalibrasyon eğrisi yardımıyla belirlendi. Seyreltilmiş olan çözelti içerisindeki miktarı seyreltme katsayısı çarpanıyla çarpılarak çözelti içerisindeki Ca^{+2} ve Mg^{+2} miktarları belirlendi.

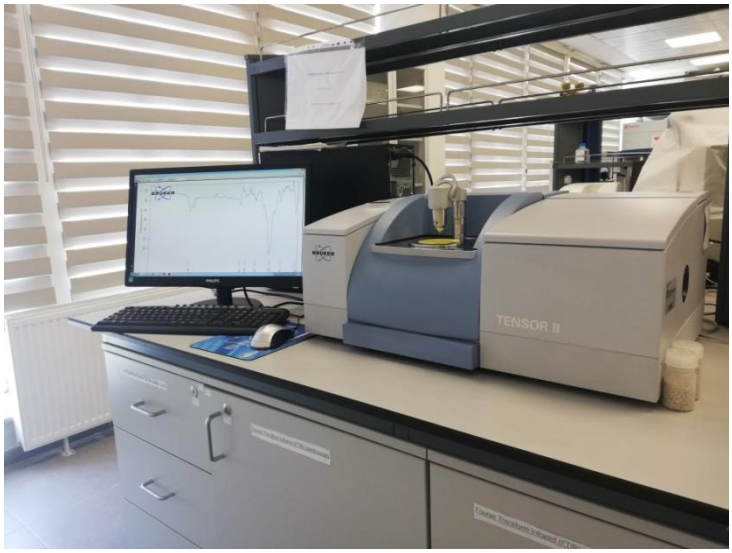
3.5.2.2 SEM analizi

İnsan gözünün çok küçük ve ince detayları görebilmesi genelde yetersiz kalmaktadır. Bu sebeple çok küçük görülemeyen ayrıntıları gösteren mercekler görüntü mekanizmasını değiştirerek iletimini sağlayan ışık yollarının değiştirilerek, ayrıntıların görülebilir olmasını sağlayan Taramalı Elektron Mikroskopu (Scanning Electron Microscope-SEM) dir. SEM malzeme bilimi, biyoloji, tıp, jeoloji bilimi gibi birçok bilimde kullanılmaktadır. Bir yüksek voltaj ile hızlandırılmış bir elektron kaynağından salınan elektronların odaklanmış bir elektron demetinin numune ile etkileşimi meydana gelir. Bu etkileşimde elektron ve foton sinyalleri oluşur. Dedektörler tarafından alınan bu sinyaller dedektörler tarafından alınan sinyaller dijital sinyallere dönüştürerek monitöre aktarır. Böylece örnek yüzeyin topografisi ve kompozisyonu hakkında bilgi verir.

3.5.2.3 FTIR-ATR spektroskopisi

Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR), ışığın infrared yoğunluğuna karşı dalga sayısını ölçen bir tür titreşim spektroskopisidir. Bu ölçüm, moleküle ait bağların titreşim ve dönüşlerini sağlamak için ihtiyaç duyulan dalga enerjisinin elektromanyetik spektrofotometrenin kızılötesi bölgesinden gönderilmesine göre çalışır. Ftır spektrometresi, bir molekül ya da bileşiğin kimyasal yapısındaki fonksiyonel gruplar hakkında bilgi verir. Sadece bu kızılötesi spektrumla malzemelerin yapısı belirlenmesi mümkün değildir (Korucu 2019, Baloğlu 2017). Tensor 2 Bruker model Fourier

Transform İnfrared Spektrometresiyle (Şekil 3.9) deneyde elde edilen katı ve üretilen borik asitin Ftır analizleri yapılmıştır



Şekil 3.9 Tensor 2 Bruker model fourier transform infrared spektrometresi

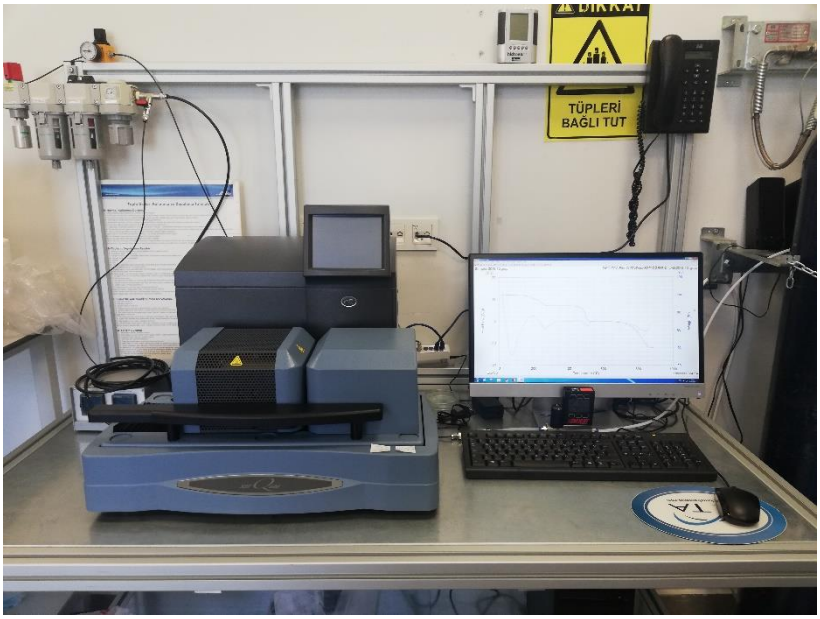
3.5.2.4 X –Işını kırınımı (XRD)

X-Işını kırınım yöntemi (XRD), her bir kristal fazın kendine ait atomların dizilimlerine dayalı, X-Işınlarını karakteristik bir düzenli yapı içerisinde kırması temeline dayanmaktadır. Her bir kristalin fazın kırınım dizilimi kristale özgü ve sadece belirli bir kristali tanımlar (Er 2013). X-Işını kırınım cihazıyla sert kayaç ve cevherlerin, kristalin maddelerin, metal ve alaşımların, ince film kompozisyon tayini ve polimerlerin nitel ve nicel analizi yapılmaktadır. Bu çalışmada kullanılan borik asit, kolemanit cevheri ve reaksiyon esnasında oluşan katı bakiye ürünlerinin XRD analizleri Rigaku Ultima-IV X-Işını kırınım cihazıyla yapılmıştır. Bu katı ürünleri agat havanında toz haline getirilip çok az bir miktarla X-Işını kırınımı cihazında $10^o \leq 2\Theta \leq 90^o$'de tarama yapılarak analiz edilmiştir.

3.5.2.5 TGA

Termogravimetrik analiz, atmosfer altında artan sıcaklık sonucu malzemenin kültesinde meydana gelen ağırlık değişimlerini veya zamanın fonksiyonu olarak kütle kayıpları ölçebilen kantitatif bir tekniktir. Malzemenin kütlesinin zamana veya sıcaklığa karşı değişim grafiği, malzemenin kütlesindeki değişim ve bu değişimin yayıldığı aralık sayesinde ürünlerin termal kararlılığını belirlenir (İpeksever 2018).

Deney sonucunda elde edilen ve üretilen toz numunelerin termal kararlılıkları termogravimetrik analiz cihazı (TGA) ile belirlenmiştir. Toz haline getirilmiş numuneler (5-10 mg) bir platin kap içerisine bırakılıp 25ºC'den 1200ºC'ye kadar dinamik bir azot, hava, oksijenle atmosferik basınç altında ve 10,0ºC/dk'lık bir ısıtma hızıyla gerçekleştirilmiştir. TA İnstruments SDT-Q600 Model termogravimetrik analiz cihazı Şekil 3.10'de görülmektedir.



Şekil 3.10 TA İnstruments SDT-Q600 model termogravimetrik analiz cihazı

3.6 Deneysel Metot

Tam faktöriyel deney tasarımlarında, bir faktör değiştirilirken diğer bütün faktörler sabit tutulması esasına dayanır. Böylece hem deney sayısı fazlalığı hem de zaman ve maliyet kaybına neden olmaktadır. Ayrıca faktörler arası etkileşim göz önüne alınmadığından sonuçlarda optimum şartlar net olarak belirlenmeyebilir. Bunun için daha az sayıda ve kesin sonuçlarda deney yapmak için deney tasarımı kullanılmaktadır. Deney tasarımı olarak optimizasyon dizaynlarında başarılı sonuçlar veren Topsis tabanlı Taguchi Metodu uygulanmıştır.

Çalışmamıza ilk olarak amaç ve hedeflerimizi belirleyerek başladık. Akabinde ise bu belirlenen amaç ve hedeflere doğrultusunda ürün kalite karakteristikleri belirlenmesi, deney tasarımlarında kullanılacak olan parametreler ve bu parametrelerin seviyeleri belirlenmiştir. Tasarımlara ait çoklu kalite karateristikleri sonuçlarının tek yanıtlı hale getirmek için Topsis tabanlı Taguchi metodu ile analiz edilmiştir. Elde edilen ürünlerin kalite verileri sonuçlarına ait matrisler oluşturulup, Topsis tabanlı Taguchi metodu ile parametrelere ait en iyi optimum seviyeler belirlenmiştir. Akabinde faktörlerin yanıtlara etkisi 2. dereceden varyans analizleri ile MINITAB uygulamasında yapılmıştır. Bu seviyelerde doğrulama deneyi yapılıp optimum ürün karakteristliği belirlenmiştir.

Bu çalışmamızda propiyonik asit varlığında kolemanit cevherinden yüksek saflıkta borik asit üretim sentezi için 4 parametre 3 seviyeden oluşan $L_9(4^3)$ ortogonal deney tasarım planı seçilmiştir. Deneysel parametre ve seviyeler ön deneme ve kinetik çalışmalardaki sonuçlar göz önüne alınarak belirlenmiştir. Deney planı için seçilen parametre ve seviyeler Çizelge 3.3'te verilmiştir.

3.7 Çözme Aşamasında Meydana Gelen Reaksiyonlar

Kinetik çözünmeler için reaksiyonlar

Propiyonik asit varlığında kolemanitin çözünme kinetiği ile ilgili gerçekleşen reaksiyon Eşitlik 3.6-3.9 gibi yazılabilir:

$$4CH_3CH_2COOH_{(aq)}+4H_2O_{(\ell)}\rightarrow 4CH_3CH_2COO^-_{(aq)}+4H_3O^+_{(aq)} \quad (3.6)$$

Propiyonik asit çözeltisine kolemanit eklendiğinde ortamda meydana gelen reaksiyonlar aşağıdaki gibidir;

$$2CaO\cdot 3B_2O_3\cdot 5H_2O_{(k)}+2H_3O^+_{(aq)}\rightarrow Ca^{+2}_{(aq)}+2H_3BO_{3(aq)}+CaO.2B_2O_{3(k,aq)}+4H_2O_{(s)} \quad (3.7)$$

$$CaO.2B_2O_{3(k,aq)} + 2H_3O^+_{(aq)} \rightarrow Ca^{+2}_{(aq)} + 2H_3BO_{3\,(aq)} \quad (3.8)$$

Toplam reaksiyon aşağıdaki gibidir;

$$2CaO\cdot 3B_2O_3\cdot 5H_2O_{(k)}+4CH_3CH_2COOH_{(aq)}+2H_2O\rightarrow 2Ca^{+2}_{(aq)}+6H_3BO_{3(aq)}+4CH_3CH_2COO^-_{(aq)} \quad (3.9)$$

Optimizasyon çözünme aşamasındaki reaksiyonlar

$$SO_{2(g)} \rightleftharpoons SO_{2(suda)} \quad (3.10)$$

$$SO_{2(suda)} + H_2O_{(s)} \rightleftharpoons H_2SO_{3(suda)} \quad (3.11)$$

$$H_2SO_{3(suda)} + H_2O_{(s)} \rightleftharpoons HSO_3^-{}_{(suda)} + H_3O^+_{(suda)} \quad (3.12)$$

$$HSO_3^- + H_2O_{(s)} \rightleftharpoons SO_3^{2}{}_{(suda)} + H_3O^+_{(suda)} \quad (3.13)$$

Eşitlik 3.6'daki reaksiyona ilaveten Eşitlik 3.12 ve 3.13 reaksiyonlarıyla oluşan H_3O^+ iyonları aşağıdaki reaksiyonlara göre kolemanit cevherini çözer ve borik asit oluşturur.

$$2CaO.3B_2O_3.5H_2O_{(k)} + 4H_3O^+_{(suda)} \rightarrow 2Ca^{2+}_{(suda)} + 6H_3BO_{3(k,suda)} + 2H_2O_{(s)} \quad (3.14)$$

Eşitlik 3.7, 3.8 ve 3.14'deki reaksiyonlarla meydana gelen Ca^{2+} iyonları Eşitlik 3.15'e göre $CaSO_3.0.5H_2O$ oluşturur.

$$Ca^{2+}_{(suda)} + SO_3^{2-}{}_{(suda)} + 0{,}5H_2O_{(s)} \rightarrow CaSO_3.0.5H_2O_{(k)} \quad (3.15)$$

Optimizasyon reaksiyonları sonunda $CaSO_3.0.5H_2O$ katı bakiyede kalırken oluşan H_3O^+ iyonları da $CH_3CH_2COO^-$ iyonlarıyla Eşitlik 3.16'daki gibi reaksiyon verir. CH_3CH_2COOH oluşur ve tekrar döngü reaksiyonlarında kullanılır.

$$CH_3CH_2COO^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)} \rightarrow CH_3CH_2COOH_{(aq)} + H_2O_{(\ell)} \quad (3.16)$$

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

4.1 Propiyonik Asit Çözeltisinde Kolemanitin Çözündürmesi Üzerine Kinetik Parametre Etkilerinin İncelenmesi

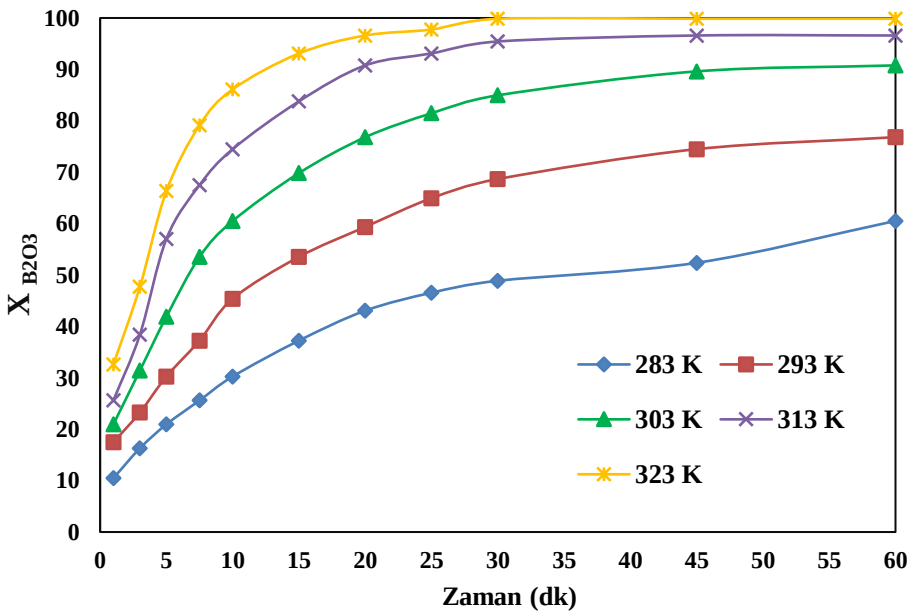
Bu kısımdaki denemeler Bölüm 3.4'te belirtildiği şekilde yapılmıştır. Kolemanit cevherinin atmosferik basınç altında propiyonik asit çözeltilerinde çözünmesi üzerine etki eden parametreler reaksiyon sıcaklığı, partikül boyutu, asit konsantrasyonu, karıştırma hızı ve katı sıvı oranı olarak belirlenmiştir. Elde edilen deneysel sonuçlar zamana karşı kolemanitin çözünme yüzdesi olarak grafik edilmiştir.

4.1.1 Reaksiyon sıcaklığının etkisi

Sıcaklık, çözünme kinetiği için en önemli faktörlerin başında gelmektedir. Kolemanitin çözünme hızı üzerine reaksiyon sıcaklığının etkisi 283, 293, 303, 313 ve 323°K sıcaklıkları kullanılarak incelenmiştir. Bu denemelerde katı/sıvı oranı 40 $g.L^{-1}$, asit konsantrasyonu 5,4 M, karıştırma hızı 400 dev/dk ve tane boyutu 250-400 μm olarak sabit tutulmuştur. Deneylerde elde edilen yüzde dönüşümler Çizelge 4.1 ve Şekil 4.1'de tablo ve grafik olarak verilmektedir. Şekil 4.1'den görüldüğü gibi sıcaklıktaki artış çözünmeyi arttırmaktadır. Kinetik enerji sıcaklıkla orantılı olduğundan, sıcaklıktaki artma moleküllerin daha yüksek bir kinetik enerjiye sahip olmasına, çarpışma hızının ve sayısının artmasına neden olur. Birim zamanda daha çok molekül reaksiyona girdiği için, Şekil 4.1'de reaksiyon hızının ve dolayısıyla da çözeltiye geçen B_2O_3 miktarının arttığı görülmektedir. Ayrıca Arrhenius denklemindeki reaksiyon hız sabiti üssel olarak sıcaklığa bağlı olduğundan çözünme hızının artan sıcaklıkla doğru orantılı olarak artması beklenen bir sonuçtur (Bayca 2013, Şimsek 2018).

Çizelge 4.1 Kolemanitin propiyonik asit çözeltisinde çözünmesi üzerine reaksiyon sıcaklığının etkisi

	Çözünme yüzdesi ($X_{B_2O_3}$)				
Zaman (dk)	**283°K**	**293°K**	**303°K**	**313°K**	**323°K**
1	10,473	17,456	20,947	25,602	32,240
3	16,292	23,275	31,913	38,404	47,386
5	20,456	30,257	41,895	57,024	66,334
7,5	25,602	37,240	53,533	67,171	79,463
10	30,766	45,386	60,184	74,481	86,446
15	37,749	53,042	69,498	83,299	93,101
20	43,404	59,697	76,808	90,773	96,428
25	46,550	64,843	81,463	93,101	97,592
30	48,878	68,334	84,955	95,428	99,851
45	52,533	74,808	89,610	96,592	99,851
60	59,853	74,808	89,610	96,592	99,851



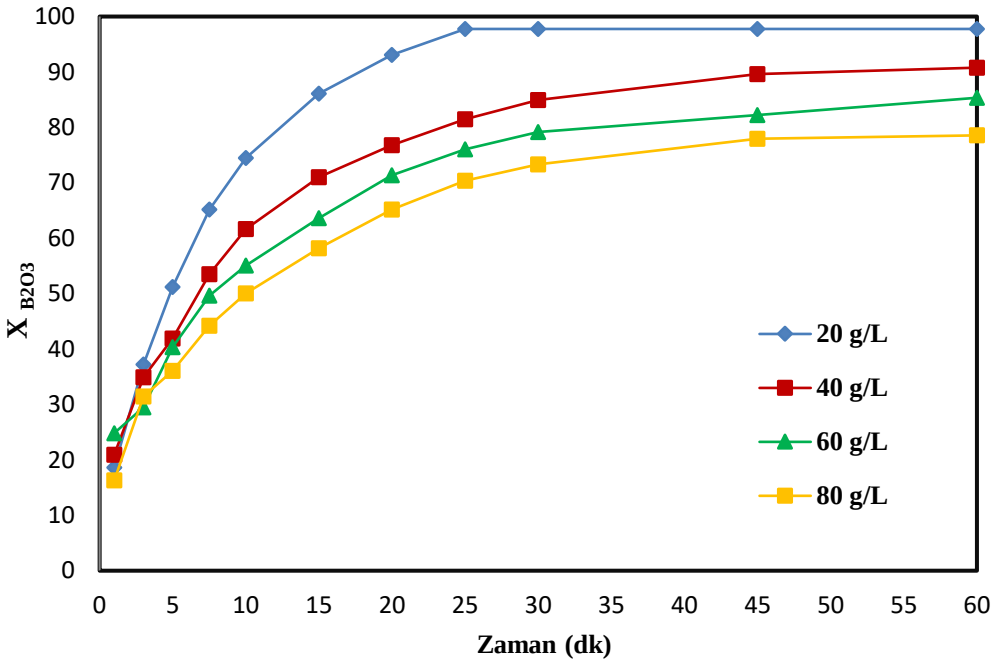
Şekil 4.1 Kolemanitin propiyonik asit çözeltisinde çözünmesi üzerine reaksiyon sıcaklığının etkisi

4.1.2 Katı sıvı oranının etkisi

Bu denemelerde reaksiyon sıcaklığı 303°K, asit konsantrasyonu 5,4 M, karıştırma hızı 400 dev/dk ve tane boyutu 250-400 μm olarak sabit tutulmuştur. Kolemanitin çözünme hızı üzerine katı/sıvı oranının etkisi; 20, 40, 60 ve 80 $g.L^{-1}$'lik değerler kullanılarak incelenmiştir. Deneylerde elde edilen çözünme yüzdeleri Çizelge 4.2 ve Şekil 4.2'de tablo ve grafik olarak verilmiştir. Şekil 4.2'de görüldüğü gibi, katı/sıvı oranının artmasıyla çözünme hızının azaldığı görülmektedir. Katı/sıvı oranı artışıyla çözünme hızının azalması birim çözücü başına katı miktarının artmasından ileri gelmektedir. Benzer sonuçlar kolemanit cevherinin metanol ve amonyum hidrojen sülfat çözeltilerinde çözünmesinde de gözlenmiştir (Guliyev *et al.* 2012, Kızılca 2015). Çözünme hızındaki azalmaya karşılık, çözünen kolemanit miktarında artış gözlenmektedir. Bu durum Çizelge 4.2 ve Şekil 4.2'de tablo ve grafik olarak görülmektedir.

Çizelge 4.2 Kolemanitin propiyonik asit çözeltisinde çözünmesi üzerine katı/sıvı oranının etkisi

	Çözünme yüzdesi ($X_{B_2O_3}$)			
Zaman (dk)	**20 g/L**	**40 g/L**	**60 g/L**	**80 g/L**
1	18,620	20,947	24,827	16,292
3	37,240	34,913	29,033	31,421
5	51,205	41,895	40,895	36,076
7,5	65,171	53,533	49,205	44,223
10	74,136	61,188	55,412	50,042
15	86,118	70,498	63,619	58,188
20	93,101	76,808	71,377	65,171
25	97,756	81,463	76,584	73,407
30	97,756	84,955	79,136	73,317
45	97,756	89,610	82,239	77,972
60	97,756	90,773	85,342	78,808



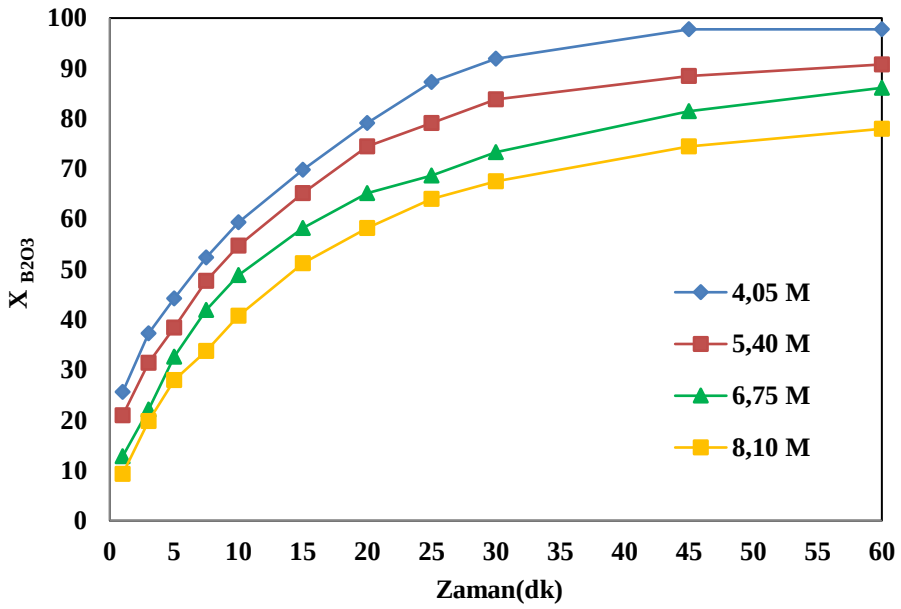
Şekil 4.2 Kolemanitin propiyonik asit çözeltisinde çözünmesi üzerine katı/sıvı oranının etkisi

4.1.3 Asit konsantrasyonun etkisi

Bu denemelerde reaksiyon sıcaklığı 303°K'de, katı/sıvı oranı 40 $g.L^{-1}$, karıştırma hızı 400 dev/dk ve tane boyutu 250-400 μm olarak sabit tutulmuştur. Kolemanitin çözünme hızı üzerine propiyonik asit konsantrasyonunun etkisi, 4,05, 5,4, 6,75 ve 8,1 M derişim olacak şekilde incelendi. Deneylerde elde edilen çözünme kesirleri Çizelge 4.3 ve Şekil 4.3'te tablo ve grafik olarak verilmiştir. Şekil 4.3'te görüldüğü gibi, asit konsantrasyonu arttıkça çözünme hızı azalmaktadır. Burada asit konsantrasyonu arttıkça reaksiyon hızlı bir şekilde gerçekleşmekte ve daha küçük taneli reaksiyon ürünü oluşmaktadır. Bu da taneciklerin yüzeyine daha sıkı ve zor çözünen bir film halinde yapışarak reaksiyonu yavaşlatmaktadır.

Çizelge 4.3 Kolemanitin propiyonik asit çözeltisinde çözünmesi üzerine propiyonik asit konsantrasyonunun etkisi

	Çözünme yüzdesi ($X_{B_2O_3}$)			
Zaman (dk)	**4,05 M**	**5,4 M**	**6,75 M**	**8,1 M**
1	25,602	20,947	12,801	9,3101
3	37,240	31,413	22,111	19,784
5	44,223	37,495	32,580	27,930
7,5	52,369	47,533	41,895	33,749
10	59,024	54,188	48,550	40,731
15	69,826	65,498	58,188	51,369
20	79,136	74,808	65,171	58,024
25	87,446	79,463	68,662	64,007
30	91,937	83,118	73,317	67,498
45	97,756	88,610	81,463	74,481
60	97,756	90,773	86,118	77,972



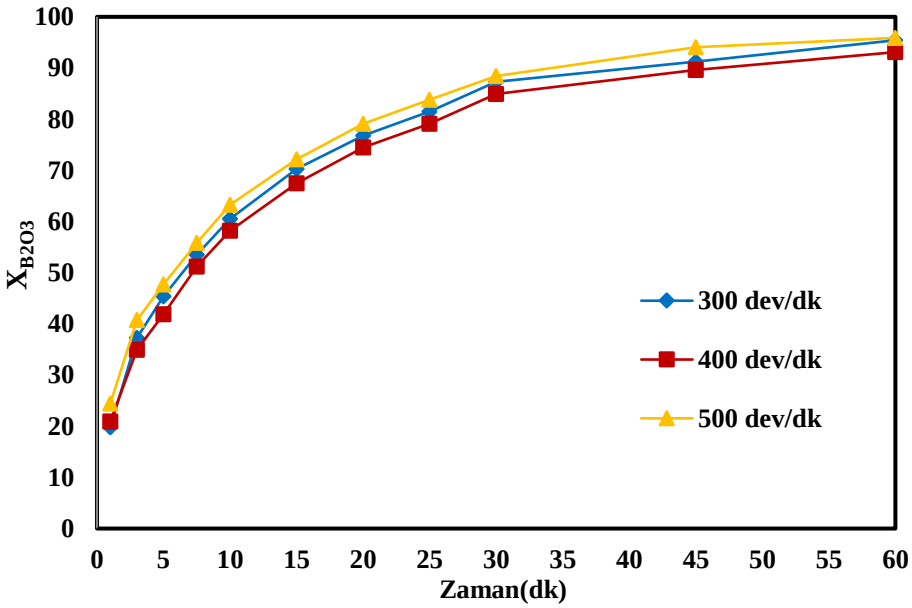
Şekil 4.3 Kolemanitin propiyonik asit çözeltisinde çözünmesi üzerine propiyonik asit konsantrasyonunun etkisi

4.1.4 Karıştırma hızının etkisi

Bu denemelerde reaksiyon sıcaklığı 303°K, katı/sıvı oranı 40 $g.L^{-1}$, asit konsantrasyonu 5,4 M ve tane boyutu 250-400 μm olarak sabit tutulmuştur. Kolemanitin çözünme hızı üzerine karıştırma hızının çözünme süreci üzerine etkisi, 300, 400 ve 500 dev/dk karıştırma hızlarında incelenmiştir. Deneylerde elde edilen çözünme yüzdeleri Çizelge 4.4 ve Şekil 4.4'te tablo ve grafik olarak verilmiştir. Denemelerde çok düşük karıştırma hızlarında homojen süspansiyon oluşumu tam gerçekleşmediğinden 300-500 dev/dk karıştırma hızında yapılması daha uygun olduğu belirlenmiştir. Şekil 4.4'te görüldüğü gibi karıştırma hızının çözünme üzerine önemli ölçüde bir katkısı olmadığı görülmektedir. Özmetin vd. asetik asit, Alkan vd. okzalik asit, Kızılca vd. SO_2^- doymuş suda kolemanitin çözünme kinetiği için benzer sonuç bulmuşlardır. Karıştırma hızı etkili olmadığından kinetik model denklemi hesabında karıştırma hızı verileri kullanılmamıştır. Düşük karıştırma hızlarında katı-sıvı reaksiyonunda homojen bir karışma sağlanamamakta, tam karışmanın sağlandığı 300 dev/dk'nin üzerindeki karıştırma hızlarında ise katı tanecik etrafındaki sıvı filmi karıştırma hızının artmasıyla incelmektedir. Sıvı film kalınlığının azalmasına rağmen çözünme hızında dikkate değer bir artış olmaması sıvı filmin kütle iletimine karşı direncinin önemli bir büyüklüğe sahip olmadığını göstermektedir.

Çizelge 4.4 Kolemanitin propiyonik asit çözeltisinde çözünmesi üzerine karıştırma hızının etkisi

	Çözünme yüzdesi ($X_{B_2O_3}$)		
Zaman(dk)	**300 dev/dk**	**400 dev/dk**	**500 dev/dk**
1	19,784	20,947	24,439
3	37,240	34,913	40,731
5	45,386	41,895	47,714
7.5	53,533	51,205	55,860
10	60,515	58,188	63,308
15	70,291	67,498	72,153
20	76,808	74,481	79,136
25	81,463	79,136	83,791
30	87,282	84,955	88,446
45	91,239	89,610	94,032
60	95,428	93,101	95,894



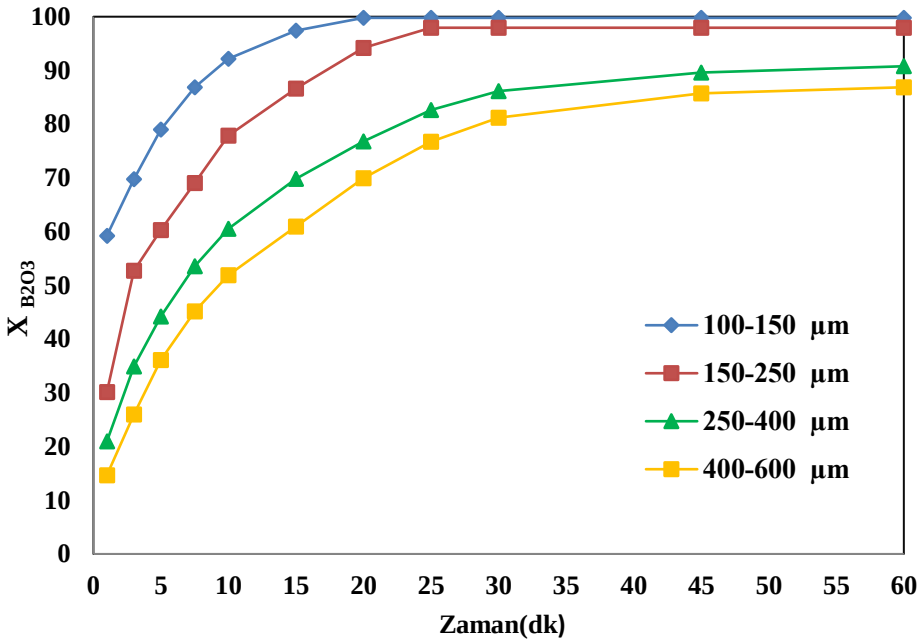
Şekil 4.4 Kolemanitin propiyonik asit çözeltisinde çözünmesi üzerine karıştırma hızının etkisi

4.1.5 Tane boyutunun etkisi

Bu denemelerde reaksiyon sıcaklığı 303°K, katı/sıvı oranı 40 $g.L^{-1}$, asit konsantrasyonu 5,4 M ve karıştırma hızı 400 dv/dk olarak sabit tutulmuştur. Kolemanitin çözünme hızı üzerine tane boyutunun etkisi 100-150 µm, 150-250 µm, 250-400 µm ve 400-600 µm'lik boyut aralıklarında incelenmiştir. Deneylerde elde edilen çözünme yüzdeleri Çizelge 4.5 ve Şekil 4.5'te tablo ve grafik olarak verilmiştir. Sonuçlara göre çözünme hızı tane boyutu küçüldükçe giderek artmaktadır. Tane boyutunun küçülmesiyle, çözeltideki toplam yüzey alanı artmakta, yüzey alanı arttıkça da doğal olarak birim çözücü başına düşen çözünme yüzeyi artmaktadır. Dolayısıyla tane boyutunun artmasıyla ile çözünme hızının azalması beklenen bir sonuçtur.

Çizelge 4.5 Kolemanitin propiyonik asit çözeltisinde çözünmesi üzerine tane boyutunun etkisi

	Çözünme yüzdesi ($X_{B_2O_3}$)			
Zaman (dk)	**100-150 µm**	**150-250 µm**	**250-400 µm**	**400-600 µm**
1	59,240	30,137	20,947	14,665
3	69,772	52,740	34,913	25,947
5	78,987	60,507	44,895	36,100
7.5	86,886	69,552	53,533	45,869
10	92,519	77,854	60,188	51,895
15	97,785	86,644	69,498	60,920
20	99,787	94,178	76,808	69,945
25	99,787	97,434	82,463	76,714
30	99,787	97,434	86,955	81,226
45	99,787	97,434	89,610	85,739
60	99,787	97,434	90,773	86,867



Şekil 4.5 Kolemanitin propiyonik asit çözeltisinde çözünmesi üzerine tane boyutunun etkisi

4.2 Kinetik Analiz

Katı-sıvı reaksiyon hızları, heterojen ve homojen reaksiyon modellerine göre açıklanabilir (Levenspiel 1962). Bazen bir reaksiyon, birden fazla mekanizma ile hız kontrol edilebilir (Levenspiel 1999, Habashi 1999). Homojen reaksiyon modelinde, bir reaktan sıvının parçacığa girdiği ve parçacık boyunca her zaman reaksiyona girdiği görülmektedir. Böylece katı reaktif çözülmüş gibi davranır. Heterojen modelde ise, reaksiyonun reaksiyona girmemiş parçacığın dış yüzeyinde gerçekleştiği düşünülmektedir. Dönüşüm oranının artmasıyla parçacığın reaksiyona girmemiş çekirdek kısmı küçülür ve katı ürünün tabakası kalınlaşır (Alkan 2004). Kolemanit cevherinin propiyonik asit çözeltilerinde çözünme kinetiği, homojen ve heterojen reaksiyon modelleri kullanılarak açıklanmaya çalışılmıştır. Deneysel sonuç ve değerlendirmeler grafiksel ve istatistiksel olarak yapılmıştır. Bu prosesin hangi hız denklemi ile kontrol edildiğini belirlemek için, $\%B_2O_3$ için tüm faktörlerin dönüşüm kesri değerleri kullanılarak, kontrol mekanizmalarına göre reaksiyon hız denklemleri tek tek denenmiş ve r^2 (regrasyon) değerleri Çizelge 4.6'de verilmiştir. Hızı kontrol eden basamakların en yüksek dirence sahip olanı reaksiyon hızını kontrol eden basamaktır.

Reaksiyon hızının sabit boyutlu taneler için kül film difüzyon kontrollü küre modeline uyum gösterdiği tespit edilmiş ve parametrelerin etkileri dikkate alınarak prosesi temsil eden bir kinetik türetilmiştir. Şekil 3.2'deki SEM görüntüsünden de anlaşılacağı gibi kolemanit cevheri herhangi bir kalsinasyon işlemine tabi tutulmadan orjinal hali ile kullanıldığı için taneciklerin yüzeyinde çokça gözenek olmadığından ve kompakt kütleler halinde olduklarından homojen reaksiyon modeline uymayıp, heterojen reaksiyon modelleri kullanılarak hız kontrol basamağı elde edilmiştir (Çalban 2002).

Çizelge 4.6 Modellemede denenen homojen ve heterojen reaksiyon hız leri için denklem ve regresyon (r^2) değerleri

Denklemleri	**Hız Kontrol Şekilleri**	**R^2**
$kt = 1 - 3(1-X)^{2/3} + 2(1-X)$	**Sabit boyutlu taneler için kül film difüzyon kontrollü küre**	**0,953**
$kt = 1 - (1-X)^{1/3}$	Kimyasal reaksiyon kontrollü	0,830
$kt = 1 - (1-X)^{1/2}$	Büzülen küre için akışkan film difüzyon kontrollü, büyük taneler	0,715
$kt = 1 - (1-X)^{2/3}$	Büzülen küre için akışkan film difüzyon kontrollü, küçük taneler	0,553
$kt = -\ln(1-X)$	Birinci mertebe yalancı homojen reaksiyon modeli	0,930
$kt = X/(1-X)$	İkinci mertebe yalancı homojen reaksiyon modeli	0,670
$kt^m = -\ln(1-X)$	Avrami modeli	0,950
$kt = X^2$	Kül film difüzyon kontrollü düz levha	0,854

Çizelge 4.6'da yer alan en yüksek r^2 değerleri incelendiğinde prosesin hız ifadesinin, sabit boyutlu taneler için kül (ürün) filminden difüzyon kontrollü modeline uyduğu görülmektedir. Reaksiyonun kül (ürün) filminden difüzyon kontrollü modelin istatistiksel analizlerin sonuçlarını doğrulamak için her bir parametrenin model denklem

üzerine etkileri incelenmiştir. Kül (ürün) filminden difüzyon kontrollü modelin reaksiyon hız ifadesi Eşitlik 4.1'de verilmektedir:

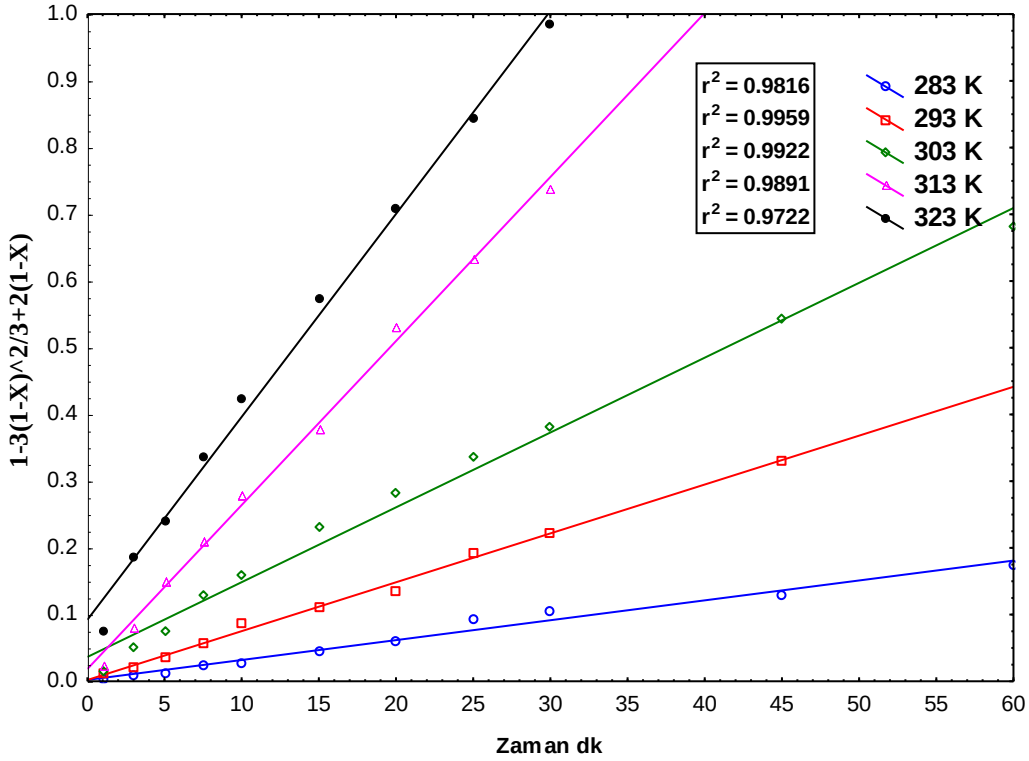
$$kt = 1-3(1-X)^{2/3}+2(1-X) \quad (4.1)$$

4.2.1 Reaksiyon sıcaklığının model denklem üzerine etkisi

Reaksiyon sıcaklığının kinetik model denklemin belirlenmesine olan etkisini belirleyebilmek için farklı sıcaklıklarında elde edilen dönüşümler $[1-3(1-X)^{2/3}+2(1-X)]$ formülü yardımıyla zamana karşı grafiği çizilmiştir. Farklı reaksiyon sıcaklıkları için elde edilen $1-3(1-X)^{2/3}+2(1-X)$ ün zamana karşı değişim grafiği Şekil 4.6'da görüldüğü gibi her bir grafiğin bir doğru verdiği (r^2 değerlerinin 1' e çok yakın) görülmektedir. Hem istatiksel hem de grafiksel sonuçlara göre, çözünmeyi kontrol eden hız mekanizmasının kül (ürün) filminden difüzyon kontrollü modeline uyduğu görülmektedir.

Çizelge 4.7 Farklı reaksiyon sıcaklıklarında elde edilen $1-3(1-X)^{2/3}+2(1-X)$ değerlerinin zamana karşı değişimi

	$1-3(1-X)^{2/3}+2(1-X)$				
Zaman(dk)	**283°K**	**293°K**	**303°K**	**313°K**	**323°K**
1	0,0038	0,0110	0,0161	0,0247	0,0761
3	0,0095	0,0202	0,0506	0,0801	0,1878
5	0,0110	0,0355	0,0751	0,1510	0,2414
7,5	0,0247	0,0561	0,1295	0,2115	0,3354
10	0,0272	0,0878	0,1587	0,2804	0,4294
15	0,0451	0,1103	0,2318	0,3782	0,5733
20	0,0601	0,1364	0,2811	0,5319	0,7078
25	0,0931	0,1926	0,3354	0,6333	0,8428
30	0,1043	0,2214	0,3822	0,7378	0,9838
45	0,1295	0,3314	0,5447	0,7378	0,9838
60	0,1750	0,3314	0,6819	0,7378	0,9838



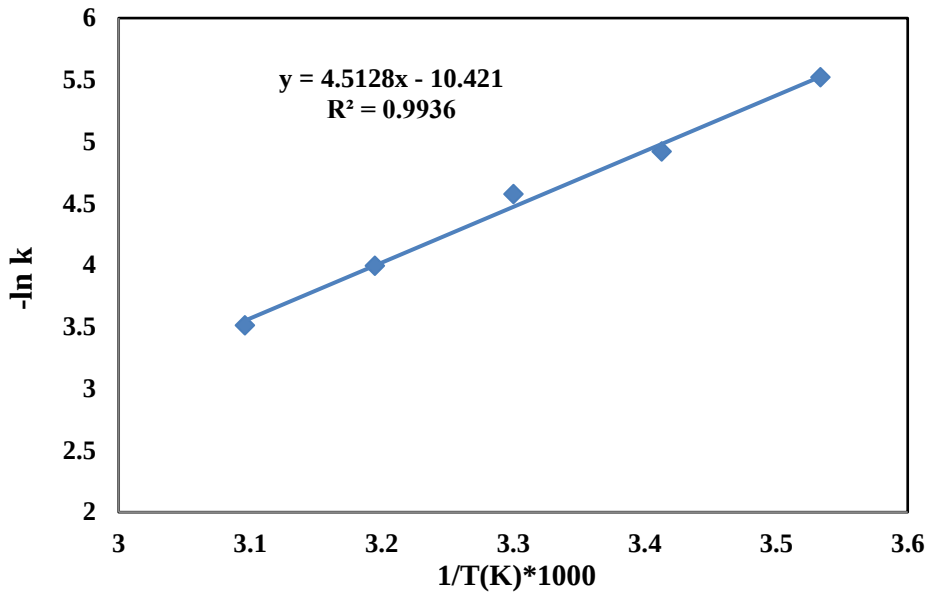
Şekil 4.6 Farklı reaksiyon sıcaklıklarında $1-3(1-X)^{2/3}+2(1-X)$ ün zamana karşı değişimi

k hız sabiti Şekil 4.6'daki her bir doğrunun eğimlerinden belirlenir. Elde edilen k değerlerinin, Eşitlik 4.2 gereğince e tabanına göre logaritması alındığında Eşitlik 4.3 elde edilir.

$$k=Ae^{-E/RT} \tag{4.2}$$

$$\ln k = \ln A - E/RT \tag{4.3}$$

Her sıcaklık değeri için lnk ya karşılık 1/T(K) grafikleri geçirilerek Şekil 4.7'deki Arrhenius grafiği elde edilmiştir.



Şekil 4.7 1/T(K)*1000' ye karşı lnk grafiği (Arrhenius grafiği)

Arrhenius grafiğindeki doğrunun eğiminden, aktivasyon enerjisi (A.E.) 37,51 kj/mol ve Arrhenius sabiti (A) $3{,}3*10^4$ olarak belirlenmiştir.

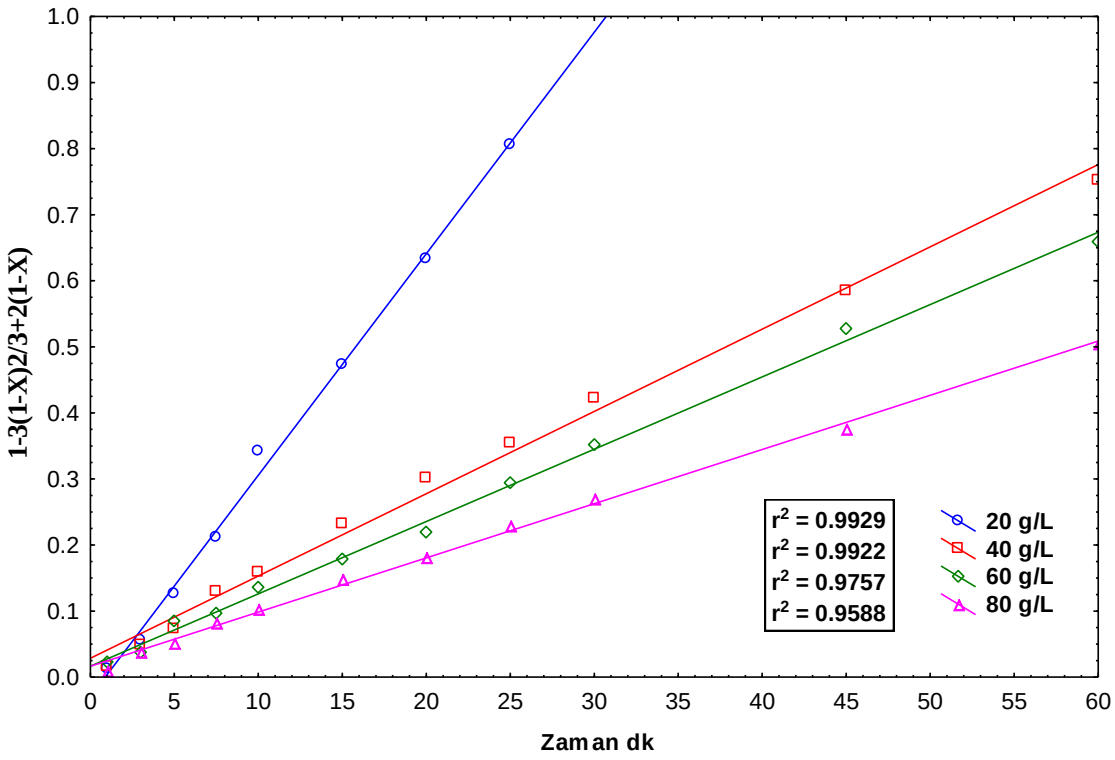
Difüzyon kontrollü modeller için aktivasyon enerjisi genellikle, 40 kj.mol^{-1}'den daha düşük iken kimyasal kontrollü modeller için bu değer 40 kj.mol^{-1} ve daha üzerindedir (Jackson 1986). Çalışmamızdaki prosesin aktivasyon enerjisinin 40 kj.mol^{-1}'dan düşük olması da reaksiyonun kül (ürün) filmi difüzyon kontrollü olduğunu desteklemektedir.

4.2.2 Katı sıvı oranının model denklem üzerine etkisi

Kolemanit cevherinin propiyonik asit varlığında çözünme hızı üzerine katı/sıvı oranının etkisi, 20, 40, 60, 80 g.L^{-1} oranları kullanılarak çalışılmıştır. Farklı katı/sıvı oranlarındaki kolemanit cevherinin çözünme kesri değerleri Çizelge 4.8'de ve dönüşüm değerinin model formülü $[1-3(1-X)^{2/3}+2(1-X)]$ kullanılarak zaman karşı grafiği Şekil 4.8'de verilmiştir.

Çizelge 4.8 Farklı katı sıvı oranlarında elde edilen $1-3(1-X)^{2/3}+2(1-X)$ değerlerinin zamana karşı değişimi

	$1-3(1-X)^{2/3}+2(1-X)$			
Zaman(dk)	**20 g/L**	**40 g/L**	**60 g/L**	**80 g/L**
1	0,0126	0,0161	0,0232	0,0095
3	0,0561	0,0486	0,0375	0,0385
5	0,1165	0,0731	0,0847	0,0522
7,5	0,2115	0,1295	0,1165	0,0827
10	0,3419	0.1587	0,1536	0,1103
15	0,4733	0,2318	0,1787	0,1487
20	0,6333	0.3014	0,2295	0,1815
25	0,8062	0,3654	0,2441	0,2296
30	0,8062	0,4222	0,2719	0,2702
45	0,8062	0,5847	0,3873	0,3663
60	0,8062	0,7019	0,4591	0,3663



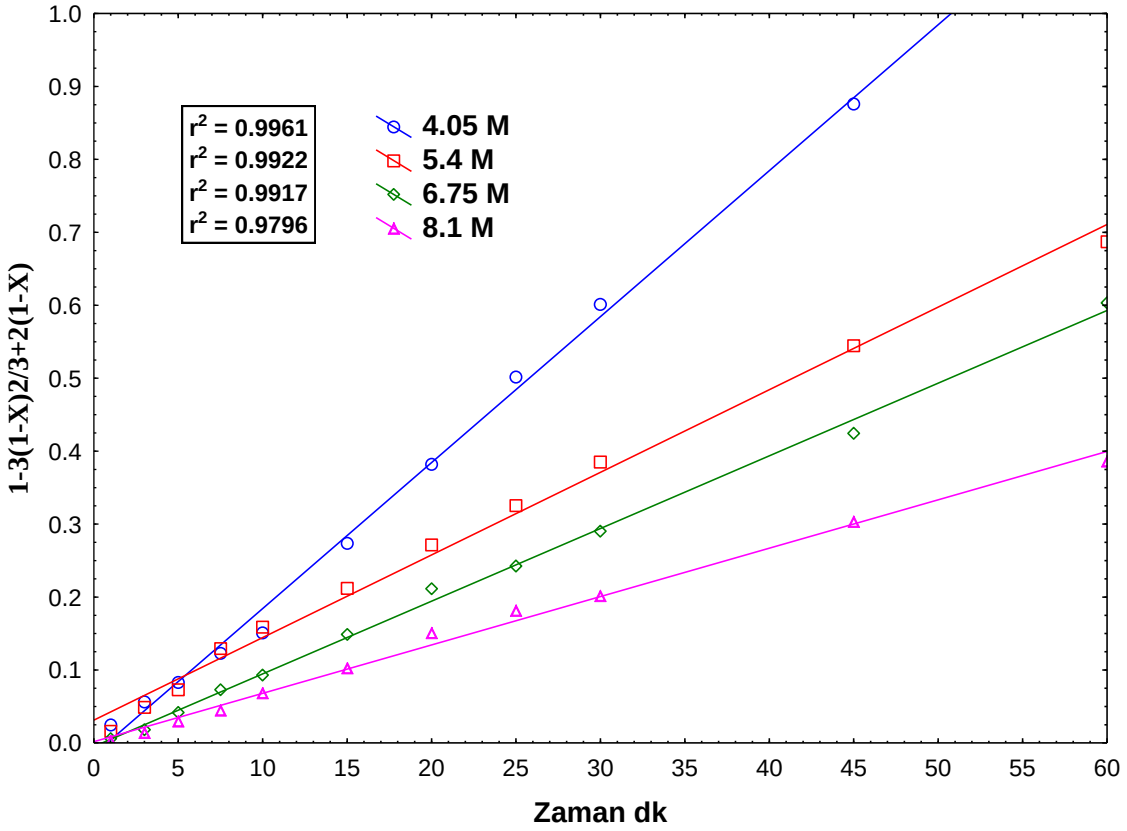
Şekil 4.8 Farklı katı sıvı oranlarında $1-3(1-X)^{2/3}+2(1-X)$ ün zamana karşı değişimi

4.2.3 Propiyonik asit konsantrasyonunun model denklem üzerine etkisi

Kolemanit cevherinin propiyonik asit varlığında çözünme hızı üzerine asit konsantrasyonunun etkisi, 4,05, 5,4, 6,75, 8,1 M oranlarında çalışılmıştır. Farklı propiyonik asit oranlarındaki kolemanit cevherinin çözünme kesri değerleri Çizelge 4.9'de ve çözünme kesri değerinin model formülü [1-3(1-X)$^{2/3}$+2(1-X)] kullanılarak zamana karşı grafiği Şekil 4.9'de verilmiştir.

Çizelge 4.9 Farklı propiyonik asit oranlarında elde edilen 1-3(1-X)$^{2/3}$+2(1-X) değerlerinin zamana karşı değişimi

	1-3(1-X)$^{2/3}$+2(1-X)			
Zaman(dk)	**4,05 M**	**5,4 M**	**6,75 M**	**8,1 M**
1	0,0247	0,0161	0,0057	0,0030
3	0,0561	0,0486	0,0181	0,0143
5	0,0827	0,0731	0,0417	0,0298
7,5	0,1229	0,1295	0,0731	0,0451
10	0,1510	0,1587	0,0931	0,0686
15	0,2738	0,2118	0,1587	0,1129
20	0,3619	0,2714	0,2115	0,1510
25	0,4919	0,3254	0,2426	0,1818
30	0,6013	0,3852	0,2902	0,2018
45	0,8762	0,5447	0,3954	0,3034
60	0.8762	0,6471	0,4733	0,3463



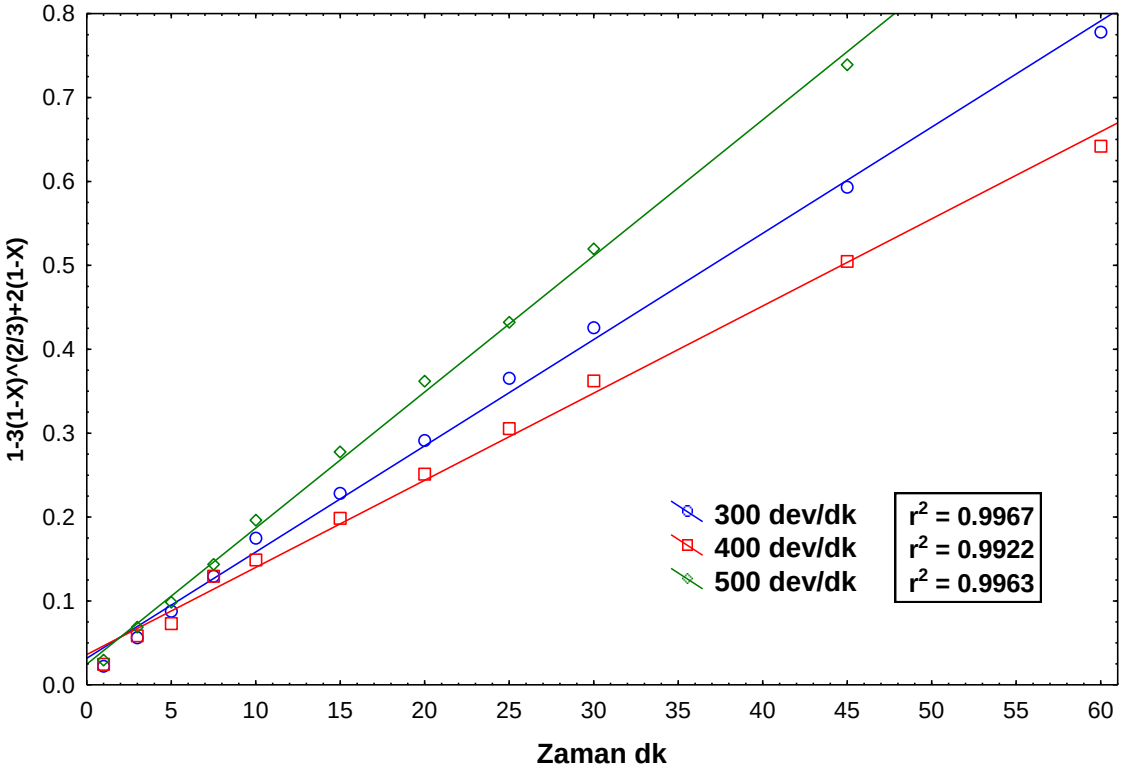
Şekil 4.9 Farklı propiyonik asit oranlarında $1-3(1-X)^{2/3}+2(1-X)$ ün zamana karşı değişimi

4.2.4 Karıştırma hızının model denklem üzerine etkisi

Kolemanit cevherinin propiyonik asit varlığında çözünme hızı üzerine karıştırma hızının etkisi, 300, 400, 500 dev/dk oranlarında çalışılmıştır. Farklı karıştırma hızı değerlerindeki kolemanit cevherinin çözünme kesri değerleri Çizelge 4.10'de ve çözünme kesri değerinin model formülü $[1-3(1-X)^{2/3}+2(1-X)]$ kullanılarak zamana karşı grafiği Şekil 4.10'de verilmiştir.

Çizelge 4.10 Farklı karıştırma hızlarında elde edilen $1-3(1-X)^{2/3}+2(1-X)$ değerlerinin zamana karşı değişimi

	$1-3(1-X)^{2/3}+2(1-X)$		
Zaman(dk)	**300 dev/dk**	**400 dev/dk**	**500 dev/dk**
1	0,0110	0,0246	0,0247
3	0,0561	0,0586	0,0642
5	0,0878	0,0731	0,0931
7,5	0,1295	0,1295	0,1510
10	0,2115	0,1587	0,1926
15	0,2655	0,2018	0,2655
20	0,3119	0,2714	0,3619
25	0,3623	0,3154	0,4623
30	0,4319	0,3622	0,5547
45	0,6333	0,5047	0,8922
60	0,7528	0,6419	0,8922



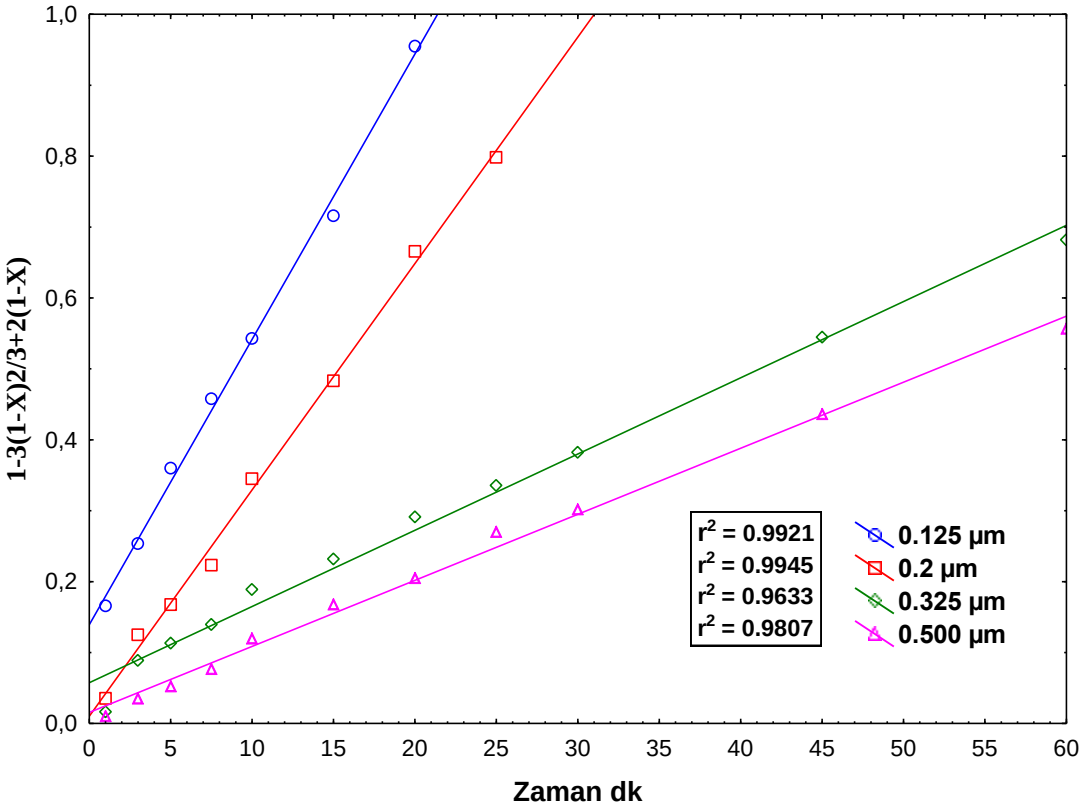
Şekil 4.10 Farklı karıştırma hızlarında $1-3(1-X)^{2/3}+2(1-X)$ ün zamana karşı değişimi

4.2.5 Tane boyutunun model denklem üzerine etkisi

Kolemanit cevherinin propiyonik asit varlığında çözünme hızı üzerine tane boyutunun etkisi, 100-150, 150-250, 250-400, 400-600 µm tane boyutları kullanılarak çalışılmıştır. Farklı tane boyutlarındaki kolemanit cevherinin çözünme kesri değerleri Çizelge 4.11'de ve çözünme kesri değerinin model formülü $[1-3(1-X)^{2/3}+2(1-X)]$ kullanılarak zaman karşı grafiği Şekil 4.11'de verilmiştir.

Çizelge 4.11 Farklı tane boyutlarında elde edilen $1-3(1-X)^{2/3}+2(1-X)$ değerlerinin zamana karşı değişimi

	$1-3(1-X)^{2/3}+2(1-X)$			
Zaman(dk)	**125 µm**	**200 µm**	**325 µm**	**500 µm**
1	0,1659	0,0352	0,0161	0,0076
3	0,2533	0,1250	0,0486	0,0255
5	0,3599	0,1477	0,0731	0,0523
7,5	0,4879	0,2234	0,1695	0,0770
10	0,5427	0,3448	0,1887	0,1202
15	0,7155	0,4832	0,2318	0,1780
20	0,9547	0,6658	0,2914	0,2050
25	0,9547	0,7780	0,3354	0,2702
30	0,9547	0,7780	0,3822	0,3018
45	0,9547	0,7780	0,5447	0,4363
60	0,9547	0,7780	0,6119	0,5067



Şekil 4.11 Farklı tane boyutlarında $1-3(1-X)^{2/3}+2(1-X)$ ün zamana karşı değişimi

4.2.6 Parametrelere bağlı model denklemin türetilmesi

Kül (ürün) filminden difüzyon kontrollü modelindeki hız sabitinin (k) parametrelere bağlılığı Eşitlik 4.4'te verilmiştir. Bu matematiksel model türetme işleminde karıştırma hızı (KH) etkili olmadığı için model eşitliği değerlendirmesi dışında tutulmuştur.

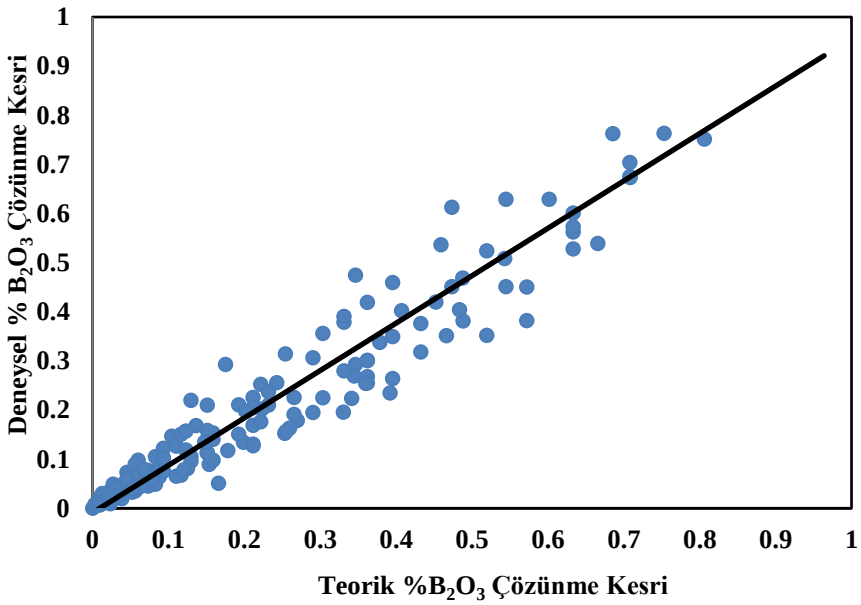
$$k=A.\ (KS)^{a}\ .(C)^{b}.\ (TB)^{c}.\ e^{-E/RT} \qquad (4.4)$$

Kül (ürün) filminden difüzyon kontrollü model ve Eşitlik 4.4 birleştirildiğinde Eşitlik 4.5 elde edilmektedir.

$$1-3(1-X_{B_2O_3})^{2/3}+2(1-X_{B_2O_3}) = A.\ (KS)^{a}.\ (C)^{b}.\ (TB)^{c}.\ e^{-E/RT} * t \qquad (4.5)$$

Burada a, b, c üssel sabitler ile Arrhenius sabiti Statistica 10 paket programı kullanılarak, çoklu eşzamanlı regresyonla yapılan istatistiksel hesaplamalarla belirlenmiştir. Bu sonuçlar 4.5'te yerine yazılıp Eşitlik 4.6 verilen kül (ürün) filminden difüzyon kontrollü model denklem elde edilmiştir.

$$1\text{-}3(1\text{-}X_{B_2O_3})^{2/3}+2(1\text{-}X_{B_2O_3})=8{,}06*10^{5}\,(KS)^{-1,104}.\,(C)^{-1,40}.\,(TB)^{-1,351}.\,e^{\frac{-37,54}{R*T}}*t \qquad (4.6)$$



Şekil 4.12 Deneysel veriler ile modelden elde edilen teorik verilerin karşılaştırılması

Şekil 4.12'deki teorik çözünme kesri değerleri Statistica 10 paket programında (4.6) kullanılarak hesaplanır. Deneysel çözünme kesri değerleri ise kül (ürün) filminden difüzyon kontrollü model denklemi kullanılarak hesaplanıştır. Reaksiyon hız model denklemine göre Statistica 10 paket programından elde edilen X_{teorik} sonuçları ve $X_{deneysel}$ sonuçları Şekil 4.12'de grafik edilerek modelin uyumu incelenmiştir. Teorik dönüşüm ve deneysel çözünme kesri değerlerinin grafikte aynı diyagonal üzerinde sıralanması ya da diyagonale yakın olması bu proses için seçilen modelin deneysel ve teorik çözünme kesri sonuçları birbiriyle uyum içinde olduğu görülmektedir.

4.3 Sulu Çözeltide Propiyonik Asitin Kolemanitle Reaksiyonunda Çözeltiye Geçen Ca^{+2}'nin Kinetik İncelenmesi

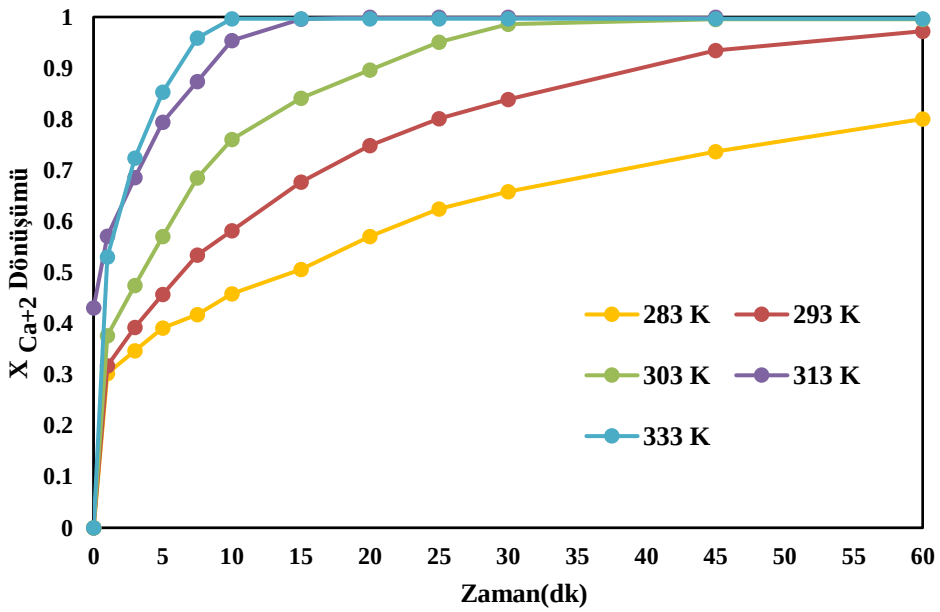
Kolemanit cevherinin atmosferik basınç altında propiyonik asit çözeltilerinde çözünme üzerine reaksiyon sıcaklığı, partikül boyutu, asit konsantrasyonu, karıştırma hızı ve katı sıvı oranı parametrelerinin Ca^{+2}'un çözünme üzerine etkileri incelenmiştir. Deneysel sonuçlar zamana karşı Ca^{+2}'un çözünme yüzdesi olarak grafik edilmiştir.

4.3.1 Reaksiyon sıcaklığının etkisi

Sıcaklık, çözünme kinetiği için en önemli faktörlerin başında gelmektedir. Ca^{+2}'nin çözeltiye geçme hızı üzerine reaksiyon sıcaklığının etkisi 283, 293, 303, 313 ve 323°K sıcaklıkları kullanılarak incelenmiştir. Bu denemelerde katı/sıvı oranı 40 $g.L^{-1}$, asit konsantrasyonu 5,4 M, karıştırma hızı 400 dev/dk ve tane boyutu 250-400 μm olarak sabit tutulmuştur. Deneylerde elde edilen çözünme yüzdeleri Çizelge 4.12 ve Şekil 4.13'te tablo ve grafik olarak verilmektedir. Kinetik enerji sıcaklıkla orantılı olduğundan, sıcaklıktaki artma moleküllerin daha yüksek bir kinetik enerjiye sahip olmasına, çarpışma hızının ve sayısının artmasına neden olur. Ayrıca Arrhenius denklemindeki denklemindeki reaksiyon hız sabiti üssel olarak sıcaklığa bağlı olduğundan çözünme hızının artan sıcaklıkla doğru orantılı olarak artması beklenen bir sonuçtur (Bayca 2013, Şimsek 2018).

Çizelge 4.12 Sulu çözeltide kolemanitin propiyonik asitle reaksiyonunda reaksiyon sıcaklığının Ca^{+2}'nin çözeltiye geçmesi üzerine etkisi

Zaman (dk)	Çözünme yüzdesi (Ca^{+2})				
	283°K	293°K	303°K	313°K	323°K
1	30,194	31,717	37,633	43,089	53,008
3	32,674	39,223	47,483	57,118	72,387
5	39,121	45,676	55,029	68,560	85,317
7	41,743	53,398	68,486	79,402	95,875
10	45,853	54,143	76,068	87,364	99,666
15	50,565	67,711	84,130	95,414	99,666
20	57,048	71,856	89,620	99,973	99,666
25	62,433	80,109	95,096	99,973	99,666
30	65,833	83,865	98,560	99,973	99,666
45	73,628	93,465	98,560	99,973	99,666
60	80,039	97,221	98,560	99,973	99,666



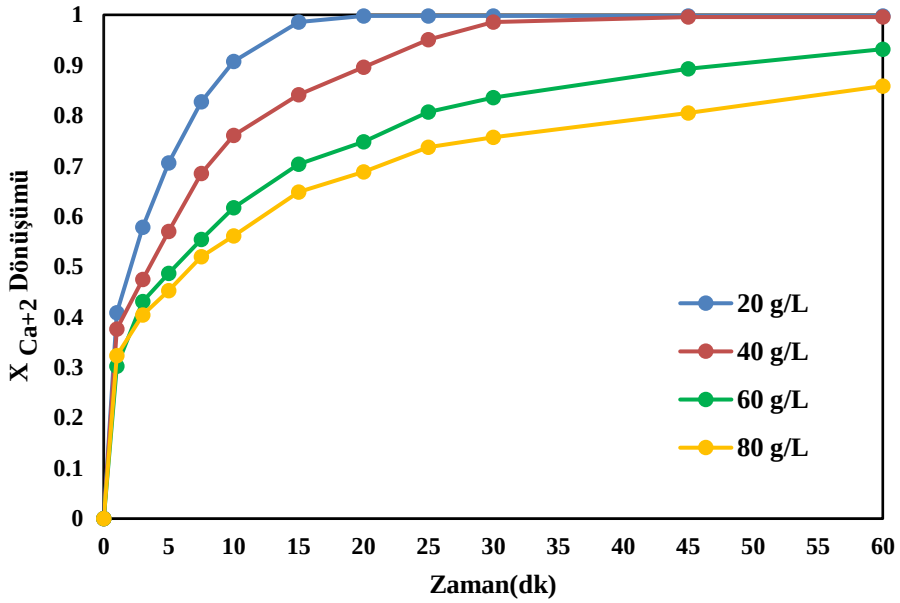
Şekil 4.13 Sulu çözeltide kolemanitin propiyonik asitle reaksiyonunda reaksiyon sıcaklığının Ca^{+2}'nin çözeltiye geçmesi üzerine etkisi

4.3.2 Katı sıvı oranının etkisi

Ca^{+2}'nin çözeltiye geçme hızı üzerine katı/sıvı oranının etkisi 20, 40, 60 ve 80 g/L katı/sıvı oranlarında incelenmiştir. Bu denemelerde reaksiyon sıcaklığı 303◦K, asit konsantrasyonu 5,4 M, karıştırma hızı 400 dev/dk ve tane boyutu 250-400 μm olarak sabit tutulmuştur. Deneylerde elde edilen yüzde çözünmeler Çizelge 4.13 ve Şekil 4.14'te tablo ve grafik olarak verilmektedir. Şekil 4.14'de görüldüğü gibi, katı/sıvı oranının artmasıyla çözeltiye geçen Ca^{+2}'nin çözünme hızının azaldığı görülmektedir. Katı/sıvı oranı artışıyla Ca^{+2}'nin çözünme hızının azalması birim çözücü başına katı miktarının artması ve Ca^{+2}'nin çözünme hızının ve miktarının azalmasına neden olmaktadır. Benzer sonuçlar kolemanit cevherinin metanol ve amonyum hidrojen sülfat çözeltilerinde çözünmesinde de gözlenmiştir (Guliyev *et al.* 2012, Kızılca 2015).

Çizelge 4.13 Sulu çözeltide kolemanitin propiyonik asitle reaksiyonunda katı/sıvı oranının Ca^{+2}'nin çözeltiye geçmesi üzerine etkisi

	Çözünme yüzdesi (Ca^{+2})			
Zaman (dk)	**20 g/L**	**40 g/L**	**60 g/L**	**80 g/L**
1	40,904	37,633	30,285	32,367
3	57,838	47,483	43,086	40,420
5	70,631	57,029	48,659	45,246
7,5	82,746	68,486	55,414	52,011
10	90,783	76,060	61,720	56,104
15	98,583	84,130	70,388	64,836
20	98,583	89,620	74,780	68,857
25	98,583	95,096	80,733	73,728
30	98,583	98,560	83,590	75,712
45	98,583	98,560	89,306	80,530
60	98,583	98,560	93,186	85,863



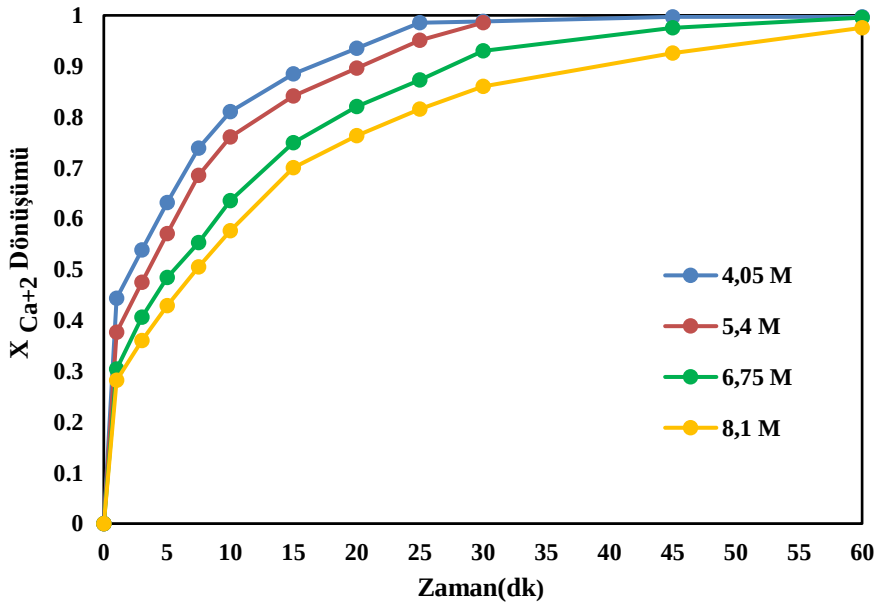
Şekil 4.14 Sulu çözeltide kolemanitin propiyonik asitle reaksiyonunda katı/sıvı oranının Ca^{+2}'nin çözeltiye geçmesi üzerine etkisi

4.3.3 Asit konsantrasyonun etkisi

Ca^{+2}'nin çözeltiye geçme hızı üzerine asit konsantrasyonunun etkisi 4,05 M, 5,4 M, 6,75 M ve 8,1 M konsantrasyonlarda incelenmiştir. Bu denemelerde reaksiyon sıcaklık 303 °K'de, katı/sıvı oranı 40 $g.L^{-1}$, karıştırma hızı 400 dev/dk ve tane boyutu 250-400 µm olarak sabit tutulmuştur. Deneylerde elde edilen yüzde Ca^{+2} çözünme yüzdesi Çizelge 4.14 ve Şekil 4.15'te tablo ve grafik olarak verilmiştir. Şekil 4.15'de görüldüğü gibi, asit konsantrasyonunun çözeltiye geçen Ca^{+2}'nin dönüşüm hızı üzerine pek bir etkisinin olmadığı görülmektedir.

Çizelge 4.14 Sulu çözeltide kolemanitin propiyonik asitle reaksiyonunda asit konsantrasyonunun Ca^{+2}'nin çözeltiye geçmesi üzerine etkisi

Zaman (dk)	Çözünme yüzdesi (Ca^{+2})			
	4,05 M	5,4 M	6,75 M	8,1 M
1	44,136	37,633	30,420	28,194
3	53,817	47,483	40,633	35,988
5	63,158	57,029	48,414	42,288
7,5	73,865	68,486	55,286	50,516
10	81,076	76,060	63,559	57,628
15	88,506	84,130	74,929	70,004
20	93,498	89,620	82,054	76,332
25	98,526	95,096	87,223	81,550
30	98,815	98,560	92,982	86,010
45	99744	99,560	97,560	92,560
60	99,744	99,560	97,560	97,561



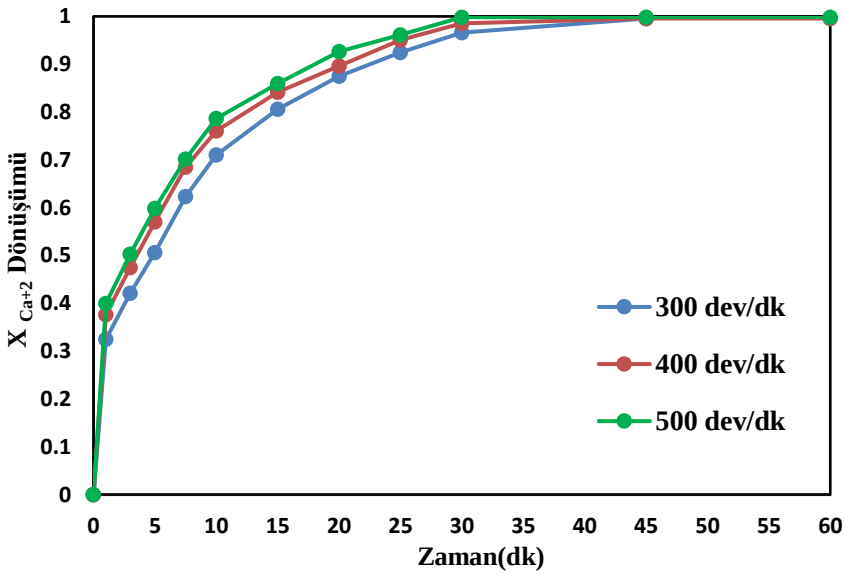
Şekil 4.15 Sulu çözeltide kolemanitin propiyonik asitle reaksiyonunda asit konsantrasyonunun Ca^{+2}'nin çözeltiye geçmesi üzerine etkisi

4.3.4 Karıştırma hızının etkisi

Ca^{+2}'nin çözeltiye geçme hızı üzerine karıştırma hızının etkisi 300, 400, 500 dev/dk'lık karıştırma hızlarında incelenmiştir. Bu denemelerde reaksiyon sıcaklığı 303°K'de, katı/sıvı oranı 40 $g.L^{-1}$ de, asit konsantrasyonu 5,4 M ve tane boyutu 250-400 μm olarak sabit tutulmuştur. Deneylerde elde edilen Ca^{+2} çözünme yüzdesi Çizelge 4.15 ve Şekil 4.16'de tablo ve grafik olarak verilmiştir. Çok düşük karıştırma hızlarında homojen süspansiyon oluşumu tam gerçekleşmediğinden 300-500 dev/dk karıştırma hızlarında yapılması daha uygun olduğu belirlenmiştir. Şekil 4.16'de görüldüğü gibi karıştırma hızının Ca^{+2} çözünme yüzdesi üzerine önemli ölçüde bir katkısı olmadığı görülmektedir. Düşük karıştırma hızlarında katı-sıvı reaksiyonunda kütle iletim sınırlamaları olmakta, karıştırma hızının artmasıyla katı tanecik etrafındaki film tabakasının kalınlığı azalacağından reaksiyondaki kütle iletim sınırlamaları ortadan kalkarak çözünmeyi etkilememektedir. Karıştırma hızı etkili olmadığından kinetik model denklemi hesabında karıştırma hızı verileri kullanılmamıştır.

Çizelge 4.15 Sulu çözeltide kolemanitin propiyonik asitle reaksiyonunda karıştırma hızının Ca^{+2}'nin çözeltiye geçmesi üzerine etkisi

	Çözünme yüzdesi (Ca^{+2})		
Zaman (dk)	**300 dev/dk**	**400 dev/dk**	**500 dev/dk**
1	32,497	37,633	39,995
3	42,150	47,483	50,295
5	50,613	55,029	59,885
7,5	62,348	73,486	70,149
10	71,024	73,060	78,685
15	80,604	82,130	85,980
20	87,502	87,620	92,642
25	92,486	95,096	96,120
30	96,616	99,560	99,313
45	99,560	99,560	99,853
60	99,560	99,560	99,853



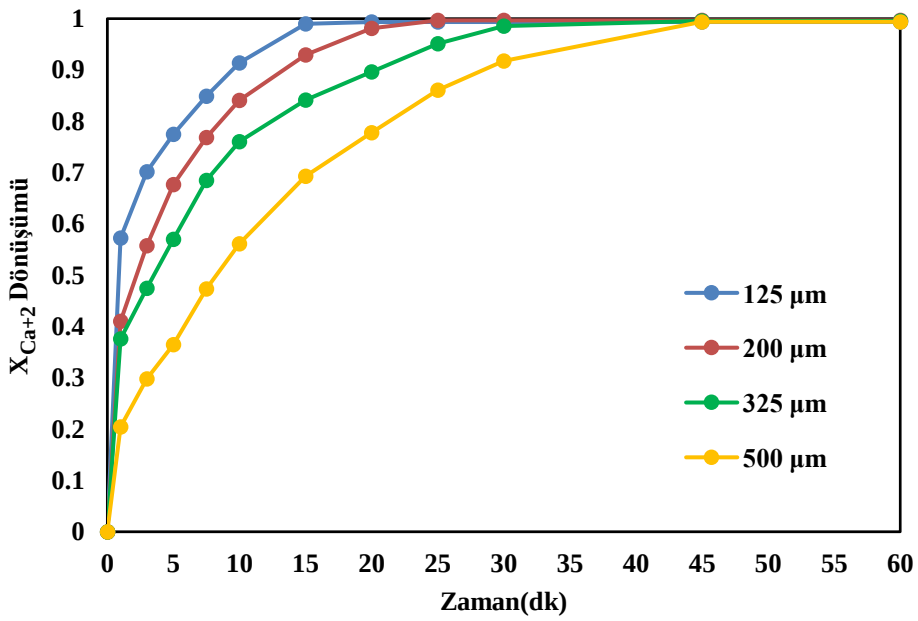
Şekil 4.16 Sulu çözeltide kolemanitin propiyonik asitle reaksiyonunda karıştırma hızının Ca^{+2}'nin çözeltiye geçmesi üzerine etkisi

4.3.5 Tane boyutunun etkisi

Ca^{+2}'nin çözeltiye geçme hızı üzerine tane boyutunun etkisi 100-150 µm, 150-250 µm, 250-400 µm ve 400-600 µm'lik boyut aralıklarında incelenmiştir. Bu çalışmalarda reaksiyon sıcaklığı 303°K, katı/sıvı oranı 40 $g.L^{-1}$, karıştırma hızı 400 dev/dk ve propiyonik asit konsantrasyonu 5,4 M olarak sabit tutulmuştur. Deneylerde elde edilen Ca^{+2} çözünmeleri Çizelge 4.16 ve Şekil 4.17'de tablo ve grafik olarak verilmiştir. Sonuçlara göre Ca^{+2} çözünme yüzdesi tane boyutu küçüldükçe giderek artmaktadır. Tane boyutunun küçülmesiyle, çözeltideki toplam yüzey alanının artmaktadır. Yüzey alanı arttıkça doğal olarak birim çözücü başına düşen çözünme yüzeyini arttırmaktadır. Dolayısıyla tane boyutunun artmasıyla ile Ca^{+2} çözünme hızının azalması beklenen bir sonuçtur.

Çizelge 4.16 Sulu çözeltide kolemanitin propiyonik asitle reaksiyonunda tane boyutunun Ca^{+2}'nin çözeltiye geçmesi üzerine etkisi

	Çözünme yüzdesi (Ca^{+2})			
Zaman (dk)	**100-150 µm**	**150-250 µm**	**250-400 µm**	**400-600 µm**
1	57,245	41,046	37,633	20,446
3	70,153	55,789	47,483	29,809
5	77,487	67,648	57,029	36,502
7,5	84,896	76,830	68,486	47,355
10	91,370	84,081	76,060	56,149
15	99,017	92,912	84,130	69,294
20	99,017	98,122	89,620	77,790
25	99,017	99,669	95,096	86,071
30	99,017	99,669	98,560	91,748
45	99,017	99,669	98,560	99,387
60	99,017	99,669	98,560	99,387



Şekil 4.17 Sulu çözeltide kolemanitin propiyonik asitle reaksiyonunda tane boyutunun Ca^{+2}'nin çözeltiye geçmesi üzerine etkisi

4.4 Ca^{+2}'un Çözeltiye Geçmesinin Kinetik Analizi

Sulu çözeltide propiyonik asitin kolemanitle reaksiyonunda çözeltiye geçen Ca^{+2}'un çözünme kinetiği, Bölüm 4.2'de bahsedilen homojen ve heterojen reaksiyon modelleri kullanılarak açıklanmaya çalışılmıştır. Ca^{+2}'un çözünme yüzdesine ait deneysel sonuç ve değerlendirmeler grafiksel ve istatistiksel olarak yapılmıştır. Bu prosesin hangi hız denklemi ile kontrol edildiğini belirlemek için, Ca^{+2} için tüm faktörlerin çözünme yüzdesi değerleri kullanılarak, kontrol mekanizmalarına göre reaksiyon hız denklemleri tek tek denenmiş ve r^2 (regrasyon) değerleri Çizelge 4.17'de verilmiştir. Hızı kontrol eden basamakların en yüksek dirence sahip olanının reaksiyon hızını kontrol eden basamak olduğu dikkate alınarak, reaksiyon hızının sabit boyutlu küresel taneler için kül filminden difüzyon kontrollü modele uyum gösterdiği tespit edilmiş ve parametrelerin etkileri dikkate alınarak prosesi temsil eden bir kinetik türetilmiştir.

Çizelge 4.17 Modellemede denenen homojen ve heterojen reaksiyon hız leri için denklem ve regresyon (r^2) değerleri

Denklemleri	**Hız Kontrol Şekilleri**	**R^2**
$kt = 1 - 3(1-X)^{2/3} + 2(1-X)$	**Sabit boyutlu taneler için kül film difüzyon kontrollü küre**	**0,972**
$kt = 1 - (1-X)^{1/3}$	Kimyasal reaksiyon kontrollü	0,878
$kt = 1 - (1-X)^{1/2}$	Büzülen küre için akışkan film difüzyon kontrollü, büyük taneler	0,730
$kt = 1 - (1-X)^{2/3}$	Büzülen küre için akışkan film difüzyon kontrollü, küçük taneler	0,415
$kt = -\ln(1-X)$	Birinci mertebe yalancı homojen reaksiyon modeli	0,928
$kt = X/(1-X)$	İkinci mertebe yalancı homojen reaksiyon modeli	0,319
$kt^m = -\ln(1-X)$	Avrami modeli	0,942
$kt = X^2$	Kül film difüzyon kontrollü düz levha	0,844

Çizelge 4.17'de yer alan en yüksek r^2 değerleri incelendiğinde prosesin hız ifadesinin, sabit boyutlu küresel taneler için kül (ürün) filminden difüzyon kontrollü modele uyduğu görülmektedir. Ca^{+2}'un çözünme reaksiyonun kül (ürün) filminden difüzyon kontrollü modelin istatistiksel analizlerin sonuçlarını doğrulamak için her bir parametrenin model denklem üzerine etkileri incelenmiştir. Kül (ürün) filminden difüzyon kontrollü modelin reaksiyon hız ifadesi Eşitlik 4.7'de verilmektedir:

$$kt = 1-3(1-X)^{2/3}+2(1-X) \quad (4.7)$$

4.4.1 Reaksiyon sıcaklığının model denklem üzerine etkisi

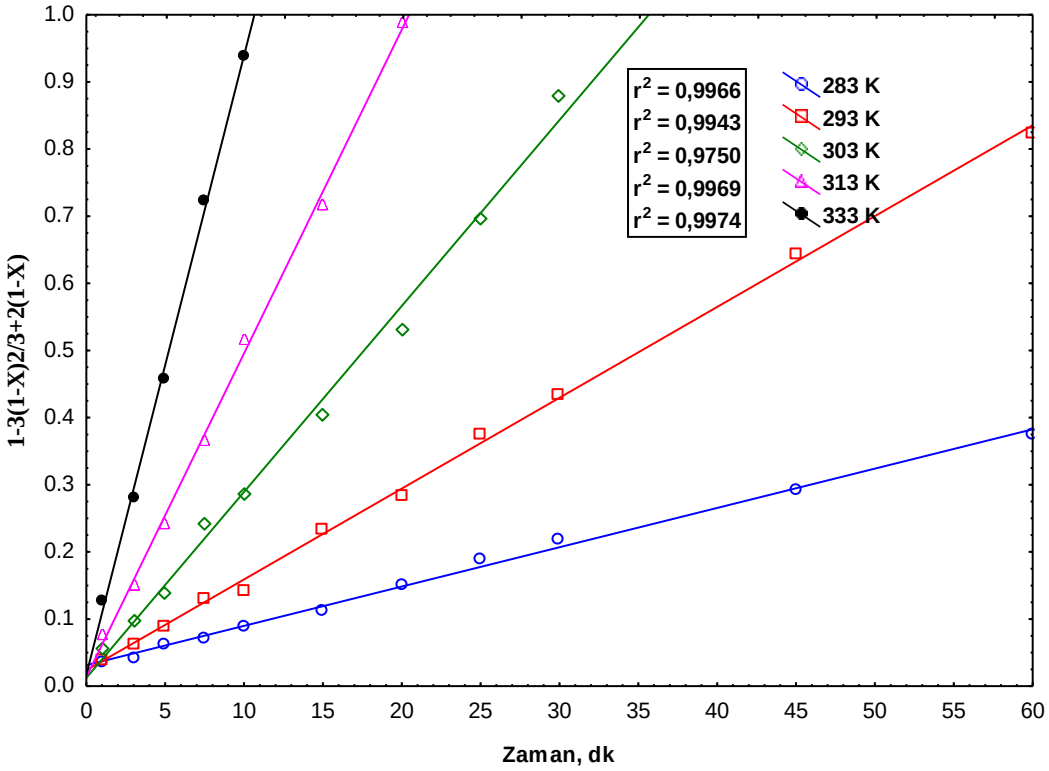
Reaksiyon sıcaklığının kinetik model üzerindeki etkisini belirleyebilmek için farklı sıcaklıklarda Ca^{+2}'un çözünme yüzdelerinden elde edilen $1-3(1-X)^{2/3}+2(1-X)$ değerlerinin zamana karşı değişimi Çizelge 4.18'de tablo ve Şekil 4.18'de grafik olarak verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi her bir grafiğin bir doğru vermesi (r^2 değerleri 1'e çok yakın) Ca^{+2}'nın çözeltiye geçme hızının hem istatiksel hem de grafiksel sonuçlara göre, kül (ürün) filminden difüzyonla kontrol modeline uyduğunu gösterir. Aktivasyon enerjisi değeri de bunu doğrulamaktadır.

Çizelge 4.18 Farklı reaksiyon sıcaklıklarında elde edilen $1-3(1-X)^{2/3}+2(1-X)$ değerlerinin zamana karşı değişimi

	$1-3(1-X)^{2/3}+2(1-X)$				
Zaman(dk)	**283°K**	**293°K**	**303°K**	**313°K**	**323°K**
1	0,0353	0,0393	0,0574	0,0779	0,1265
3	0,0420	0,0630	0,0975	0,1516	0,2801
5	0,0626	0,0891	0,1384	0,2417	0,4587
7,5	0,0725	0,1287	0,242	0,3656	0,7243
10	0,0899	0,1431	0,2874	0,5177	0,9396
15	0,1130	0,2338	0,4056	0,7173	0,9396
20	0,1512	0,2845	0,5324	0,9881	0,9396
25	0,1894	03755	0,6961	0,9881	0,9396

Çizelge 4.18 (devamı)

30	0,2171	04335	0,8800	0,9881	0,9396
45	0,2937	0,6439	0,8800	0,9881	0,9396
60	0,3745	0,8234	0,8800	0,9881	0,9396



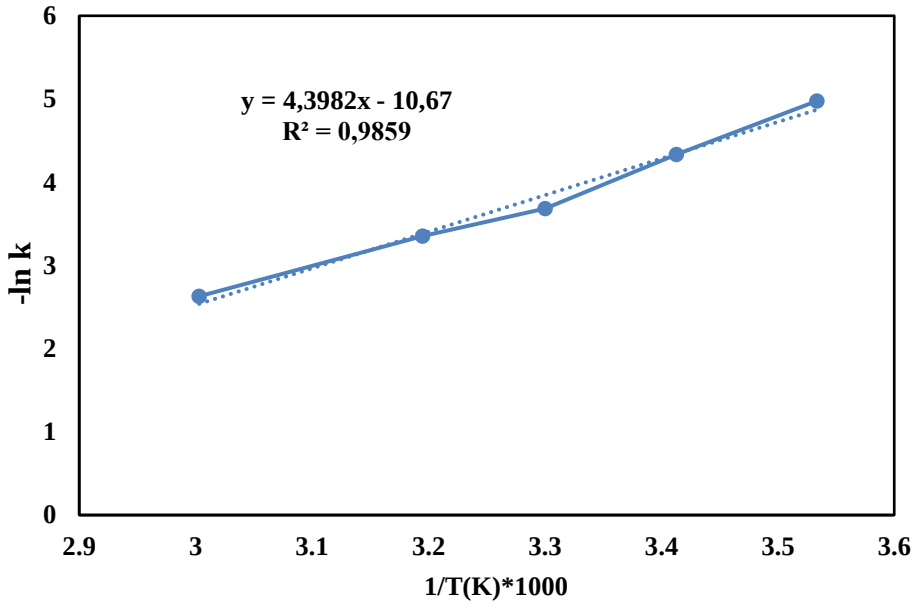
Şekil 4.18 Farklı reaksiyon sıcaklıklarında elde edilen $1\text{-}3(1\text{-}X)^{2/3}+2(1\text{-}X)$ değerlerin zamana karşı değişimi

k hız sabiti Şekil 4.18'deki her bir doğrunun eğimlerinden belirlenir. Elde edilen k değerlerinin, (4.8) gereğince e tabanına göre logaritması alındığında Eşitlik 4.9 elde edilir.

$$k=Ae^{-E/RT} \tag{4.8}$$

$$\ln k = \ln A - E/RT \tag{4.9}$$

Her sıcaklık değeri için lnk ya karşılık 1/T(K) grafikleri geçirilerek Şekil 4.19'deki Arrhenius grafiği elde edilmiştir.



Şekil 4.19 1/T(K)*1000' ye karşı -lnk grafiği (Arrhenius grafiği)

Arrhenius grafiğindeki doğrunun eğiminden, aktivasyon enerjisi (A.E.) 36,56 kj/mol ve Arrhenius sabiti (A) $4{,}16*10^{5}$ olarak belirlenmiştir. Difüzyon kontrollü modeller için aktivasyon enerjisi genellikle, 40 kj.mol^{-1}'in altında iken kimyasal kontrollü prosesler için bu değer 40 kj.mol^{-1} ve daha üzerindedir (Jackson 1986). Çalışmadaki prosesin aktivasyon enerjisinin 40 kj.mol^{-1}'dan düşük çıkması da reaksiyonun kül (ürün) filmi difüzyon kontrollü olduğunu göstermektedir.

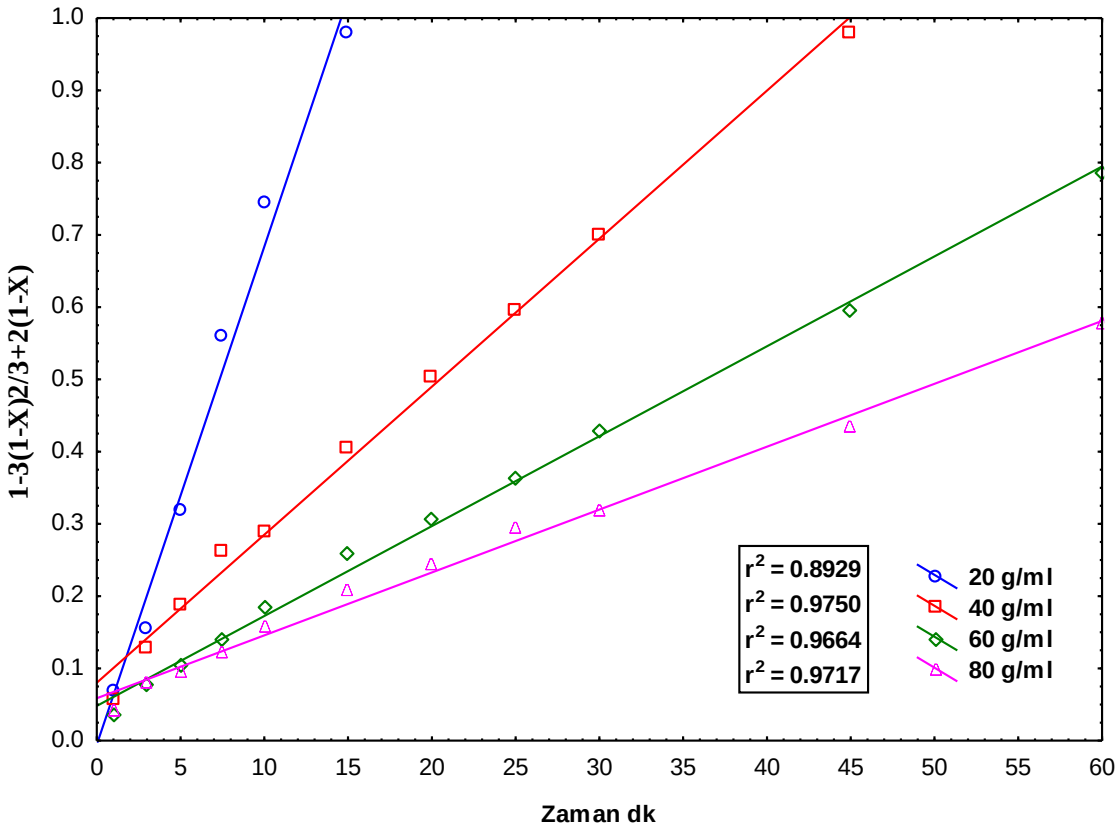
4.4.2 Katı sıvı oranının model denklem üzerine etkisi

Kolemanit cevherinin propiyonik asit varlığında Ca^{+2} çözünme yüzdesi üzerine katı/sıvı oranının etkisi, 20, 40, 60, 80 g.L^{-1} oranları kullanılarak çalışılmıştır. Farklı katı/sıvı oranlarındaki değerlerindeki sulu ortamdaki Ca^{+2}'un çözeltiye geçme yüzdelerinden elde edilen $[1-3(1-X)^{2/3}+2(1-X)]$ değerlerinin zamana karşı değişimi Çizelge 4.19'de tablo ve Şekil 4.20'de grafik olarak verilmiştir. Elde edilen grafiklerin düz bir doğru olması

Ca^{+2}'nın çözeltiye geçme hızının kül (ürün) filminden difüzyonla kontrol modeline uyduğunu göstermektedir.

Çizelge 4.19 Farklı katı sıvı oranlarında elde edilen $1-3(1-X)^{2/3}+2(1-X)$ değerlerin zamana karşı değişimi

	$1-3(1-X)^{2/3}+2(1-X)$			
Zaman(dk)	**20 g/L**	**40 g/L**	**60 g/L**	**80 g/L**
1	0,0692	0,0574	0,0356	0,0411
3	0,1564	0,1297	0,0779	0,0793
5	0,3195	0,1884	0,1033	0,0964
7.5	0,5585	0,2621	0,1408	0,1209
10	0,7440	0,2874	0,1839	0,1582
15	0,9853	0,4056	0,2594	0,2086
20	0,9853	0,5024	0,3068	0,2445
25	0,9853	0,5961	0,3645	0,2948
30	0,9853	0,7008	0,4289	0,3179
45	0,9853	0,9800	0,5968	0,4338
60	0,9853	0,9800	0,7869	0,5773



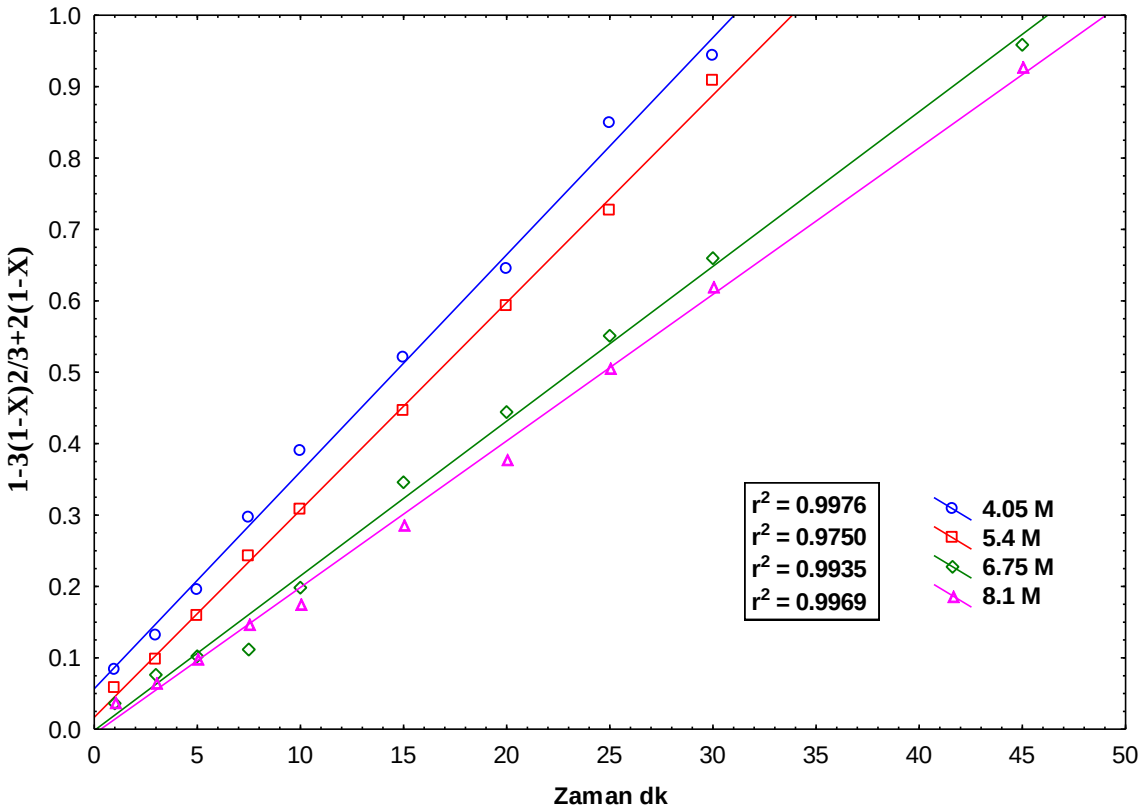
Şekil 4.20 Farklı katı sıvı oranlarında elde edilen 1-3(1-X)$^{2/3}$+2(1-X) değerlerin zamana karşı değişimi

4.4.3 Propiyonik asit konsantrasyonunun model denklem üzerine etkisi

Kolemanit cevherinin propiyonik asit varlığında Ca^{+2} çözünme hızı üzerine asit konsantrasyonunun etkisi, 4,05, 5,4, 6,75, 8,1 M oranlarında çalışılmıştır. Farklı propiyonik asit oranlarındaki değerlerindeki sulu ortamdaki Ca^{+2}'un çözeltiye geçme yüzdelerinden elde edilen [1-3(1-X)$^{2/3}$+2(1-X)] değerlerinin zamana karşı değişimi Çizelge 4.20'de tablo ve Şekil 4.21'de grafik olarak verilmiştir.

Çizelge 4.20 Farklı propiyonik asit oranlarında elde edilen $1-3(1-X)^{2/3}+2(1-X)$ değerlerinin zaman karşı değişimi

	$1-3(1-X)^{2/3}+2(1-X)$			
Zaman(dk)	**4,05 M**	**5,4 M**	**6,75 M**	**8,1 M**
1	0,0382	0,0574	0,0359	0,0379
3	0,0810	0,0975	0,0761	0,0658
5	0,1217	0,1584	0,1020	0,0994
7,5	0,1927	0,2421	0,1116	0,1477
10	0,2371	0,3074	0,1982	0,1758
15	0,3533	0,4456	0,3457	0,2868
20	0,4699	0,5924	0,4440	0,3787
25	0,5707	0,7261	0,5508	0,5066
30	0.6924	0,9083	0,6595	0,6205
45	0,9844	0,9083	0,9583	0,9283
60	0,9844	0,9083	0,9583	0,9283



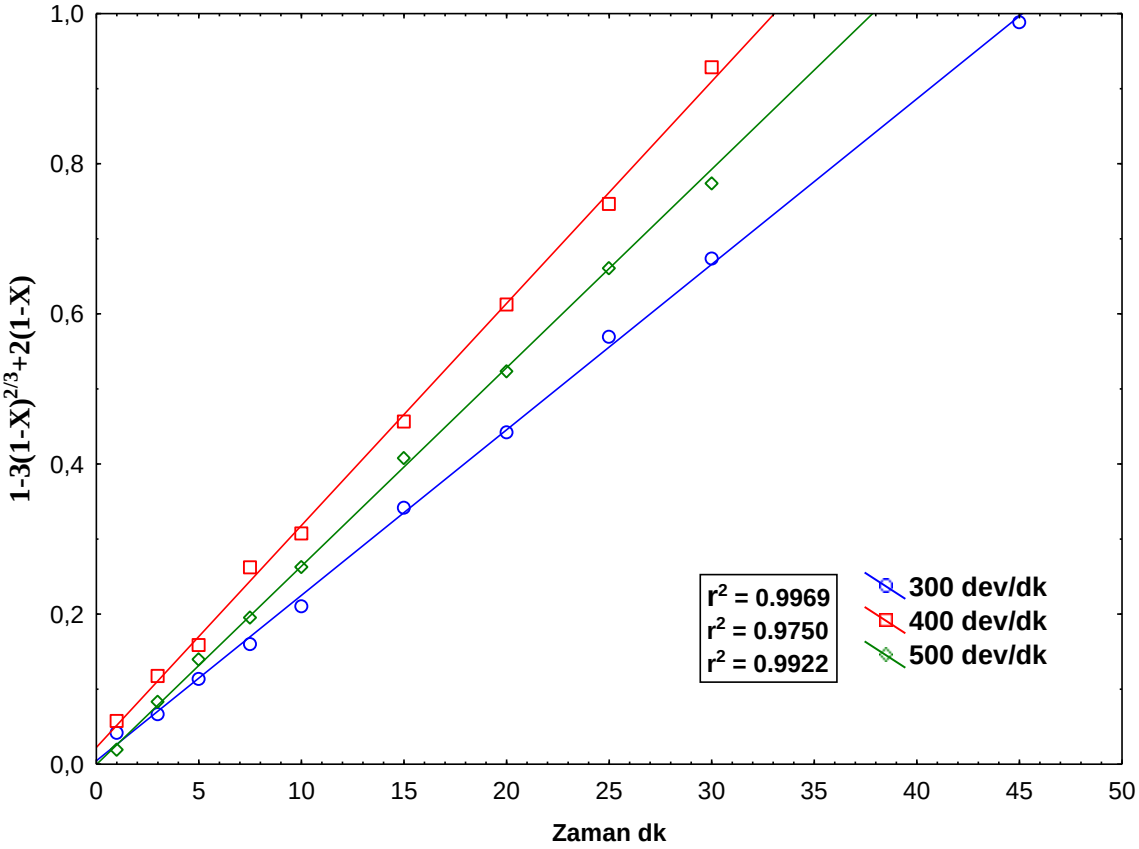
Şekil 4.21 Farklı propiyonik asit konsantrasyonlarında elde edilen $1-3(1-X)^{2/3}+2(1-X)$ değerlerin zamana karşı değişimi

4.4.4 Karıştırma hızının model denklem üzerine etkisi

Kolemanit cevherinin propiyonik asit varlığında Ca^{+2}'un çözeltiye geçme hızı üzerine karıştırma hızının etkisi, 300, 400, 500 dev/dk oranlarında çalışılmıştır. Farklı karıştırma hızı değerlerindeki sulu ortamdaki Ca^{+2}'un çözeltiye geçme yüzdelerinden elde edilen $[1-3(1-X)^{2/3}+2(1-X)]$ değerlerinin zamana karşı değişimi Çizelge 4.21'de tablo ve Şekil 4.22'de grafik olarak verilmiştir.

Çizelge 4.21 Farklı karıştırma hızlarının elde edilen $1-3(1-X)^{2/3}+2(1-X)$ değerlerinin zamana karşı değişimi

	$1-3(1-X)^{2/3}+2(1-X)$		
Zaman(dk)	**300 dev/dk**	**400 dev/dk**	**500 dev/dk**
1	0,0415	0,0574	0,0193
3	0,0664	0,1175	0,0832
5	0,1133	0,1584	0,1394
7.5	0,1598	0,2621	0,1954
10	0,2102	0,3074	0,2625
15	0,3415	0,4562	0.4076
20	0,4420	0,6124	0,5322
25	0,5696	0,7461	0,6604
30	0,6738	0,9283	0,7737
45	0,9883	0,9283	0,9942
60	0,9883	0,9283	0,9942



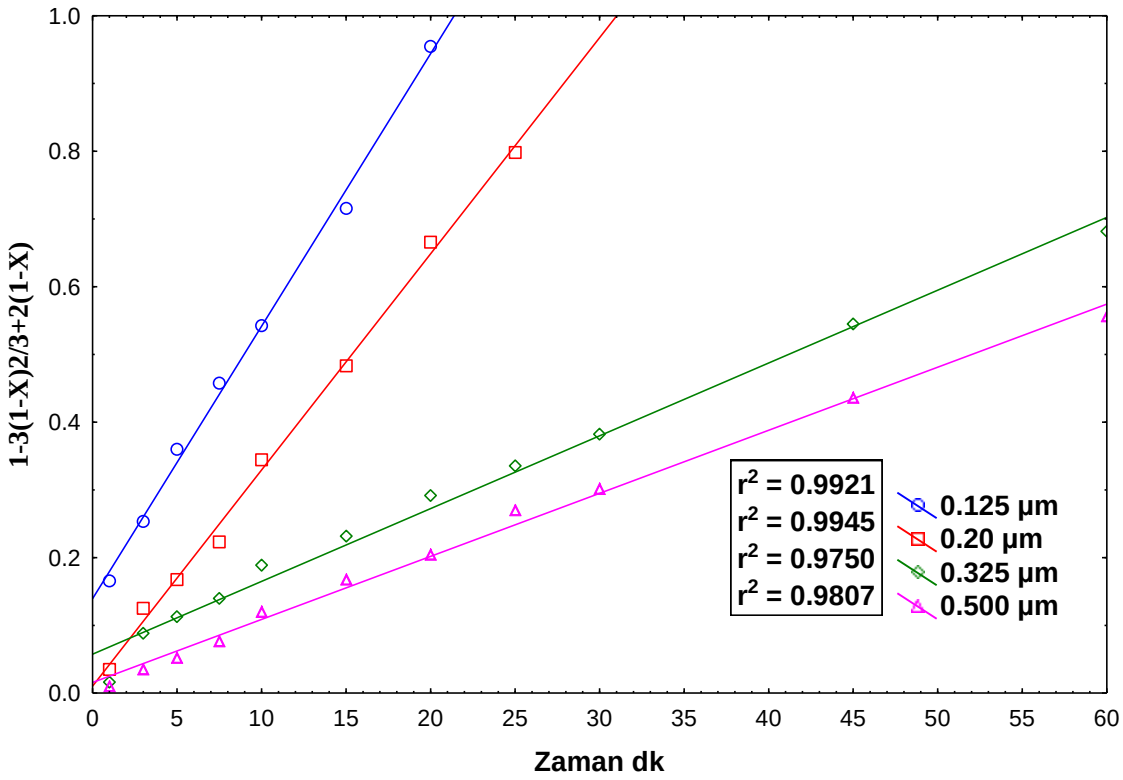
Şekil 4.22 Farklı karıştırma hızlarında elde edilen 1-3(1-X)2/3+2(1-X) değerlerin zamana karşı değişimi

4.4.5 Tane boyutunun model denklem üzerine etkisi

Kolemanit cevherinin propiyonik asit varlığında Ca^{+2} çözünme yüzdesi üzerine tane boyutunun etkisi, 100-150 µm, 150-250 µm, 250-400 µm, 400-600 µm tane boyutları kullanılarak çalışılmıştır. Farklı tane boyutu oranlarındaki değerlerindeki sulu ortamdaki Ca^{+2}'un çözeltiye geçme yüzdelerinden elde edilen $[1-3(1-X)^{2/3}+2(1-X)]$ değerlerinin zamana karşı değişimi Çizelge 4.22'de tablo ve Şekil 4.23'de grafik olarak verilmiştir. Grafiklerden görüldüğü gibi $[1-3(1-X)^{2/3}+2(1-X)]$ değerlerinin zamanla değişimi düz doğrular vermektedir.

Çizelge 4.22 Farklı tane boyutlarının elde edilen $1-3(1-X)^{2/3}+2(1-X)$ değerlerinin zamana karşı değişimi

	$1-3(1-X)^{2/3}+2(1-X)$			
Zaman(dk)	**125 µm**	**200 µm**	**325 µm**	**500 µm**
1	0,1659	0,0352	0,0201	0,0076
3	0,2533	0,1250	0,0586	0,0255
5	0,3599	0,1477	0,0731	0,0523
7.5	0,4872	0,2234	0,1695	0,0770
10	0,5427	0,3448	0,1887	0,1202
15	0,7155	0,4832	0,2318	0,1580
20	0,9547	0,6658	0,2914	0,2050
25	0,9547	0,7780	0,3354	0,2702
30	0,9547	0,7780	0,3822	0,3018
45	0,9547	0,7780	0,5447	0,4363
60	0,9547	0,7780	0,5447	0,4363



Şekil 4.23 Farklı tane boyutlarında elde edilen $1-3(1-X)^{2/3}+2(1-X)$ değerlerin zamana karşı değişimi

4.4.6 Parametrelere bağlı model denklemin türetilmesi

Kül (ürün) filminden difüzyon kontrollü modelindeki hız sabitinin (k) parametrelere bağlılığı 4.10'da verilmiştir. Bu matematiksel model türetme işleminde karıştırma hızı (KH) etkili olmadığı için değerlendirme dışında tutulmuştur.

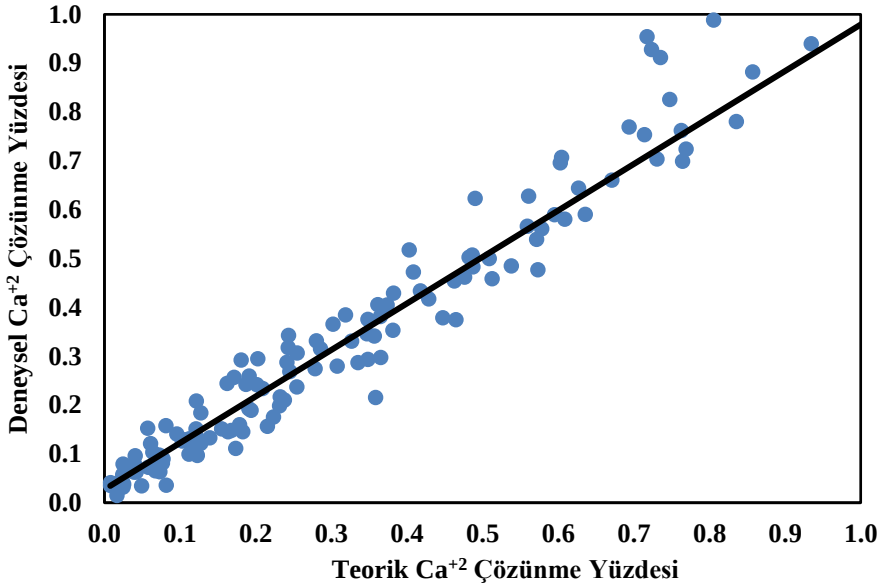
$$K = A.\,(KS)^{a}\,.(C)^{b}\,.(TB)^{c}.\,e^{-E/RT} \tag{4.10}$$

Kül (ürün) filminden difüzyon kontrollü model ve Eşitlik 4.10 birleştirildiğinde Eşitlik 4.11 elde edilmektedir.

$$1-3(1-X)^{2/3}+2(1-X) = A.\,(KS)^{a}.\,(C)^{b}.\,(TB)^{c}.\,e^{-E/RT} * t \tag{4.11}$$

Burada a, b, c üssel sabitler ile Arrhenius sabiti Statistica 10 paket programı kullanılarak, çoklu eşzamanlı regresyonla yapılan istatistiksel hesaplamalarla belirlenmiştir. Bu sonuçlar 4.11'de yerine yazılıp Eşitlik 4.12 verilen kül (ürün) filminden difüzyon kontrollü model denklem elde edilmiştir.

$$1-3(1-X_{Ca^{+2}})^{\mathbf{2/3}}+2(1-X_{Ca^{+2}}) = 2{,}82*10^{5}\,(KS)^{\mathbf{-1{,}573}}.\,(C)^{\mathbf{-0{,}185}}.\,(TB)^{\mathbf{-0{,}9033}}.\,e^{\frac{-36{,}56}{R*T}} * t \tag{4.12}$$



Şekil 4.24 Deneysel veriler ile modelden elde edilen teorik verilerin karşılaştırılması

Şekil 4.24'teki teorik çözünme yüzdesi değerleri Statistica 10 paket programında (4.12) kullanılarak hesaplanır. Ca^{+2}'un çözünme yüzdesi değerleri ise kül (ürün) filminden difüzyon kontrollü model denklemi kullanılarak hesaplanıştır. Reaksiyon hız model denklemine göre Statistica 10 paket programından elde edilen X_{teorik} sonuçları ve $X_{deneysel}$ sonuçları Şekil 4.24'te grafik edilerek modelin uyumu incelenmiştir. Teorik çözünme yüzdesi ve deneysel çözünme yüzdesi değerlerinin grafikte aynı diyagonal üzerinde sıralanması ya da diyagonale yakın olması bu proses için seçilen modelin deneysel ve teorik dönüşüm sonuçlarının birbiriyle uyum içinde olduğu görülmektedir.

4.5 Propiyonik Asit Çözeltisinde Kolemanit Cevherini Çözündürülmesinin Optimizasyonu

Kolemanit cevherinin organik bir asit olan propiyonik asit çözeltisinde çözündürülmesinin optimizasyon deney tasarımı istatiksel deney tasarımı olan Topsis tabanlı Taguchi metodu ile belirlenmiştir. Deney tasarımının parametre ve seviyeleri, başlangıçta ön deneme ve yapılan kinetik çalışmalar doğrultusundan yola çıkarak belirlenmiş olup Çizelge 3.4'te verilmiştir. En yüksek $\%B_2O_3$ dönüşümü ve minimum düzeyde Ca^{+2} ve Mg^{+2} olması için Çizelge 3.4'te belirtildiği gibi asit konsantrasyonu, reaksiyon sıcaklığı, reaksiyon süresi ve tane boyutu parametrelerinin optimum olan

seviyeleri belirlenmiştir. Ayrıca kinetik çalışmalar sonucunda elde edilen verilere göre dönüşüm kesri üzerine karıştırma hızının pek etkisi olmadığından, karıştırma hızı 400 dev/dk olarak belirlenmiş ve tüm deneyler bu sabit karıştırma hızıyla gerçekleştirilmiştir. Kinetik çalışmaların etkin olan 4 parametresi ve bu parametreler için 3 farklı seviye seçilmiştir. Deney tasarım planı olarak $L_9(3^4)$ ortogonal deney dizisi seçilmiş ve ortogonal deney planı Çizelge 4.23'te verilmiştir.

Çizelge 4.23 Denemelerde kullanılan $L_9(3^4)$ ortagonal deney planı

	Parametre Seviyeleri			
Deney No	**A**	**B**	**C**	**D**
1	1	1	1	1
2	1	2	2	2
3	1	3	3	3
4	2	1	2	3
5	2	2	3	1
6	2	3	1	2
7	3	1	3	2
8	3	2	1	3
9	3	3	2	1

Optimizasyon çalışmaları süresince laboratuvar ortamının nemlilik, sıcaklık ve gürültü faktörü gibi fiziksel etkenleri hesaba katmak için tüm deneyler aynı koşullarda ve farklı zaman dilimlerinde iki kez tekrarlanmıştır. Yapılan deneyler sonucu elde edilen süspansiyon Şekil 3.4'te görüldüğü sıcak süzme düzeneğinde süzülüp ve süzüntüde B_2O_3, Ca^{+2} ve Mg^{+2} analizleri yapılmıştır. Kolemanit cevherinin propiyonik asit çözeltisinde çözünmesinin optimizasyonu deneylerinin $\%B_2O_3$ çözünme sonuçları Çizelge 4.24 ve Ca^{+2}, Mg^{+2} sonuçları Çizelge ise 4.25'te verilmiştir.

Çizelge 4.24 $L_9(3^4)$ Ortogonal deney planı ve $\%B_2O_3$ çözünme sonuçları

	Parametre Seviyeleri						
Deney No	**Asit Konst. (%)**	**Sıcaklık, °C**	**Süre, dk**	**Tane Boyutu, µm**	**$\%B_2O_3$ 1.Seri**	**$\%B_2O_3$ 2.Seri**	**Ortalama $\%B_2O_3$**
1	40	80	30	-90	72,8	74,5	73,63
2	40	85	60	-100	74,11	72,01	73,06
3	40	90	120	-150	78	78.71	78,35
4	50	80	60	-150	68,2	67,52	67,86
5	50	85	120	-90	95,4	97,1	96,25
6	50	90	60	-100	69,5	72,56	71,03
7	60	80	120	-100	100	98,2	99,1
8	60	85	30	-150	61,1	63,5	62,3
9	60	90	60	-90	95,92	91,9	93,91

Çizelge 4.25 $L_9(3^4)$ Ortogonal deney planı ve Ca^{+2}, Mg^{+2} analiz sonuçları

	Parametre Seviyeleri				Sonuçlar	
Deney No	**Asit Konst. (%)**	**Sıcaklık, °C**	**Süre, dk**	**Tane Boyutu, µm**	**Ort. Ca^{+2} ppm**	**Ort. Mg^{+2} ppm**
1	40	80	30	-90	1252,86	129,08
2	40	85	60	-100	1128,35	123,13
3	40	90	120	-150	998,13	121,89
4	50	80	60	-150	1287,95	123,08
5	50	85	120	-90	568,98	123,96
6	50	90	60	-100	1081,82	122,64
7	60	80	120	-100	390,15	117,34
8	60	85	03	-150	1460,55	118,34
9	60	90	60	-90	646,18	122,36

Çizelge 4.24'te görüldüğü üzere en yüksek %B_2O_3 oranı 7 nolu deneyde; reaksiyon süresi ve asit konsantrasyonun en yüksek seviyesi, reaksiyon sıcaklığının en küçük seviyesi ve tane boyutunun orta seviyesi olan deney şartlarında elde edilmiştir. Ayrıca en düşük %B_2O_3 çözünmesi ise 8 nolu deneyde; asit konsantrasyonu ve tane boyutunun en yüksek seviyesi, reaksiyon sıcaklığının orta seviyesi ve reaksiyon süresinin en düşük seviyesi olan deney şartlarında gerçekleşmiştir.

4.5.1 Parametrelerin performans istatistiği üzerine etkileri

Optimum parametre seviyeleri belirlerken amaç proseste hedef karakteristiklerini minimum yapan değere ulaşmaksa S/N_S yi maksimum yapan parametre seviyeleri optimumlardır. Bunun yanında prosesteki hedef karakteristiklerini maksimum yapan değere ulaşmaksa S/N_L yi maksimum yapan parametre seviyeleri optimumlardır. Kolemanitin propiyonik asit çözeltisinde çözünmesinin optimizasyonunda %B_2O_3 çözünmesini maksimum yapan parametre seviyelerini belirlemede "en büyük en iyi" olan performans karakteristiği Eşitlik 1.21'den faydalanarak hesaplandı. Çözünme optimizasyonu deney çözeltilerinde Ca^{+2} ve Mg^{+2} iyon miktarlarını minimum yapan parametrelerin seviyelerini belirlemede "en düşük en iyi" olan performans karakteristiği Eşitlik 1.22'den faydalanarak hesaplandı. Her deney için S/N_L ve S/N_S değerleri Eşitlik 1.21 ve 1.22 kullanarak belirlendi. Aşağıda sırasıyla S/N_L ve S/N_S hesaplama örnekleri verilmiştir.

$SN_{L\%B_2O_3}$ = -10 log $_{10}\frac{1}{2}(\frac{1}{(72,8)\text{^}2}+\frac{1}{(74,5)\text{^}2})$ = 37,34172

%B_2O_3 çözünme oranlarının hesaplanan S/N değerleri Çizelge 4.26'da Ca^{+2} ve Mg^{+2} analiz sonuçlarından hesaplanan S/N değerleri ise Çizelge 4.27'de verilmiştir.

Çizelge 4.26 $\%B_2O_3$ çözünme oranlarından hesaplanan S/N değerleri

Deney No	$\%B_2O_3$ 1.Seri	$\%B_2O_3$ 2.Seri	Ortalama	S/N
1	72,8	74,5	73,63	37,341
2	74,11	72,01	73,06	37,270
3	78	78,71	78,35	37,881
4	68,2	67,52	67,86	36,631
5	95,4	97,1	96,25	39,667
6	69,5	72,56	71,03	37,022
7	100	98,2	99,1	39,920
8	61,1	63,5	62,3	35,884
9	95,92	91,9	93,91	39,448

$S/N_{S\ Ca}$ = -10 log $_{10}\frac{1}{2}(\frac{1}{(1218)\text{^}2}+\frac{1}{(1287,7)\text{^}2})$ = 61,961

$S/N_{S\ Mg}$ = -10 log $_{10}\frac{1}{2}(\frac{1}{(72,8)\text{^}2}+\frac{1}{(74,46)\text{^}2})$ = 37,341

Çizelge 4.27 Ca^{+2} ve Mg^{+2} analiz sonuçlarından hesaplanan S/N değerleri

Deney No	Ca^{+2} ppm 1.Seri	Ca^{+2} ppm 2.Seri	Ort. Ca^{+2} ppm	Ca^{+2}'un S/N değerleri	Mg^{+2} ppm 1.Seri	Mg^{+2} ppm 2.Seri	Ort. Mg^{+2} ppm	Mg^{+2}'un S/N değerleri
1	1218	1287,7	1252,86	-61,961	128,9	130,7	129,08	-37,341
2	1102,7	1154	1128,35	-61,051	124,1	122,16	123,13	-37,274
3	992,1	1004	998,13	-59,983	121,55	122,23	121,89	-37,882
4	1258	1317,9	1287,95	-62,200	120.3	125,86	123,08	-36,632
5	543,8	594,1	568,98	-55,11	125,2	122,72	123,96	-39,669
6	1013	1150	1081,82	-60,697	121,48	123,8	122,64	-37,030
7	379	401,1	390,15	-51,825	115,36	119,32	117,34	-39,926
8	1518,3	1403	1460,55	-63,297	120,54	116,14	118,34	-35.890
9	668	624	646.18	-56,209	120,32	124,36	122,36	-39,591

Her bir performans karakteristikleri üzerinde parametrelerin etki dereceleri her parametre için ayrı ayrı olarak Çizelge 4.28- 4.29 ve 4.30'da verilmiştir.

Çizelge 4.28 Kolemanitin propiyonik asit çözeltisindeki çözünmesinde B_2O_3'ün çözünme yüzdesi için ortalama SN_L değerleri

Seviyeler	Ortalama SN değerleri			
	Asit Kons. %	**Reaksiyon Sıcaklığı, °C**	**Reaksiyon Süresi, dk**	**Tane boyutu, µm**
1. Seviye	37,50	37,96	36,75	38,82
2. Seviye	37,77	37,61	37,78	38,07
3. Seviye	38,42	38,12	39,16	36,80

Çizelge 4.29 Kolemanitin propiyonik asit çözeltisindeki çözünmesinde Ca^{+2}'un çözeltiye geçmesi için ortalama SN_L değerleri

Seviyeler	Ortalama SN değerleri			
	Asit Konst. %	**Reaksiyon Sıcaklığı, °C**	**Reaksiyon Süresi, dk**	**Tane boyutu, µm**
1. Seviye	-61,00	-58,66	-61,90	-57,76
2. Seviye	-59,34	-59,82	-59,82	-57,86
3. Seviye	-57,11	-58,96	-55,64	-61,83

Çizelge 4.30 Kolemanitin propiyonik asit çözeltisindeki çözünmesinde Mg^{+2} için ortalama SN_L değerleri

Seviyeler	Ortalama SN değerleri			
	Asit Konst. %	**Reaksiyon Sıcaklığı, °C**	**Reaksiyon Süresi, dk**	**Tane boyutu, µm**
1. Seviye	-37,50	-37,97	-36,75	38.87
2. Seviye	-37,78	-37,61	-37,83	-38.08
3. Seviye	-38,47	-38,17	-39,16	-36.80

Her parametre seviyesi için hesaplanan bu değerlerin en büyük değerleri, o parametre için optimum olduğu durumu verir.

4.5.2 Kolemanitin propiyonik asit çözeltisinde çözünmesinde Topsis tabanlı Taguchi yöntemi uygulanması

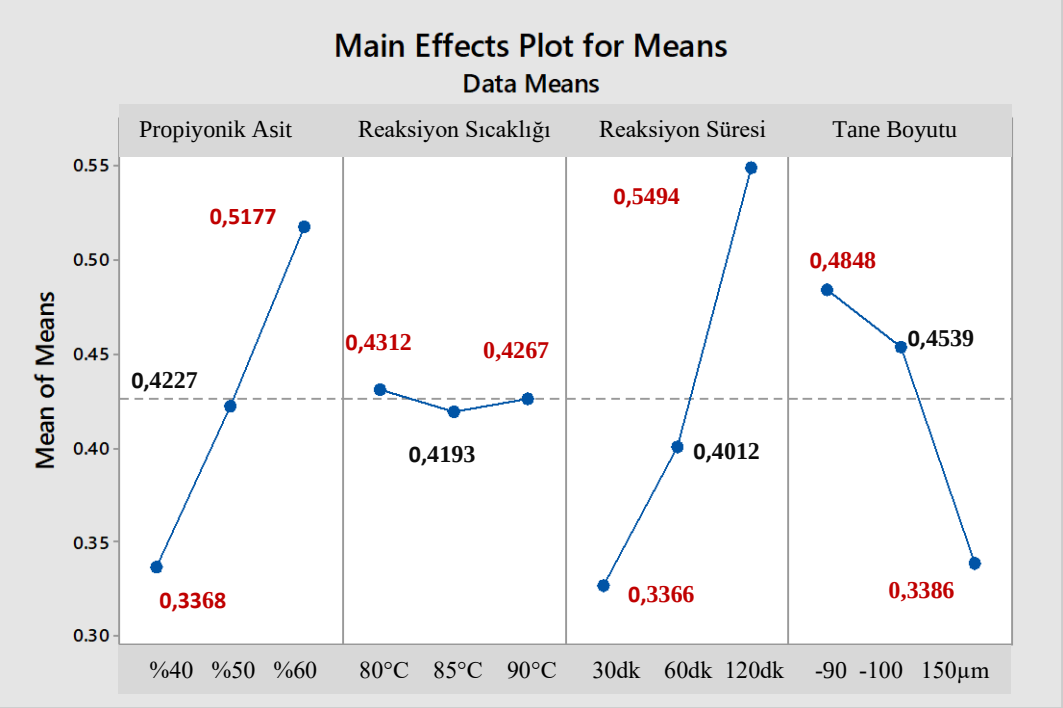
Yapılan optimizasyon deneyleri sonucunda, Taguchi yöntemiyle elde edilen $\%B_2O_3$, Ca^{+2} ve Mg^{+2} gibi kalite karakteristiğine ait S/N değerleri hesaplanmış olup Çizelge 4.26 ve 4.27'de verilmiştir. Ca^{+2} ve Mg^{+2} değerlerini minimum seviyede ve $\%B_2O_3$ çözünmesinin ise maksimum seviyede olması istenen bir durumdur. Bu çok yanıtlı kalite kriterleri tek yanıta dönüştürüp optimum şartları belirlemek için Topsis tabanlı Taguchi metodu kullanıldı. 1.26-1.34 arası eşitlikler kullanılarak Çizelge 4.31'deki normalize edilmiş karar matrisleri oluşturulmuştur.

Çizelge 4.31 Kolemanitin propiyonik asit çözeltisinde 1. ağırlıklı uygulama için S/N oranları kullanılarak Topsis yöntemi uygulaması

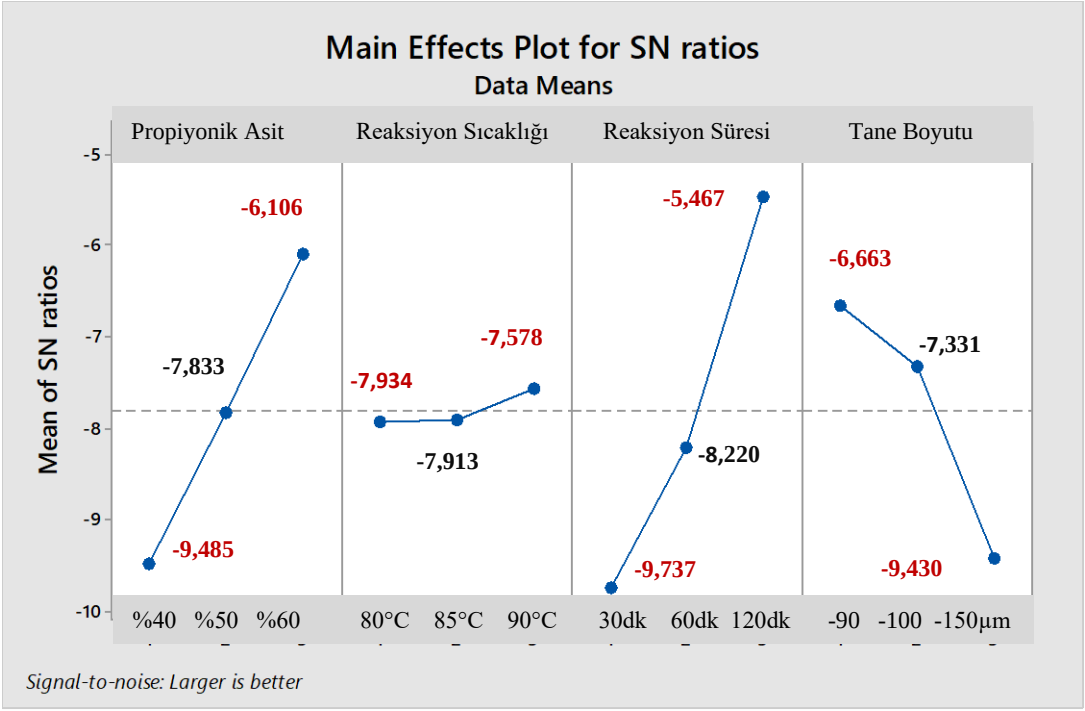
Karar Matrisi (S/N oranları)					Ağırlıkça Normalize Edilmiş Karar Matrisi					
Yanıtlar	**R1**	**R2**	**R3**		**v_{i1}**	**v_{i2}**	**v_{i3}**	**S***	**S⁻**	**Cİ***
Ağırlıklar	**0,3333[b]**	**0,3333**	**0,3333**							
Deney-1	37,341[b]	-61,961	-37,341		0,109[b]	-0,1161	-0,1093	0,0208[c]	0,0090[d]	0,3021[e]
Deney-2	37,270	-61,051	-37,274		0,109	-0,1144	-0,1091	0,0193	0,0097	0,3340
Deney-3	37,881	-59,983	-37,882		0,110	-0,1124	-0,1109	0,0174	0,0104	0,3742
Deney-4	36,631	-62,200	-36,632		0,107	-0,1166	-0,1072	0,0218	0,0101	0,3164
Deney-5	39,667	-55,11	-39,669		0,116	-0,1033	-01161	0,0126	0,0189	0,5989
Deney-6	37,022	-60,697	-37,030		0,108	-0,1137	-0,1084	0,0189	0,0103	0,3526
Deney-7	39,920	-51,825	-39,926		0,116	-0,0971	-0.1169	0,0118	0,0245	0,6749
Deney-8	35,884	-63,297	-35,890		0,105	-0,1186	-0,1051	0,0245	0,0118	0,3250
Deney-9	39,448	-56,209	-39,591		0,115	-0,1053	-0,1159	0,0136	0,0169	0,5531
	113,763[a]	177,782	113,821	A**	0,116	-0,0971	-0,1051			
				A--	0,105	-0,1186	-0,1169			

[a] Sütunlardaki her elamanın karelerinin toplamının karekökü
[b] [1.35]: 0,333*[37,3417/ 113,736] = 0,1094
[c] [1.38]: $[(0,1094)-(0,11695)]^2$ + ……. $[(-0,10935)-(-0,1051)]^2$ = 0,020885
[d] [1.39]: $[(0,1094-0,10513)]^2$+ ……$[(-0,10935)-(-0,11691)]^2$=0,00904
[e] [1.40]: [0,020885/(0,020885+0,00904)] = 0,3021415

Birinci ağırlıklı normalize edilmiş değerler kullanılarak belirlenen Ci* değerlerine ait yanıtlar "en büyük en iyi" olacak şekilde Taguchi metoduna göre belirlenmiştir. Bu belirlenen parametrelere ait mean grafikleri ve S/N oranına ait grafikler Şekil 4.25 ve Şekil 4.26'de verilmiştir.



Şekil 4.25 Kolemanitin Propiyonik Asit Çözeltisinde çözünmesi için 1.ağırlık normalize edilmiş değerleri Topsis metodu ile kullanarak elde edilen ortalama değerlerine ait ana etki grafikleri



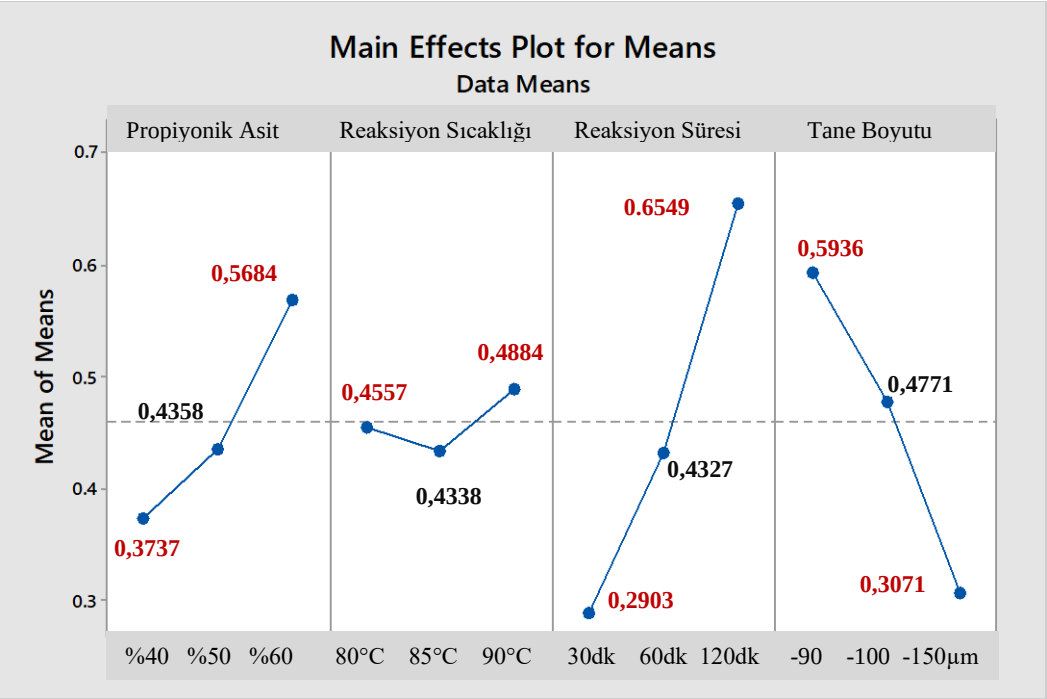
Şekil 4.26 Kolemanitin Propiyonik Asit Çözeltisinde çözünmesi için 1.ağırlık normalize edilmiş değerleri Topsis metodu ile kullanarak elde edilen S/N değerlerine ait ana etki grafikleri

İkinci ağırlıklı değerlere normalize edilmiş çok yanıtlı kalite kriterlerini tek yanıta dönüştürmek için karar matrisi ve ağırlıkça normalize edilmiş karar matrisi yeniden belirlenmiştir. Yapılan deneylerin karar noktalarının ideal çözüme göreli uzaklıkları (Ci*) hesaplanmıştır. Çizelge 4.32'de 2. ağırlıklı karar matris değerleri verilmiştir.

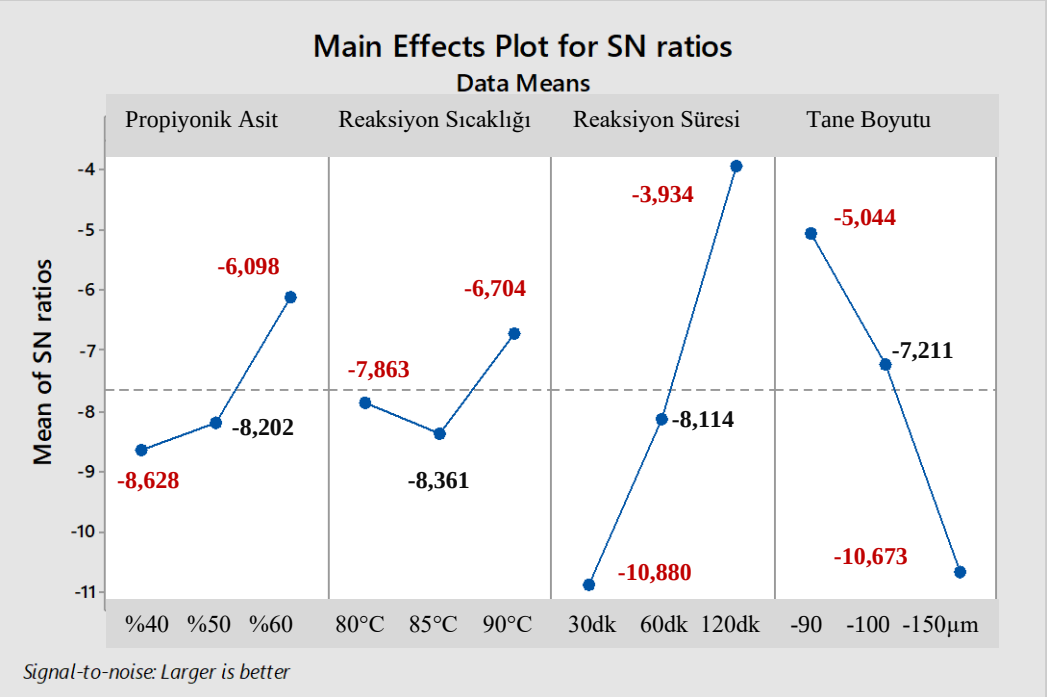
Çizelge 4.32 Kolemanitin propiyonik asit çözeltisinde 2. ağırlıklı uygulama için S/N oranları kullanılarak Topsis yöntemi uygulaması

Karar Matrisi (S/N oranları)					Ağırlıkça Normalize Edilmiş Karar Matrisi					
Yanıtlar	**R1**	**R2**	**R3**		**Vi_1**	**vi_2**	**vi_3**	**S***	**S^-**	**C_i***
Ağırlıklar	**0,60[b]**	**0,20**	**0,20**							
Deney-1	37,341[b]	-61,961	-37,341		0,1969	-0,0697	-0,0656	0,0179	0,0090	0,3354
Deney-2	37,270	-61,051	-37,274		0,1965	-0,0686	-0,0655	0,0175	0,0090	0,3393
Deney-3	37,881	-59,983	-37,882		0,1997	-0,0674	-0,0665	0,0145	0,0117	0,4461
Deney-4	36,631	-62,200	-36,632		0,1932	-0,0699	-0,0643	0,0209	0,0071	0,2533
Deney-5	39,667	-55,11	-39,66		0,2092	-0,062	-0,0697	0,0077	0,0219	0,7401
Deney-6	37,022	-60,697	-37,030		0,1952	-0,068	-0,0650	0,0183	0,0083	0,3137
Deney-7	39,920	-51,825	-39,926		0,2105	-0,0583	-0,0701	0,0070	0,0248	0,7782
Deney-8	35,884	-63,297	-35,890		0,1892	-0,0712	-0,0630	0,0248	0,0070	0,2217
Deney-9	39,448	-56,209	-39,591		0,2080	-0,0632	-0,0695	0,0085	0,0204	0,7052
	113,763[a]	177,782	113,821	A**	0,2105	-0,0583	-0,0630			
				A--	0,1892	-0,0712	-0,0701			

İkinci ağırlıklı normalize edilmiş değerlerden belirlenen Ci* değerlerine ait yanıtlar "en büyük en iyi" olacak şekilde Taguchi yöntemine göre belirlenmiştir. Bu belirlenen parametrelere ait mean grafikleri ve S/N oranına ait grafikler Şekil 4.27 ve Şekil 4.28'de verilmiştir.



Şekil 4.27 Kolemanitin Propiyonik Asit Çözeltisinde çözünmesi için 2.ağırlık normalize edilmiş değerleri Topsis metodu ile kullanarak elde edilen ortalama değerlerine ait ana etki grafikleri



Şekil 4.28 Kolemanitin Propiyonik Asit Çözeltisinde çözünmesi için 2.ağırlık normalize edilmiş değerleri Topsis metodu ile kullanarak elde edilen S/N değerlerine ait ana etki grafikleri

4.5.3 Doğrulama deneylerine ait bulguların değerlendirilmesi

$L_9(3^4)$ kolemanitin propiyonik asit çözeltisinde çözünmesinin deney tasarımına ait sonuçlar ağırlıklı Topsis tabanlı Taguchi yöntemi ile analiz edildi. 1. ve 2. ağırlıklı karar matrisi değerlerine göre belirlenen S/N grafikleri Şekil 4.26 ve Şekil 4.28'de optimum parametrelere ait seviyeler Çizelge 4. 33'te verilmiştir.

Çizelge 4.33 Kolemanitin propiyonik asit çözeltisinde çözünmesi için ağırlıklı normalize edilmiş değerlere göre optimum noktalar ve seviyeleri

Parametre	1.Ağırlıklı Opt. Seviyeler	2.Ağırlıklı Opt. Seviyeler
A	3 (%60)	3 (%60)
B	3 (90°C)	3 (90°C)
C	3 (120 dk)	3 (120 dk)
D	1 (-90µm)	1 (-90µm)

1. ve 2. Ağırlıklı şartlardaki optimum deney şartları aynı parametre seviyelerini denk geldiği görülmektedir.

4.5.4 Varyans analizi (Anova)

Kolemanitin propiyonik asit çözeltilerinde çözünmesinin optimum şartlarının belirlenmesinde Topsis tabanlı Taguchi paket programı kullanılmıştır. Taguchi yöntemiyle çözeltiye geçen $\%B_2O_3$ ile çözeltiye geçen Ca^{+2} ve Mg^{+2} iyonlarının safsızlık miktarları kullanarak optimizasyon deney parametreleri ve seviyelerinin etkinliğini belirlemek için varyans (Anova) analizi yapılmıştır. Varyans analizi hesaplamaları Eşitlik 4.14- 4.23 formülleri yardımıyla belirlendi.

$$SS_A=\frac{\sum(A_i^2)}{n}-M\ ,\ SS_B=\frac{\sum(B_i^2)}{n}-M\ \ldots\ldots\ SS=\frac{\sum(F_i^2)}{n}-M \tag{4.14}$$

$$M=\sum\frac{(A_i+B_i+.....F_j)^2}{N} \tag{4.15}$$

SD_A= A parametresinin seviye sayısı-1 (4.16)

$$MS_A=\frac{SS_A}{SD_A},\ MS_B=\frac{SS_B}{SD_B}\quad MS_E=\frac{SS_E}{SD_E} \tag{4.17}$$

A, B,...,Y : Parametreler

Ai : A parametresinin i seviyesi

N : Her bir seviyede yapılan deneyin tekrar sayısı

SD : Parametrelerin serbestlik derecesi

$SD_T=N-1$ (4.18)

$SD_{HATA}=SD_T-\sum SD_i$ (4.19)

$$SS_{HATA} = SS_T - \sum(SS_A + SS_B + ...SS_F) \quad (4.20)$$

$$SS_T = \sum Y_i^2 - M \quad (4.21)$$

$$MS_{HATA} = \frac{SS_{HATA}}{SD_{HATA}} \quad (4.22)$$

$$F_A = \frac{MS_A}{MS_{HATA}} \quad (4.23)$$

Bu etkinlikleri belirlemek için Ek-1'de verilen F testiden faydalanılır. Deneysel çalışmalar neticesinde istatiksel olarak belirlenen F değerlerinin Ek-1'deki F testi değerinden büyük olması o parametrenin etkin olduğunu, küçük olması ise etkin olmaması olarak değerlendirilir. Burada parametrelerin hepsinin etkin olduğu net bir şekilde görülmektedir.

Çizelge 4.34 Kolemanitin propiyonik asit çözeltilerinde çözünmesinin ve safsızlıklarının optimizasyonuna ait Anova tablosu

	Parametreler	Serbestlik Derecesi (SD_i)	Kareler Toplamı (SS_i)	Karaler Ort. (MS_i)	Etkinlik Yüzdesi (%)	F	Etkinlik
A	**Propiyonik asit konst.(%)**	2	316,22	158,110	10,86	62,26	Etkin
B	**Sıcaklık, °C**	2	49,90	24,949	1,71	9,82	Etkin
C	**Süre, dk**	2	1497,82	748,908	51,46	294,8	Etkin
D	**Tane Boyutu, µm**	2	1041,30	520,648	35,77	205,0	Etkin
	Hata	9	22,86	2,540	0,17		
	Toplam	17	2928,09		100		

Çizelge 4.34'teki anova tablosunda görüldüğü gibi hem %95 hemde %99 güven aralığında çözeltiye geçen $\%B_2O_3$ çözünmesi ve çözünme safsızlığı üzerine reaksiyon süresi, asit konstrasyonu, tane boyutu ve sıcaklık etkin olan parametrelerdir. Reaksiyon

sıcaklıklarının ise seçilen üç sıcaklık değerleri birbirine çok yakın olduğundan çözeltiye geçen %B_2O_3 ve Ca^{+2} ile Mg^{+2} safsızlığı üzerine en az etkin olduğu gözlenmiştir.

Ek-1 -2'deki tabloda %95 ve %99 güven aralığında $F(2,9)_{0,95}=4.26$ / $F(2,9)_{0,99}=8.02$ olduğu belirlenmiştir. Çizelge 4.33'teki F etkinlik değerimiz tablodaki değerlerle kıyaslandığımızda en etkin parametrenin reaksiyon süresi, ardından asit konsantrasyonu, tane boyutu ve reaksiyon sıcaklığı gelmektedir. Buna göre optimum seviyeler A3 (%60 asit konsantrasyonu), B3 (90°C sıcaklık), C3 (120 dk reaksiyon süresi) ve D1 (-90µm tane boyutu) olarak belirlenmiştir.

Bu çalışmada kullanılan parametrelerin üst sınırlarının optimum şartlara tekabül ettiği görülmektedir. Ancak bu parametrelerden sıcaklığın pratik olarak artırılamadığı, tane boyutunun daha küçültülmesinin, asit konsantrasyonunun ve sürenin daha fazla artırılmasının ekonomik açıdan uygun olmadığı düşünülmüştür. Optimizasyon sonuçlarının buna göre değerlendirilmesi gerekmektedir.

Elde edilen bu optimum deney koşulları Çizelge 4.23'teki $L_9(3^4)$ ortogonal dizimdeki deney planında bu optimum koşullara karşılık gelen bir deney yer almadığından optimum şartlarda ve optimum şartlara (Çizelge 4.35) yakın durumda doğrulama deneyleri yapılmıştır.

Belirlenen optimum çalışma şartlarında yapılan doğrulama deneyinde, çözeltiye geçen % B_2O_3 oranı %100, Ca^{+2} 285 ppm ve Mg^{+2} 138 ppm olarak analiz edilmiştir.

Çizelge 4.35 Kolemanitin propiyonik asit çözeltilerinde çözünmesinin optimum ve optimuma yakın şartlarda belirlenen sonuçlar

Parametreler		Optimum Şart			1.Durum*			2.Durum**		
		Seviye	Değer		Seviye	Değer		Seviye	Değer	
A	**Propiyonik asit konst. (%w/w)**	3	60		3	60		3	60	
B	**Sıcaklık °C**	3	90		1	80		3	90	
C	**Süre (dk)**	3	120		---	90		---	105	
D	**Tane Boyutu (µm)**	1	90		2	100		1	90	
Gözlemlenen değer		100	280	102	87	790	134	97	338	121
Tahmin edilen değer		100	277	108	86	690	97,5	94	646	114
Güven aralığı		97-100	15-539	105-111	83-89	428-952	89-106	91-97	76-908	96-99

Gözlemlenen, tahmin edilen ve güven aralığı değerleri sırasıyla %B_2O_3, Ca^{+2} ppm ve Mg^{+2} ppm

4.5.5 Optimizasyon katı bakiyelerinin suda ve asitte çözünen B_2O_3, Ca^{+2} ve Mg^{+2} seviyeleri

Optimizasyon deneyleri sonunda kalan katı bakiye içindeki çözünebilen B_2O_3 ün miktarını belirlemek için, katı içinde çözünmeden kalan suda ve asitte çözünen %B_2O_3 değerleri Eşitlik 4.24 ve 4.25 yardımıyla hesaplanır.

$$\text{Katı içinde asitte çözünen \% } B_2O_3 = \frac{\text{Katı içinde A.Ç.B2O3 (g)}}{\text{Cevherde Bulunan B2O3 (g)}} * 100 \qquad (4.24)$$

$$\text{Katı içinde suda çözünen \% } B_2O_3 = \frac{\text{Katı içinde S.Ç.B2O3 (g)}}{\text{Cevherde Bulunan B2O3 (g)}} * 100 \qquad (4.25)$$

Bu lerle hesaplanan %B_2O_3 analiz sonuçları Çizelge 4.36'da verilmiştir.

Çizelge 4.36 Katı bakiyede suda ve asitte çözünen % B_2O_3 değerleri

Deney No	B_2O_3(1)Suda	B_2O_3(1)Asit	B_2O_3(2)Suda	B_2O_3(2)Asit
1	8,6522	26,205	8,45	27,69
2	12,784	30,782	12,01	31,32
3	19,589	33,027	20,15	31,98
4	11,163	31,846	11,89	30,87
5	26,546	28,416	25,87	29,01
6	15,254	32,119	14,56	32,68
7	31,265	31,675	33,02	31,94
8	11,006	32,167	11,97	30,45
9	26,016	28,838	27,03	29,45

Çizelge 4.36'de bazı deneylerde suda ve asitte çözünen %B_2O_3 değerleri birbirine yakın olması B_2O_3 ün tamamına yakını çözeltiye geçebileceğini, deney süresi kısa olan deneylerde farkın daha çok olduğu durumlarda ise B_2O_3 bir kısmı çözeltiye geçmediği gözlenmiştir. Ayrıca katı bakiyedeki Ca^{+2} ve Mg^{+2} analizleri ise Çizelge 4.37'de verilmiştir.

Çizelge 4.37 Optimizasyon deneylerindeki katı bakiyedeki Ca^{+2} ve Mg^{+2} sonuçları

	Katı atığın suda çözünmesi		**Katı atığın asitte çözünmesi**	
Deney No	**Ca^{+2} ppm**	**Mg^{+2} ppm**	**Ca^{+2} ppm**	**Mg^{+2} ppm**
1	36,139	0,0672	125,63	1,616
2	35,750	0,0802	116,34	1,557
3	45,423	0,0741	116,71	1,536
4	37,198	0,0590	129,19	1,536
5	59,608	0,0845	100,25	1,572
6	37,996	0,0638	115,27	1,535
7	63,135	0,0788	91,001	1,487
8	33,447	0,0608	137,77	1,480
9	60,332	0,0900	106,48	1,558

Çizelge 4.37 incelendiğinde asitte ve sudaki Ca^{+2} ve Mg^{+2} miktarları arasında ciddi bir fark olduğu görülmektedir. Bu durum zayıf bir asit olan propiyonik asit tarafından çözünmeyen fakat HCI gibi kuvvetli asitler tarafından kolemanit cevheri içinde çözünebilen yan minerallerin olduğunu göstermektedir. Asitte çözünebilen bir kısım minerallerin deney şartlarında çözeltiye geçmediğini ve proses safsızlıklarının minimum düzeyde olduğunu göstermektedir.

4.6 Seri Deneyler

Kolemanitin propiyonik asit çözeltisinde çözünmesinden elde edilen optimum şartlarının endüstriyel proseste uygulanabilirliğini belirlemek ve elde edilen çözeltilerin tekrarlanabilirliğini incelemek için seri (döngü) deneyler yapılmıştır. Bu seri deney şartları çözündürme deneylerinden belirlenmiş optimum şartlardır.

Seri deneyler optimum şartlarda borik asit elde edildikten sonra elde edilen propiyonik asit, kristallenmeyen borik asit ve su içeren zayıf çözeltinin bir sonraki deneyde çözündürme aşamasında tekrar kullanıldığı deneylerdir. Seri deneyler 80 g kolemanit /250 mL çözelti oranı olacak şekilde gerçekleştirilip ve diğer tüm deneylerde de bu oran sabit tutulmuştur. Seri deneylerin yapıldığı şartlar Çizelge 4.39'da verilmiştir.

Çizelge 4.38 Seri deneylerin yapıldığı deney şartları

Parametreler	Propiyonik asit %	Sıcaklık, °C	Süre, dk	Tane boyutu, µm
Seviyeler	60	90	120	-90

Optimum şartlarda elde edilen borik asitin kristallenmesi sonucu kalan zayıf çözelti I. deneyde reaktöre alınıp, içerisine katı/sıvı oranı sabit olacak şekilde su ve propiyonik asit ilave edilip istenen sıcaklığa gelmesi sağlanmıştır. Daha sonra belirlenen miktarda -90 µm tane boyutunda cevher reaktöre beslenip 400 dev/dk karıştırma hızıyla 120 dk süreyle karıştırılmış ve deneme boyunca çözeltiden 100 mL/dk debi ile SO_2 gazı

geçirilmiştir. Bu süre sonunda sıcak çözeltinin soğumasıyla oluşabilen kristallenmeyi önlemek için çift cidarlı sıcak huni yardımıyla filtrasyon işlemine tabi tutulmuştur. Sıcak süzüntü tekrar reaktöre alınıp 30°C'ye kadar soğutularak borik asit kristallerini oluşumu sağlanmıştır. Oluşan borik asit kristalleri vakum filtrasyon düzeneğiyle süzülmüş, bir kısım kristaller orijinal haliyle kurutulmuş ve kalan kısmı ise 50 mL %3 (w/w) borik asit çözeltisiyle püskürtme yöntemiyle yıkandıktan sonra kurutulmuştur. Zayıf çözelti olarak adlandırılan geriye kalan çözelti bir sonraki deneyde çözme işleminde kullanılmıştır. Seri deneylerin her aşamasındaki çözeltilerin B_2O_3, Ca^{+2}, Mg^{+2} ve SO_4^{-2} analiz sonuçları Çizelge 4.39'de verilmiştir.

Çizelge 4.39 Seri deneylerdeki çözeltilerin analiz sonuçları

Deneyler	B_2O_3 g	Ca^{+2} ppm	Mg^{+2} ppm	SO_4^{-2} ppm
Deney 1-N1	24,052	4907,88	95,32	800
N2	6,238	4408,12	91,28	400
Deney 2-N1	29,814	5765,63	96,28	652
N2	10,409	4601,21	92,41	376
Deney 3-N1	27,091	7129,81	116,52	764
N2	6,997	2938,76	92,36	144
Deney 4-N1	27,711	6557,12	253,72	1050
N2	11,295	3399,18	109,24	500
Deney 5-N1	29,216	5760,22	106,96	780
N2	6,209	4513,45	109, 08	212
Deney 6-N1	27,417	8034,87	142,96	898
N2	5,947	4948,43	155,2	350

(N1: Kolemanit cevherinin çözündürülmesinden elde edilen çözelti N2: Kristallendirme sonrası kalan zayıf çözelti)

Reaksiyon çözeltisinden SO_2 geçirilmesiyle çözeltideki Ca^{+2} iyonları $CaSO_3.0.5H_2O$ şeklinde çökmekte ve sonuçta Ca^{+2} konsantrasyonu azalmaktadır. Döngü sayısı arttıkça ana çözelti ve zayıf çözeltide Mg^{+2} ve Ca^{+2} az miktarda bir artış görülmektedir. Borik

asit kristallerinde yıkama öncesi ve yıkama yapıldıktan sonra B_2O_3, Ca^{+2}, Mg^{+2} ve SO_4^{-2} analizleri yapılmış ve Çizelge 4.40'ta verilmiştir.

Çizelge 4.40 Seri deneylerden elde edilen borik asit kristal analiz sonuçları

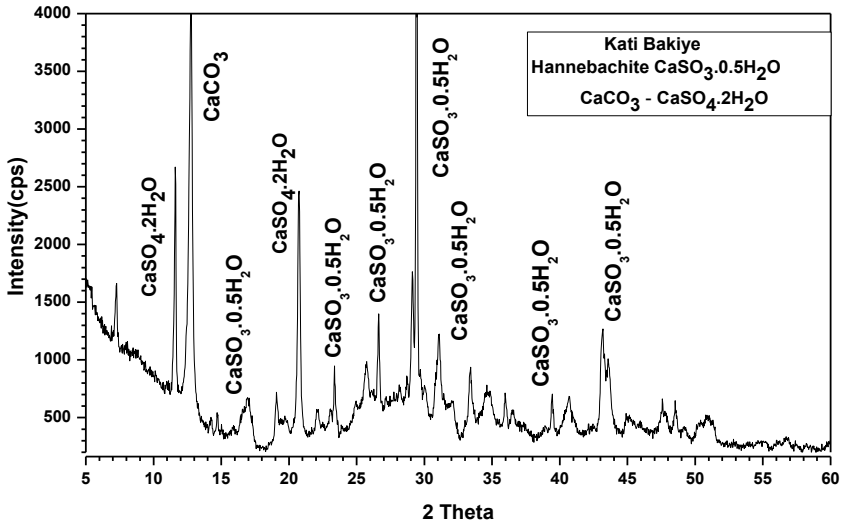
		Deney I	**Deney II**	**Deney III**	**Deney IV**	**Deney V**	**Deney VI**
Yıkama Öncesi	% B_2O_3	55,68	55,78	55,71	55,48	55,65	55,56
	Ca^{+2}(ppm)	127	117	166	156	106	138
	Mg^{+2}(ppm)	145	126	73	109	85	110
	SO_4^{-2}(ppm)	425	353	515	551	526	587
Yıkama Sonrası	% B_2O_3	55,98	56,12	56,23	55,91	56,09	55,85
	Ca^{+2} (ppm)	12,3	10,8	9,46	8,14	10,69	9,7
	Mg^{+2}(ppm)	6,74	13,7	12,98	13,85	13,4	15,6
	SO_4^{-2}(ppm)	109	113	128	102	106	89

Borik asitin yıkama etkisinin tüm safsızlıkları ciddi oranda azaltıldığı görülmektedir. Borik asit kristalleri Çizelge 4.41 verilen Eti Maden İşletmelerinde üretilen borik asit kristalleri safsızlık miktarıyla kıyaslandığında düşük sülfat içeren değerlere çok yakın olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.41 Eti Maden İşletmelerinin 2015 yılına ait kristal borik asit sülfat safsızlığı miktarları

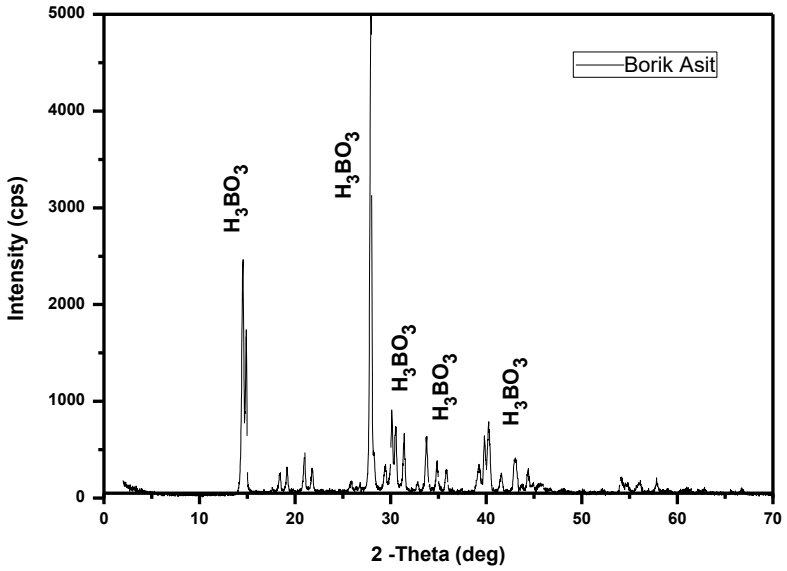
	Düşük Sülfat (0-133 ppm)	**Normal sülfat (130-500 ppm)**	**Yüksek sülfat (500 ppm üstü)**
Ca^{+2}	11,42	27,1	27,8
Mg^{+2}	14,40	25,8	126
SO_4^{-}	114	196	1000
Fe^{+3}	2	4	13

Seri deneylerin 3. nolu deneyinden alınan katı atık bakiyesinde XRD analizi yapılmış ve Şekil 4.29'da verilmiştir. Şekil 4.29 analiz sonucunda katı atığın $CaSO_3.0.5H_2O$ olduğu görülmektedir. Bu bileşiklerin tamamen çözünebildiğini, çözünmeden kalanın yapı ise kalsiyum sülfat (jips) ve kalsit ($CaCO_3$) olduğu tespit belirlenmiştir.



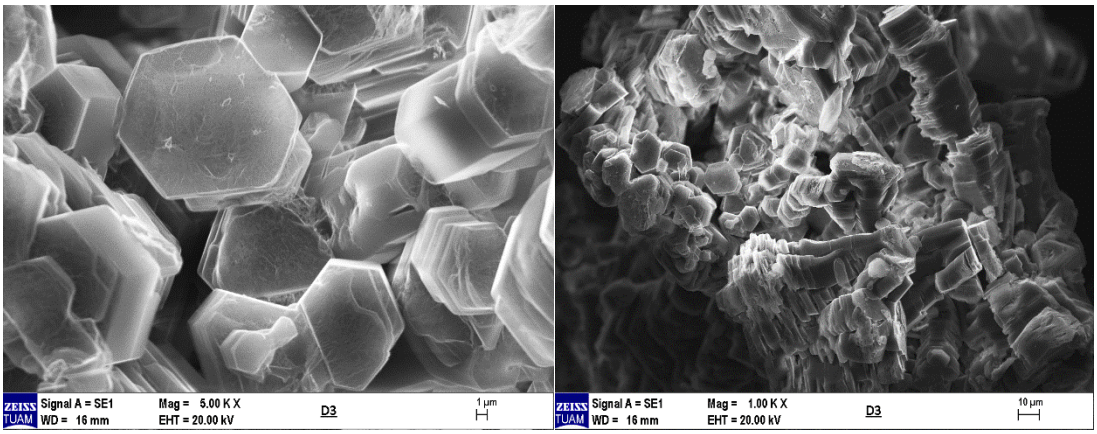
Şekil 4.29 Seri deneylerdeki katı bakiyenin XRD analizi

Seri deneyler sonucu üretilen borik asitin XRD analizi Şekil 4.30'da verilmiştir. Borik asitin XRD analizindeki karekteristlik pikleri literatür ile uyum içerisinde olduğu görülmüştür.



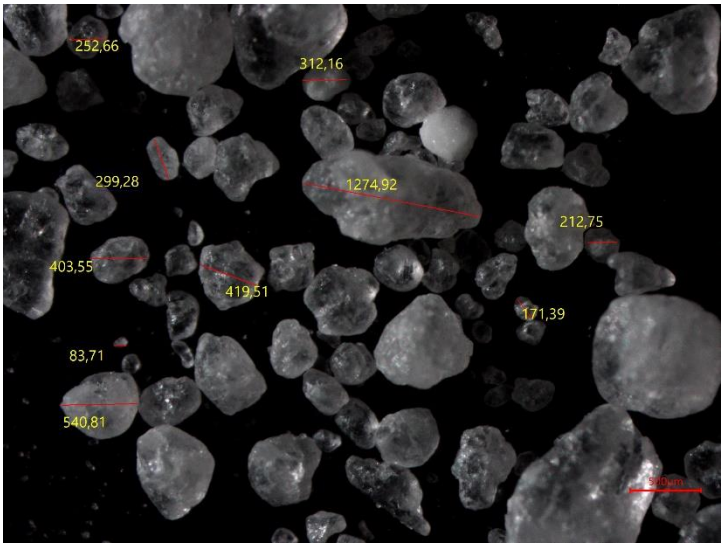
Şekil 4.30 Üretilen borik asitin XRD analizi

Elde edilen borik asit kristallerinin Şekil 4.31'deki SEM görüntüsünde 1 µm ve 10 µm boyutunda ölçüm görüntüsü alınmıştır. Farklı büyütme oranlarındaki elde edilen borik asitin SEM görüntülerinde görüldüğü gibi kristallerin homojen yapıda ve altıgen yaprakçıklar halinde üçgen düzlemsel şekildedir.



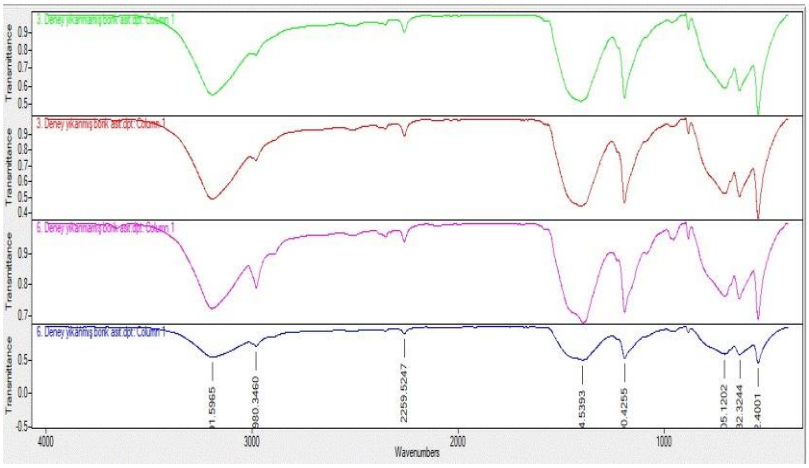
Şekil 4.31 Üretilen borik asitin farklı büyütme oranlarındaki SEM görüntüsü

Şekil 4.32 de üretilen borik asite ait stereo optik mikroskopa görüntü verilmektedir.



Şekil 4.32 Üretilen borik asite ait stereo mikroskop görüntüsü

Aynı deneye ait yıkanmış ve yıkanmamış haldeki seri deney sonucu üretilen borik asitlerin FT-IR analizi Şekil 4.33'te verilmektedir. FT-IR spektrum piklerininde literatürde yer alan sonuçlar ile karşılaştırıldığında oldukça benzer olduğu görüldü.



Şekil 4.33 Üretilen borik asitin FT-IR analizi

5. SONUÇLAR

Bu çalışma kolemanit cevherinin propiyonik asit çözeltilerinde B_2O_3 ve Ca^{+2} çözünme kinetiklerinin incelenmesi, $\%B_2O_3$ çözünmesinin maksimum ve safsızlık miktarının minimum olduğu optimum şartların belirlenmesi ve yüksek saflıkta borik asit üretilmesi olmak üzere 3 aşamada gerçekleştirilmiştir.

İlk olarak literatür ve ön denemeler doğrultusunda kinetik çalışma için gerekli olan parametreler ve bu parametrelere ait seviyeleri belirlenmiştir. Belirlenen parametre ve seviyeler; reaksiyon sıcaklığı, 283- 323 K; propiyonik asit konsantrasyonu, 4,05-8,1 M; tane boyutu, 100- 600 μm; katı/sıvı oranı, 0.02-0.08 g/L; ve karıştırma hızı, 300-500 dev/dk; aralıklarında seçilmiştir. B_2O_3 ve Ca^{+2} çözünme kinetikleri için her bir parametrenin ayrı ayrı çözünme kinetiği üzerine etkileri belirlenmiştir.

B_2O_3 çözünme hızının reaksiyon sıcaklığının artmasıyla arttığı, propiyonik asit konsantrasyonu, tane boyutu ve katı/sıvı oranının artmasıyla da azaldığı gözlemlenirken, karıştırma hızının çözünme kinetiği üzerine önemli bir etkisinin olmadığı görülmüştür. Karıştırma hızı etkisiz olmasından dolayı kinetik model denkleminde karıştırma hızı verileri kullanılmamıştır.

Benzer şekilde, Ca^{+2}'nin çözeltiye geçme hızının reaksiyon sıcaklığının artmasıyla arttığı, propiyonik asit konsantrasyonu, katı/sıvı oranı ve tane boyutu artmasıyla azaldığı görülürken, karıştırma hızının ise üzerine pek bir etkisi olmadığı gözlemlenmiştir. Karıştırma hızı etkili olmadığından kinetik model denkleminde karıştırma hızı verileri kullanılmamıştır. Kinetik çalışmadaki istatiksel hesaplamalar için, çoklu eşzamanlı regresyon temeline dayanan, Statistica 10.0 paket programı kullanılmıştır. Her bir parametre için elde edilen deneysel veriler Ca^{+2} çözünme kinetiği ve hız kontrol basamağının belirlenmesi amacıyla homojen ve heterojen reaksiyon modelleri kullanılarak açıklanmaya çalışılmıştır. Deneysel sonuçların değerlendirmeleri grafiksel ve istatistiksel olarak yapılmıştır.

Yapılan istatiksel analize göre çözünme prosesinin hız ifadesinin ‘sabit boyutlu küresel taneler için kül film difüzyon kontrollü küre modeline’ uyduğu görülmektedir. Bu model ile çözünme reaksiyona ait yarı ampirik bir matematiksel model Eşitlik 5.1’de verilmiştir. Bu model;

$$1\text{-}3(1\text{-}X_{B_2O_3})^{2/3}+2(1\text{-}X_{B_2O_3})= 8{,}06*10^{5}\ (KS)^{-1,104}.\ (C)^{-1,40}.\ (TB)^{-1,351}.\ e^{\frac{-37,54}{R*T}}*t \qquad (5.1)$$

Mevcut prosesin aktivasyon enerjisi (A.E.) 37,51 kj/mol ve Arrhenius sabiti ise (A) $8{,}06*10^{5}$ olarak hesaplanmıştır.

Benzer olarak yapılan istatiksel analize göre Ca^{+2} çözünme prosesinin hız ifadesinin “sabit boyutlu taneler için kül film difüzyon kontrollü küre modeline” uyduğu görülmektedir. Bu model ile çözünme reaksiyona ait yarı ampirik bir matematiksel model Eşitlik 5.2’de verilmiştir. Bu model;

$$1\text{-}3(1\text{-}X_{Ca^{+2}})^{2/3}+2(1\text{-}X_{Ca^{+2}}) = 4{,}16*10^{5}\ (KS)^{-1,573}.\ (C)^{-0,185}.\ (TB)^{-0,9033}.\ e^{\frac{-36,56}{R*T}}*t \qquad (5.2)$$

Mevcut prosesin aktivasyon enerjisi (A.E.) 36,56 kj/mol ve Arrhenius sabiti ise (A) $4{,}16*10^{5}$ olarak hesaplanmıştır.

Çalışmanın ikinci aşamasında propiyonik asit varlığında yüksek saflıkta borik asit üretiminin optimizasyon şartları “Topsis tabanlı Taguchi yöntemi” kullanılarak belirlenmiştir. Parametre ve seviyeler ön deneme ve çözünme kinetiği sonuçları ışığında reaksiyon sıcaklığı 80 - 90°C, propiyonik asit konsantrasyonu 40 - 60%, tane boyutu 90 – 150 µm ve reaksiyon süresi 30-120 dk olarak belirlenmiştir. Topsis tabanlı Taguchi metoduyla $\%B_2O_3$’ün maksimum ve Ca^{+2} ile Mg^{+2} iyon konsantrasyonlarının minimum olduğu deney şartları belirlendi. Bu Topsis tabanlı Taguchi yönteminin 1. ve 2. ağırlıklı normalize değerine göre A3 (%60), B3 (90°C), C3 (120 dk) ve D1 (-90 µm) olarak belirlenmiştir. Karıştırma hızı 400 dev/dk olarak sabit tutulmuştur.

İstatistiksel olarak çözünme ve safsızlık üzerine etkili parametreleri belirlemek amacıyla ANOVA tablosunda hem %95 hemde %99 güven aralığında çözeltiye geçen en yüksek $\%B_2O_3$ çözünmesi ve minimum safsızlık hali için reaksiyon süresi, asit konstrasyonu, tane boyutu ve sıcaklık etkin olan parametrelerdir. En etkin parametrenin reaksiyon süresi olduğu gözlemlenmiştir. Reaksiyon sıcaklıklarının ise seçilen üç sıcaklık değerleri birbirine çok yakın olduğundan çözeltiye geçen $\%B_2O_3$ ve safsızlık üzerine en az etkin olduğu gözlenmiştir.

Elde edilen bu optimum deney koşulları Çizelge 4.23 $L_9(3^4)$ ortogonal dizimdeki deney planında bu optimum koşullara karşılık gelen bir deney yer almadığından optimum şartlarda ve optimum şartlara yakın durumda doğrulama deneyleri yapılmıştır.

Son aşamada ise kolemanitin propiyonik asit çözeltisinde çözünmesinden elde edilen optimum şartların endüstriyel proseste uygulanabilirliğini belirlemek ve elde edilen çözeltilerin tekrarlanabilirliğini incelemek için seri (döngü) deneyler yapılmıştır.

Seri deneyler optimum şart durumundaki borik asit üretiminden sonra elde kalan propiyonik asit, kristallenmeyen borik asit ve su içeren zayıf çözeltinin bir sonraki deneyde çözündürme aşamasında tekrar kullanıldığı deneylerdir. Bu seri deney şartları çözündürme deneylerinden belirlenmiş optimum şartlardır.

Günümüzde endüstriyel olarak kolemanitten borik asit üretiminde sülfürik asit kullanılmaktadır. Kuvvetli bir asit olan sülfürik asit hem cevher içerisindeki safsızlığa sebep olan killi yapıları fazlaca çözüyor hem de asitten gelen SO_4^{-2} borik asite safsızlık olarak geçmektedir. Bu durumda hem ürün kalitesini azalmasına, hemde üründe safsızlığın artmasına sebebiyet vermektedir. Bu durumları minimum seviyeye getirmek için propiyonik asit kullanımı tercih edildi. Ayrıca sülfürik asit kullanımıyla yan ürün olarak oluşan ve çevre kirliliğine sebep olan borojips ($CaSO_4.\ 2H_2O$) yerine özellikle gıda sektöründe ticari öneme sahip olan kalsiyum propiyonat [$Ca(CH_3CH_2COO)_2$] oluşmaktadır. Böylece çevre kirliliğine sebep olan durumlar azaltılmış olmaktadır.

Üretilen borik asit kristallerinin SEM, FTIR ve XRD analizleri yapılarak borik asit (H_3BO_3) olduğu kanıtlanmıştır. Seri deneyler sonucu üretilen borik asitin XRD analizi Şekil 4.30'da verilmiştir. Borik asitin XRD analizindeki karekteristlik piklerin literatür ile uyum içerisinde olduğu görülmüştür. Borik asitin yıkama sonrası safsızlık ortalaması %99 olarak belirlenmiştir. Borik asitin yıkamasının üründeki tüm safsızlıkları ciddi oranda azalttığı görülmektedir. Ayrıca borik asitin Eti Maden İşletmeleri tarafından üretilen borik asit ile kıyaslandığında normal sülfat içerikli safsızlığa sahip olduğu Tablo 4.39'deki verilerden anlaşılmaktadır. Bu şekilde yüksek safsızlığa sahip borik asit üretimi için alternatif bir proses geliştirilmesi hedeflenmiştir. Elde edilen borik asit kristallerinin Şekil 4.31'daki SEM görüntüsünde 1 μm ve 10 μm boyutunda ölçüm görüntüsü alınmıştır. Farklı büyüklükteki elde edilen SEM görüntülerinde görüldüğü gibi borik asit kristalleri homojen görünümlü üçgen düzlemsel şekildedir. Şekil 4.33'de verilen borik asit FT-IR spektrum piklerin literatürde yer alan sonuçlar ile karşılaştırıldığında oldukça benzer olduğu görülmektedir.

KAYNAKLAR

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

Acarken, N. 2002. Bor ürün çeşitleri ve kullanım alanları. I. Uluslararası Bor Sempozyumu Bildiriler Kitabı, sayfa, 1-5, İstanbul.

Akgün, K. E. 2007. Karbondioksitle doyurulmuş sularda kalsine uleksitin çözünürlüğünün optimizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi, 93 sayfa, Erzurum.

Alkan, M., Kocakerim, M.M., and Çolak, S., 1985. Dissolution kinetics of colemanite in water saturated by CO_2. J. Chem TechnoL Biotechnoi, 35 A: 382-386.

Alkan, M., Çifçi C., Ayaz, F. and Doğan, F., 2000. Dissolution kinetics of ulexite in aqueous EDTA solutions. Canadian Metallurgical Quarterly, 39, 433-440.

Alkan, M. and Doğan, M. 2004. Dissolution kinetics of colemanite in oxalic acid solutions. Chemical Engineering and Processing, 43(7), 867–872.

Alkan, M., Doğan, M., and M., Namlı, 2004. Dissolution kinetics and mechanism of ulexite in oxalic acid solutions. Ind. Eng. Chem. Res., 43, 7, 1591.

Aslan, N. E. 2008. Kalsine kolemanitin amonyum karbonat çözeltilerindeki çözünürlüğü ve çözünme kinetiğinin incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, 77 sayfa, Malatya.

Aslan İ. 2018. Web Sitesi. https://www.muhendisbeyinler.net/geleceğin-maden-bor. Erişim Tarihi: 07.04.2020.

Ata, O. N., Çolak, S., Çopur, M. and Çelik, C., 2000. Determination of the optimum conditions for boric acid extraction with carbon dioxide gas in aqueousmedia from colemanite. Ind. Eng. Chem. Res., 39, 488-493.

Ayan, E. 2019. Propiyonik asitin iyonik sıvılarla reaktif ekstraksiyonu ve deneysel tasarımı. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, 79 sayfa, İstanbul.

Aydın, D. Y. Gürü., M. Ayar., B. & Çakanyıldırım, Ç., 2016. Bor bileşiklerinin alev geciktirici ve yüksek sıcaklığa dayanıklı pigment olarak uygulanabilirliği. Bor Dergisi, 1(1), 33-39.

Balkan A., Sayın I., Kalafatoğlu E., Kayası N., Karakale B., & Tolun R., 1979.Tinkal Konsantresinden Sodyum Nitrat ve Borik Asit Üretimi Prosesi, Tübitak Ön Raporu.

Baloğlu, F. K. 2017. Biophysical characterization and diagnosis of obesity from adipose tissue by Fourier transform infrared spectroscopy and imaging. Doktora Tezi, Ortadoğu Teknik Üniversitesi, 181 sayfa, Ankara.

Batar, T., Köksal, S. & Yersel, G., 2009. Atık bor, atık kâğıt ve perlit katkılı sıva malzemesinin üretimi ve karakterizasyonu, Ekoloji Dergisi, 45-59.

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

Beşiktaş, R. 2006. Borik asit üretiminde sülfat miktarının azaltılması. Yüksek Lisans Tezi, Dumlupınar Üniversitesi, 65 sayfa, Kütahya.

Bilal, C. 2003. Kolemanitin sülfürik asit ile reaksiyon kinetiğinin incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, 63 sayfa, İstanbul.

Boren, 2020. Web Sitesi. https://www.boren.gov.tr/Sayfa/rezervler/26. Erişim Tarihi: 07.04.2020.

Bulutçu, A.N., Civelekoğlu, H., & Tolun, R., 1987. İnorganik Teknolojiler 1, İ.T.Ü. Maden Fakültesi Ofset Atölyesi, İstanbul.

Bulutçu A. N., Gürbüz H., Özcan Ö., Yavaşoğlu N., Gür G., & Sayan P. 1997 Borik Asit Tesisi Araştırma ve Danışmanlık Hizmetleri, Proje Raporu, İstanbul Teknik Üniversitesi, -Kimya Metalurji Fakültesi. İstanbul.

Bulutçu, A. N. 2002. Rafine Bor Ürünlerinin Üretimindeki Teknolojik Sorunlar, Balıkesir Bor Sempozyumu, sayfa 1-10, Balıkesir.

Bulutçu, A.N., Ertekin, C.O. & Kuskay Celikoyan, M.B., 2008. Impurity Control in the Production of Boric Acid from Colemanite in the Presence of Propionic Acid. Chemical Engineering and Processing, 10.1016/j.cep.2011.02.013.

Bulutcu A. N. 2012. Proses Tasarımında Katı-Sıvı Faz Dengeleri, İstanbul Teknik Üniversitesi, Kimya mühendisliği bölümü. Ders notları, İstanbul.

Canıyılmaz, E. 2001. Kalite Geliştirmede Taguchi Metodu ve Bir Uygulama. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, 107 sayfa, Ankara.

Ceyhan A. 2000. Kolemanit cevherinden borik asit üretiminde magnezyum ve silisyumun etkileri, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, 56 sayfa, İstanbul.

Ceyhun, I., Kocakerim, M.M., Saraç, H. & Çolak, S., 1999. Dissolution kinetics of colemanite in chlorine satured water. Theoretical Foundations of Chemical Engineering, 33 (3), 281-285.

Civelekoğlu, H., Tolun, R. & Bulutçu, N., 1987, İnorganik teknolojiler 1. İstanbul Teknik Üniversitesi Maden Fakültesi, 307 sayfa. İstanbul.

Çalban, T. 2002. "Oksitli Bakır Cevherleri Kullanılarak Elde Edilen Liç Çözeltilerinden Bakır Tozu Üretimi". Doktora Tezi. Atatürk Üniversitesi, 192 sayfa, Erzurum.

Çalımlı M. H. 2015. Üleksitin borik asit çözeltisinde çözünme kinetiği kalsinasyonu ve optimizasyonu. Doktora Tezi, Yüzüncü Yıl Üniversitesi, 100 sayfa, Van.

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

Çelik, H. 2007. Üleksit cevherinin perklorik asit çözeltilerindeki çözünürleştirme kinetiği, kalsinasyonu ve optimizasyonu. Yüksek Lisans Tezi. Yüzüncü Yıl Üniversitesi, 84 sayfa, Van.

Çelikoyan, B. K. 2008. Kolemanitten propiyonik asit varlığında borik asit üretim prosesinden geliştirilmesi. Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, 170 sayfa, İstanbul.

Çelikoyan B. K. ve Bulutcu A.N. 2010. Kolemanitten Yeni Bir Yöntemle Borik Asit Üretim Prosesinin Geliştirilmesi, İTÜ Dergisi, s. 9-15. İstanbul.

Çolak, S., Wragg, A.A., Davies, T.W. & Ekmekyapar, A., 1993. Effect of tempareture and CO_2 partial pressure on tha dissolution of colemanite CO_2 satured water. The 13^{th} Mining Congress of Turkey.

Dağ. M. 2019. Kükürtdioksit gazı kullanılarak kolemanitten borik asit üretiminin optimizasyonu ve kinetiği. Doktora Tezi, Çankırı Karatekin Üniversitesi, 111 sayfa, Çankırı.

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

Demirkıran, N. 2009. Dissolution kinetics of ulexite in ammonium nitrate solutions. Hydrometallurgy, Volume 95, Issues 3–4, February 2009, Pages 198-202.

Demirkıran. N., Bayrakçı. N., & Asin. C., 2013. Dissolution of thermally dehydrated ulexite in ammonium acetate solutions. Transactions of Nonferrous Metals Society of China. Volume 23, Issue 6, June 2013, Pages 1797-1803

DPT. 2007. IX. Kimya Sanayi Özel İhtisas Komisyonu, Bor soda külü krom kimyasalları çalışma grubu raporu cilt II., 89 sayfa, Ankara.

DKP. 2008. Kimya Sanayii Özel İhtisas Komisyonu Bor, Soda Külü, Krom Kimyasalları Çalışma Gurubu Raporu Cilt., 133 sayfa, Ankara.

DPT. 2008. Dokuzuncu Beş yıllık kalkınma planı, kimya sanayi özel ihtisas komisyonu raporu, Bor soda külü krom kimyasalları çalışma grubu raporu, 138 sayfa, Ankara.

Doğan, H. and Yartaşı, A. 2009. Kinetic investigation of reaction between ulexite ore and phosphoric acid. Hydrometallurgy Volume, 96, Issue 4, Pages 294-299.

Doğan, T. H. 2009. Fosfat asidi çözeltilerinde üleksit cevherinin çözünme kinetiği ve optimizasyonu. Doktora Tezi. Atatürk Üniversitesi, 130 sayfa, Erzurum.

Durak, H. 2012. Tinkalin yüksek sıcaklıklarda fosforik asit çözeltilerinde çözünme kinetiğinin incelenmesi ve optimum şartların belirlenmesi. Doktora Tezi. İnönü Üniversitesi, 166 sayfa, Malatya.

Dişli, F. 2010. Üleksitin yüksek sıcaklıklarda karbonidioksit ile doyurulmuş sulu ve borakslı çözeltilerde çözünürlük kinetiğinin ve optimizasyonunun incelenmesi. Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi, 126 sayfa, Erzurum.

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

Ekmekyapar, A., Demirkıran, N. & Künkül, A., 2008. Dissolution kinetics of ulexite in acetic acid solutions. Chemical Engineering Research and Design, 86, 1011-1016.

Elçiçek, H. 2012.ertekin Sulu ortamda karbondioksit basıncı altında üleksit cevherinin çözünme kinetiği ve optimizasyonu, Yüksek Lisan Tezi, Atatürk Üniversitesi, 79 sayfa, Erzurum.

Er, E. 2013. Grafen oksidin sülfürik ve fosforik asit varlığında indirgenmesi ve elektro analitik uygulamalarının araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, 87 sayfa, Ankara

Erkan, N. 2002. Boraks dekahidrat kristalizasyonu üzerine safsızlıkların etkisi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, 75 sayfa, İstanbul.

Erkan, Z. E., Akar, A. & Savaş, M., 2003, Emet Bor işletme Müdürlüğü Hisarcık Baraj atıklarının değerlendire bilirliğinin araştırılması, Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, s.161-174. Balıkesir.

Eti Maden, 2013. Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü. 2012 Bor Sektörü Raporu, 17 s., Ankara.

Eti Maden, 2016. Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü. 2016 Bor Faaliyet Raporu, 43 s., Ankara.

Eti Maden, 2018. Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü. 2017 Bor Sektörü Raporu, 34 s., Ankara.

Ertekin, Ö. 2005. Kolemanitten propionik asitle borik asit üretimi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, 121 sayfa, İstanbul.

Eyyüboğlu, S. 2013. Kolemanit konsantratör atıklarının çimento üretiminde değerlendirilmesi. Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi, 100 sayfa, Balıkesir.

Fros, L, R; Scholz, R; Ruan X; & Lima, R, M, F; 2015. Thermal analysis and infrared emission spectroscopy of the borate mineral colemanite ($CaB_3O_4(OH)_3H_2O$). J Therm Anal Calorim, 124:131–135.

Genel, Y., İnce. F. & Durak., H. 2016. Dissolution of ulexite in hydrochloric acid solutions. Turkısh Journal Of Scıence Volume, I, Issue I, 1-12.

Guliyev, R., Kuşlu, S., Çalban, T. & Çolak, S., 2012. Leaching kinetics of colemanite in ammonium hydrogen sulphate solutions. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 18 (38), 1202-1207.

Göncü, N., 1982. Dünya ve Türkiye'de Metal ve Mineral Kaynaklarının Potansiyeli, Ticareti, Beklenen Gelişmeler. Bor Mineralleri. M.T.A. Enst. Yayınları, 187 sayfa, Ankara.

Gür A. 2007. Dissolution mechanism of colemanite in sulphuric acid solutions. Korean Journal of Chemical Engineering, 24(4), 588-591.

Gür, A. and Alkan, M.E. 2008. Leaching kinetics of colemanite in perchloric acid solutions. Journal of Chemical Engineering, 41(5), 354-360.

Handırı. İ. 2010. Kolemanitten amonyum tuzları, inorganik ve organik asitler kullanılarak borik asit üretimi, Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, 283 sayfa, Isparta.

Helvacı, C. 2004. Türkiye Borat Yatakları: Jeolojik Konumu, Ekonomik Önemi ve Bor Politikası, 5. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu. TMMOB Maden Mühendisleri Odası, s.11-27, İzmir.

Helvacı, C. 2015. Bor yataklarını içeren neojen havzaların jeolojik özellikleri: yatakların genel değerlendirmesi ve gelecek öngörüsü, MTA Dergisi 151, s.273-288, Ankara.

İnal. V. 2009. Kolemanitin nitrik asit çözeltilerinde çözünme kinetiği, Yüksek Lisans Tezi, Yüzüncü Yıl Üniversitesi, 55 sayfa, Van.

İpeksever, S. 2018. Üleksitin Yüksek Basınçlı Karbonidioksit ile Reaksiyonundan Borik Asit Üretimi, Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, 100 sayfa, Isparta.

Jackson, E. 1986. Hydrometallurgical Extraction and Reclamation; Ellis Horwood Ltd.: Chichester, U.K., p46.

Kalafatoğlu, I. E., Örs N., Konukman A.E. & Özdemir S.S., 2000. Increase of Product Purity in Boric Acid Production by Ion exchanger, in: Boz I., et al. (Eds.), Proceedings of IV National Chemical Engineering Conference, s.1-10, Istanbul, Turkey.

Kavcı, E. 2013. Üleksitin bisülfat çözeltilerinde çözündürülmesinin kinetiği, optimizasyonu ve elde edilen çözeltilerden borik asit üretimi, Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi, 129 sayfa, Erzurum.

Kavcı. E., Çalban. T., Çolak. S. & Kuşlu. S., 2014. Leaching kinetics of ulexite in sodium hydrogen sulphate solutions. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, Volume 20, Issue 5, 25 September 2014, Pages 2625-2631.

Kandilcik, M. 2013. Tinkal mineralinin amonyum sülfat çözeltilerindeki çözünme kinetiği, Yüksek Lisan Tezi, Yüzüncü Yıl Üniversitesi, 118 sayfa, Van.

Karagölge, Z., Alkan, M., & Kocakerim, M. M., 1992. Leaching kinetics of colemanite by aqueous EDTA solutions. Metall. Trans. B, 23B, 409.

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

Karagöz, Ö. 2018. Kolemanitin potasyum dihidrojen fosfat çözeltilerinde çözünme kinetiği, optimizasyonu ve potasyum pentaborat eldesi. Doktora Tezi. Atatürk Üniversitesi, 126 sayfa, Erzurum.

Karagöz. Ö., Çopur M. & Kocakerim. M., 2018. Kinetic analysis of retention of SO_2 using waste ulexite ore in an aqueous medium. Journal of Hazardous Materials Volume 353, 214-226.

Karakaş. İ. H. 2012. Kükürt dioksitin sulu çözeltileriyle üleksitten borik asit ve sodyum sülfit üretiminin incelenmesi, Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi, 209 sayfa, Erzurum.

Kılıç. A. M. 2004. Bor Madeninin Türkiye Açısından Önemi ve Gelecekteki Yeri. II. Uluslararası Bor Sempozyumu, s.31-41, Eskişehir, Türkiye.

Kılıç, A., M. Kılıç, Ö., İlkin, A., & Çelik, G., 2009. Türkiye Bor Madencilik IV. Uluslararası Bor Sempozyumu, Eskişehir-Türkiye.

Kırk-Othmer, 1980. Encyclopedia of Chemical Technology. Vol. 3, 880 s

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

Kocakerim, M. M., and Alkan, M., 1988. Dissolution kinetic of colemanite in SO_2 satured water. Hydrometallurgy,19,215-22.

Kocakerim, M.M., Çolak S., Davies, T.W., & Alkan, M., 1993. Dissolution kinetics of ulexide in CO2- saturated water. Canadian Metallurgical Quarterly, 32(4),393-396.

Korucu, H. 2010. Kükürt dioksit ile doyurulmuş sularda kolemanitin çözünürlüğünün optimizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi, 119 sayfa, Erzurum.

Korucu, H. 2019. Karbon Kaynaklı Malzeme Katkılı Beton Harcının Fiziksel ve Kimyasal Özelliklerinin Araştırılması: Bir Deneysel Tasarım Tabanlı Çok Yanıtlı Optimizasyon Uygulaması. Doktora Tezi, Çankırı Karatekin Üniversitesi, 221sayfa, Çankırı.

Kum, C., Alkan, M. & Kocakerim, M.M., 1994. Dissolution kinetics of calcined colemanite in ammonium chloride solution. Hydrometallurgy, 36, 359-268.

Kunt, K. 2016. Borik asit üretim atığı olan borjipsin yapı sanayinde değerlendirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, 112 sayfa, İstanbul.

Kurtbaş, A., Kocakerim, M., Küçük, Ö. & Yartaşı, A., 2006. Dissolution of Colemanite in Aqueous Solutions Saturated with Both Sulfur Dioxide (SO_2) Gas and Boric Acid. Ind. Eng. Chem. Res., 20064561857-1862.

Kuşkay Çelikoyan, B**.,** 2008. Kolemanitten Propionik Asit Varlığında Borik Asit Üretim Prosesinin Geliştirilmesi, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, 170 sayfa, İstanbul.

Kuşkay, B. And Bulutcu, A.N. 2011. Design parameters of boric acid production process from colemanite ore in the presence of propionic acid. Chemical Engineering and Processing, 50, 377–383.

Kuşlu. S., Dişli. F. And Çolak. S., 2010. Leaching kinetics of ulexite in borax pentahydrate solutions saturated with carbon dioxide. Journal of Industrial and Engineering Chemistry Volume, 16 Issue 5, Pages 673-678.

Küçük.O., Kocakerim M.M., Yartasi A. & Copur M., 2002. Dissolution of kestelek's colemanite containing clay minerals in water saturated with sulfur dioxide. Ind Eng Chem Res., 41:2853e7.

Küçük, Ö. 2003. Üleksitten Monosodyum Pentaborat Üretimi. Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi,199 sayfa, Erzurum.

Küçük, Ö., 2006. Application of Taguchi method in the optimization of dissolution of ulexite in NH4Cl solutions. Korean J. Chem. Eng., 23(1), 21-27.

Künkül, A., Yapıcı, S., Kocakerim, M. M., & Copur, M., 1997. Dissolution kinetics of ulexite in ammonia solution saturated with CO_2. Hydrometallurgy, 44, 135-145.

Künkül, A., Demirkıran, N., & Baysar, A., 2003**.** Dissolution kinetics of ulexite in ammonium sulfate solutions. Ind. Eng. Chem. Res., 42, 982-986.

Künkül, A., Aslan, N. E., Ekmekyapar, A. & Demirkıran, N., 2012. Boric acid extraction from calcined colemanite with ammonium carbonate solutions. Industrial Engineering Chemistry Research, 51 (9), 3612-3618.

Levenspiel, O. 1962. Chemical Reaction Engineering, John Wiley and Sons, 338-351, Toronto, Newyork.

Levenspiel, O. 1999. Chemical Reaction Engineering, John Willey and Sons, 566-586. Toronto, New York

Lunani, M., Nair, V.N., Wasserman, G.S., 1997. Graphical metods for robust design with dynamic characteristics. Journal of Quality Technology, Vol.29, 327- 338.

Mergen. A. And Demirhan. H., 2009. Dissolution kinetics of probertite in boric acid solution. International Journal of Mineral Processing Volume 90, Issues 1–4, 16 February 2009, Pages 16-20.

Montgomery, D.C 2005. Design and Analysis of Experiments, 6thed., John Wiley&Sons.

Moral, Ç. 2010. Kolemanitten kalsiyum fosfat çimentosu eldesi. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, 103 sayfa, İstanbul.

Mumcu, H. 2010. Kolemanitin sodyumbisülfat çözeltilerinde çözünme kinetiğinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi, 76 sayfa, Erzurum.

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.

Okur, H., Tekin, T., Ozer, A.K. & Bayramoglu, M., 2002. Effect of ultrasound on the dissolution of colemanite in H_2SO_4. Hydrometallurgy, 67, 79.

Oruç, F., E. Sabah., & Z. E. Erkan., 2004. Türkiye'de Bor Atıklarını Sektörel Bazda Değerlendirme Stratejileri. II Uluslararası Bor Sempozyumu, sayfa 385-392, Eskişehir, Türkiye.

Özkurt, Ö. 1999. Deney tasarımları ve istatistiksel veri analizi. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, 78 sayfa, İstanbul.

Önal, G. 2003. Bor Madeninin Ulusal Ekonomiye Daha Fazla Katkısı İçin Öneriler, Stratejik Araştırmalar Dergisi, Vol.2, 57-64.

Özekmekçi, U. 2015. Kolemanitten borik asit üretim prosesinin optimizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Bursa Teknik Üniversitesi, 86 sayfa, Bursa.

Özmetin, C., Kocakerim, M.M., Yapıcı, S. & Yartaşı, A., 1996. A semiempirical kinetic model for dissolution of colemanite in aqueous CH_3COOH solutions. Ind. Eng. Chem. Res., 35, 2355.

Özdemir, M., Kıpçak, G,. & Öztürk, N., 2003. Bor endüstrisi katı atıklarından boraksın katı-sıvı özütleme ile geri kazanılması, Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, Sayfa, 11-23.

Saçak, M. 2004. Kimyasal Kinetik, 3. Baskı. Gazi Kitabevi, 353 sayfa, Konya.

Sarı, M. 2008. Değişik minerallerin borik asit çözeltilerinde çözünme kinetiği. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, 64 sayfa, İstanbul.

Selimoğlu, V. 2016. Atmosferik basınçta ve basınç altında üleksitten saf karbondioksit ve baca gazı ile sodyum pentaborat elde edilmesinin optimizasyonu. Doktora Tezi**,** Çankırı Karatekin Üniversitesi, 141 sayfa, Çankırı.

Smith, R.A. and McBroom, R.B., 1992. Boron Oxides, Boric Acid and Borates in Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Fourth Edition, Volume 4, John Wiley & Sons, Inc., New York.

Şimsek, B. 2014. Hazır betonun optimal karışım oranlarının belirlenmesi için birçok yanıtlı modelleme ve eniyileme uygulaması: topsıs tabanlı taguchi yaklaşımı ile cevap yüzey yöntemi. Doktora Tezi. Ankara Üniversitesi, 221 sayfa, Ankara.

Şimşek, H. 2018. Diamonyum hidrojen fosfat çözeltisinde borojipsin çözünme kinetiği, optimizasyonu ve komplex gübre üretimi. Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi, 138 sayfa, Erzurum.

Şimşek. H., Guliyev. R., & Beşe. A., 2018. Dissolution kinetics of borogypsum in di-ammonium hydrogen phosphate solutions. International Journal of Hydrogen Energy Volume 43, Issue 44, 1 November, Pages 20262-20270.

Taylan, N., Gürbüz, H., Cenk, B., Bulutcu, N.,2004. Sulu ortamda kolemanitin sülfürik asit ile reaksiyon kinetiğinin incelenmesi, İTÜ Kimya Metalurji Fakültesi, Fen bilimleri enstitüsü. 64 sayfa, İstanbul.

Taylan, D. 2005. Taguchi deney tasarımı uygulaması, Yüksek Lisans Tezi. Süleyman Demirel Üniversitesi. 73 sayfa, Isparta**.**

Taylor, D. S. 1953. Production and Seperation of Anhydrous Alkali Metal Sulfate and Boric Acid, 2,637,626. USA.

Tekin, G., Onganer, Y. & Alkan, M., 1998. Dissolution kinetics of ulexite in ammonium chloride solution. Canadian Metallurgical Quarterly, 37, 91-97.

Tekin. Ç, E. 2010. Kolemanitin mikrodalga ısıtma etkisinde, kuvvetli asidik karakterli iyon değiştiricili ortamda su ve borik asit çözeltilerinde çözünürlüğünün incelenmesi, Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi, 119 sayfa, Erzurum.

Temur, H., Yartaşı, A., Çopur, M., & Kocakerim, M. M., 2000. The kinetics of dissolution of colemanite in H_3PO_4 solutions. Industrial and Engineering Chemistry Research, 39 (11), 4114-4119).

Tok S. 2018. Emet kolemanit zenginleştirme tesisi düşük tenörlü konsantresinin bor içeriğinin yükseltilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Afyon Kocatepe Üniversitesi, 97 sayfa, Afyon.

Tolun, R., 1981, Anorganik bor bileşikleri ve üretim teknolojisi, Tübitak Kimya Araştırma Bölümü, 65 sayfa, Kocaeli.

Tolun, R., Emir, B. D., Kalafatoğlu, E., Kocakuşak, S. and Örs, N., Production of Sodium Hydroxide and Boric Acid by Electrolysis of Sodium Borate Solutions, 4,444,6333. 1985.

Tunç, M., Yapıcı, S., Kocakerim, M.M. & Yartaşı, A., 2001. The dissolution kinetics of ulexite in sulphuric acid solutions. Chem. Biochem. Eng. Q., 15 (4), 175-180.

Tunç, M., Kocakerim, M.M., Küçük, Ö. & Aluz, M., 2007. Dissolution of colemanite in $(NH_4)_2SO_4$ solutions. Korean J. Chem. Eng., 24 (1), 55-59.7.

Uğur. M. 2015. Tinkalden boraks pentahidrat üretimi, Yüksek Lisans Tezi, Çankırı Karatekin Üniversitesi, 150 sayfa, Çankırı.

Ullmann, 1992. Encylopedia of İndustrial Chemistry, 5th Ed, Vol.A4, pp. 268-273, Y. Stephenj Yomamoto, Weinheim.

Ulmann's, 2003. Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6th Edition, Weinheim, Wiley-VCH.

Uygan D. Çetin Ö. 2004. Borun tarımsal ve Çevresel Etkileri; Seydişehir Su Toplama Havzası. II. Uluslararası Bor Sempozyumu, sayfa 527-540, Eskişehir, Türkiye.

Yartaşı, A., Özmetin, C., Kockerim, M.M., & Demirhan, M.H., 1998. Kinetics and mechanism of leaching colemanite in boric acid solutions. Chimica Acta Turcica, 26,7-13.

Yavaşoğlu- Taylan, N., Gürbüz, H., Özcan, Ö., Sayan, P., Gür, G. ve Bulutçu, A., N., 1998, Kalsiyum sülfatın borik asit çözeltilerinde çözünürlüğü ve çözünürlük üzerinde $MgSO_4$ ile H_2SO_4' in etkisi, III. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi Bildiriler Kitabı, sayfa 1084-1089. Edirne, Türkiye.

Yenialaca, Ç. 2009. Bor ve kullanım alanları, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, 100 sayfa, Ankara.

Yeşilyurt, M., 2003. Determination of the optimum conditions for the boric acid extraction from colemanite ore in HNO_3 Solutions. Chemical Engineering and Processing. 43, 1189-1194.

Yeşilyurt, M., Çolak, S., Çalban, T. & Genel, Y., 2005. Determination of the Optimum Conditions for the Dissolution of Colemanite in H_3PO_4 Solutions, Ind. Eng. Chem. Re. 44, 3761-3765.

Yıldırım, S. 2011. Ürün tasarımı geliştirilmesi: Taguchi tasarımı. Yüksek Lisans Tezi, Başkent Üniversitesi. 78 sayfa., Ankara.

Yıldız, A. 2010. Kolemanitin formik asit çözeltilerinde çözünme kinetiği**,** Yüksek Lisans Tezi, Yüzüncü Yıl Üniversitesi, 78 sayfa, Van.

Yıldız, Ö. 2004. The effect of heat treatment on colemanite processing: a ceramics application. Powder Technology 142 (1), 7-12.

Yılmaz, A. E. 2009. Endüstriyel atık sulardan elektrokoagülasyon yöntemi ile bor giderimi. Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi, 183 sayfa, Erzurum.

Yorulmaz. A, 2014. Tinkal cevherinden nitrik asit kullanarak borik asit üretim prosesinin geliştirilmesi. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, 107 sayfa, İstanbul.

Zdanovskii, A.B. and Imamutdinova, V.M., 1963. Rate of solution of natural borates in HCl solutions. Zhumal Prikladnoi Khimii, 36(8): 1675-80.

EKLER

EK-1 F Dağılım Tablosu a=0.01

EK-2 F Dağılım Tablosu a=0.05

EK-1 F Dağılım Tablosu a=0.01

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P
1	0,01								v1							
2	v2	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
3	1	4052,181	4999,500	5403,352	5624,583	5763,650	5858,986	5928,356	5981,070	6022,473	6055,847	6083,317	6106,321	6125,865	6142,674	6157,285
4	2	98,503	99,000	99,166	99,249	99,299	99,333	99,356	99,374	99,388	99,399	99,408	99,416	99,422	99,428	99,433
5	3	34,116	30,817	29,457	28,710	28,237	27,911	27,672	27,489	27,345	27,229	27,133	27,052	26,983	26,924	26,872
6	4	21,198	18,000	16,694	15,977	15,522	15,207	14,976	14,799	14,659	14,546	14,452	14,374	14,307	14,249	14,198
7	5	16,258	13,274	12,060	11,392	10,967	10,672	10,456	10,289	10,158	10,051	9,963	9,888	9,825	9,770	9,722
8	6	13,745	10,925	9,780	9,148	8,746	8,466	8,260	8,102	7,976	7,874	7,790	7,718	7,657	7,605	7,559
9	7	12,246	9,547	8,451	7,847	7,460	7,191	6,993	6,840	6,719	6,620	6,538	6,469	6,410	6,359	6,314
10	8	11,259	8,649	7,591	7,006	6,632	6,371	6,178	6,029	5,911	5,814	5,734	5,667	5,609	5,559	5,515
11	9	10,561	8,022	6,992	6,422	6,057	5,802	5,613	5,467	5,351	5,257	5,178	5,111	5,055	5,005	4,962
12	10	10,044	7,559	6,552	5,994	5,636	5,386	5,200	5,057	4,942	4,849	4,772	4,706	4,650	4,601	4,558
13	11	9,646	7,206	6,217	5,668	5,316	5,069	4,886	4,744	4,632	4,539	4,462	4,397	4,342	4,293	4,251
14	12	9,330	6,927	5,953	5,412	5,064	4,821	4,640	4,499	4,388	4,296	4,220	4,155	4,100	4,052	4,010
15	13	9,074	6,701	5,739	5,205	4,862	4,620	4,441	4,302	4,191	4,100	4,025	3,960	3,905	3,857	3,815
16	14	8,862	6,515	5,564	5,035	4,695	4,456	4,278	4,140	4,030	3,939	3,864	3,800	3,745	3,698	3,656
17	15	8,683	6,359	5,417	4,893	4,556	4,318	4,142	4,004	3,895	3,805	3,730	3,666	3,612	3,564	3,522
18	16	8,531	6,226	5,292	4,773	4,437	4,202	4,026	3,890	3,780	3,691	3,616	3,553	3,498	3,451	3,409
19	17	8,400	6,112	5,185	4,669	4,336	4,102	3,927	3,791	3,682	3,593	3,519	3,455	3,401	3,353	3,312
20	18	8,285	6,013	5,092	4,579	4,248	4,015	3,841	3,705	3,597	3,508	3,434	3,371	3,316	3,269	3,227
21	19	8,185	5,926	5,010	4,500	4,171	3,939	3,765	3,631	3,523	3,434	3,360	3,297	3,242	3,195	3,153
22	20	8,096	5,849	4,938	4,431	4,103	3,871	3,699	3,564	3,457	3,368	3,294	3,231	3,177	3,130	3,088
23	21	8,017	5,780	4,874	4,369	4,042	3,812	3,640	3,506	3,398	3,310	3,236	3,173	3,119	3,072	3,030
24	22	7,945	5,719	4,817	4,313	3,988	3,758	3,587	3,453	3,346	3,258	3,184	3,121	3,067	3,019	2,978
25	23	7,881	5,664	4,765	4,264	3,939	3,710	3,539	3,406	3,299	3,211	3,137	3,074	3,020	2,973	2,931
26	24	7,823	5,614	4,718	4,218	3,895	3,667	3,496	3,363	3,256	3,168	3,094	3,032	2,977	2,930	2,889
27	25	7,770	5,568	4,675	4,177	3,855	3,627	3,457	3,324	3,217	3,129	3,056	2,993	2,939	2,892	2,850
28	26	7,721	5,526	4,637	4,140	3,818	3,591	3,421	3,288	3,182	3,094	3,021	2,958	2,904	2,857	2,815
29	27	7,677	5,488	4,601	4,106	3,785	3,558	3,388	3,256	3,149	3,062	2,988	2,926	2,871	2,824	2,783
30	28	7,636	5,453	4,568	4,074	3,754	3,528	3,358	3,226	3,120	3,032	2,959	2,896	2,842	2,795	2,753
31	29	7,598	5,420	4,538	4,045	3,725	3,499	3,330	3,198	3,092	3,005	2,931	2,868	2,814	2,767	2,726
32	30	7,562	5,390	4,510	4,018	3,699	3,473	3,304	3,173	3,067	2,979	2,906	2,843	2,789	2,742	2,700
33																

EK-2 F Dağılım Tablosu a=0.05

F DAĞILIMI TABLOSU (α=0.05)

Sd	1	2	3	4	5	6	8	12	24	60	∞
1	161	200	216	225	230	234	239	244	249	252	254
2	18.51	19.00	19.16	19.25	19.30	19.33	19.37	19.41	19.45	19.45	19.50
3	10.13	9.55	9.28	9.12	9.01	8.94	8.84	8.74	8.64	8.57	8.53
4	7.71	6.94	6.59	6.39	6.26	6.16	6.04	5.91	5.77	5.69	5.63
5	6.61	5.79	5.41	5.19	5.05	4.95	4.82	4.68	4.53	4.43	4.36
6	5.99	5.14	4.76	4.53	4.39	4.28	4.15	4.00	3.84	3.74	3.67
7	5.59	4.74	4.35	4.12	3.97	3.87	3.73	3.57	3.41	3.30	3.23
8	5.32	4.46	4.07	3.84	3.69	3.58	3.44	3.28	3.12	3.00	2.93
9	5.12	4.26	3.86	3.63	3.48	3.37	3.23	3.07	2.90	2.79	2.71
10	4.96	4.10	3.71	3.48	3.33	3.22	3.07	2.91	2.74	2.62	2.54
11	4.84	3.98	3.59	3.36	3.20	3.09	2.95	2.79	2.61	2.49	2.40
12	4.75	3.89	3.49	3.26	3.11	3.00	2.85	2.69	2.51	3.38	2.30
13	4.67	3.81	3.41	3.18	3.03	2.92	2.77	2.60	2.42	2.30	2.21
14	4.60	3.74	3.34	3.11	2.96	2.85	2.70	2.53	2.35	2.22	2.13
15	4.54	3.68	3.29	3.06	2.90	2.79	2.64	2.48	2.29	2.16	2.07
16	4.49	3.63	3.24	3.01	2.85	2.74	2.59	2.42	2.24	2.11	2.01
17	4.45	3.59	3.20	2.96	2.81	2.70	2.55	2.38	2.19	2.06	1.96
18	4.41	3.55	3.16	2.93	2.77	2.66	2.51	2.34	2.15	2.02	1.92
19	4.38	3.52	3.13	2.90	2.74	2.63	2.48	2.31	2.11	1.98	1.88
20	4.35	3.49	3.10	2.87	2.71	2.60	2.45	2.28	2.08	1.95	1.84
21	4.32	3.47	3.07	2.84	2.68	2.57	2.42	2.25	2.05	1.92	1.81
22	4.30	3.44	3.05	2.82	2.66	2.55	2.40	2.23	2.03	1.89	1.78
23	4.28	3.42	3.03	2.80	2.64	2.53	2.37	2.20	2.01	1.86	1.76
24	4.26	3.40	3.01	2.78	2.62	2.51	2.36	2.18	1.98	1.84	1.73
25	4.24	3.39	2.99	2.76	2.60	2.49	2.34	2.16	1.96	1.82	1.71
26	4.23	3.37	2.98	2.74	2.59	2.47	2.32	2.15	1.95	1.80	1.69
27	4.21	3.35	2.96	2.73	2.57	2.46	2.31	2.13	1.93	1.79	1.67
28	4.20	3.34	2.95	2.71	2.56	2.45	2.29	2.12	1.91	1.77	1.65
29	4.18	3.33	2.93	2.70	2.55	2.43	2.28	2.10	1.90	1.75	1.64
30	4.17	3.32	2.92	2.69	2.53	2.42	2.27	2.09	1.89	1.74	1.62
40	4.08	3.23	2.84	2.61	2.45	2.34	2.18	2.00	1.79	1.64	1.51
60	4.00	3.15	2.76	2.53	2.37	2.25	2.10	1.92	1.70	1.53	1.39
120	3.92	3.07	2.68	2.45	2.29	2.17	2.02	1.83	1.61	1.43	1.25
∞	3.84	3.00	2.60	2.37	2.21	2.10	1.94	1.75	1.52	1.32	1.00

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı ve Soyadı : Mücahit UĞUR

Eğitim

Doktora	Çankırı Karatekin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı	2018-Halen
Yüksek Lisans	Çankırı Karatekin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı	2014-2016
Lisans	Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü	2009-2013

İş Deneyimi

Yıl	**Kurum**	**Görev**
2017-Halen	ÇAKÜ, Kimya Mühendisliği	Öğretim Görevlisi

Akademik Aktiviteler

Yayınlar (SCI ve Diğer):

1- Küçük V.A.[a], **Uğur M.[a]**, Korucu[a] H., Şimsek[a], B., Uygunoğlu[b], T,. Kocakerim[a] M. M,. 2020.Chemical resistance of dioctyl terephthalate pozzolanic-cement mortar: Comparative study with other waste polymers. Construction and Building Material

2- **Uğur, M**., Aydeniz, Ö, D., Kocakerim. M.M., Akın. M.B. 2018. Investigation of Fractal Dimension Change in Synthesized CaSO4 Using PSSS. Journal of Physical Chemistry and Functional Materials, 1(1), (2018), 66-72.

Uluslararası Sempozyumlar

1. Kocakerim Mehmet Muhtar, **Uğur Mücahit** (2016). Investigation of Dissolutions of Some Minerals in Borax Solutions. International Conference on Natural Science and Engineering (ICNASE'16) (Tam Metin Bildiri/Sözlü Sunum) (Yayın No:6960169)

3. **Uğur Mücahit**, Kurtbaş Abdüsselam, Akın Muhammed Bora, Kocakerim Mehmet Muhtar (2018). The Behavior Of Ca^{+2} Ions During Dissolution Of Colemanite In SO^{2-} Saturated Boric Acids Solutions. International Conference On Chemistry And Functıonal Materials, Pcfm18 (Tam Metin Bildiri/Sözlü Sunum) (Yayın No:4559903)

3. **Uğur Mücahit**, Akın Muhammed Bora, Kocakerim Mehmet Muhtar (2018). Investigation of Specific Surface Area and Pore Size Distribution Changes of $CaSO_4$ in the presence of poly (sodium 4-styrenesulfonate). International Congress On Engıneering And Life Science, Icelis 2018 (Tam Metin Bildiri/Sözlü Sunum) (Yayın No:4559867)

4. Akın Muhammet Bora, **Uğur Mücahit**, Boz Mehmet Ali, Yartaşı Ahmet, Kocakerim Mehmet Muhtar (2018). Effect of Parameters on Borax Extraction from Ulexite at Atmospheric Pressure. International Congress On Engineering and Life Science (Tam Metin Bildiri/Sözlü Sunum) (Yayın No:4588332)

5. **Uğur Mücahit**, Çopur Mehmet, Kocakerim Mehmet Muhtar (2017). Removing Ca^{+2} from Borax Solutions Containing Ca^{+2}. 8th International Advanced Technologies Symposium, 576-580. (Tam Metin Bildiri/Sözlü Sunum) (Yayın No:3931230)

6. **Uğur Mücahit**, Yartaşı Ahmet, Keleş Gürbüz, Kocakerim Mehmet Muhtar (2017). Using Borogypsum in Cement Production. 8th International Advanced Technologies Symposium (Tam Metin Bildiri/Sözlü Sunum) (Yayın No:3932746)

7. **Uğur Mücahit**, Akın Muhammed Bora, Doğan Aydeniz Özlem, Akyol Emel, Kocakerim Mehmet Muhtar (2017). Investigation of the inhibition effect of different parameters on calcium sulfate crystallization. 1st International Conference On Energy Systems Engineering, 68-68. (Özet Bildiri/Sözlü Sunum) (Yayın No:4380481)

Uluslararası Posterler

1- Akın Muhammed Bora, **Uğur Mücahit**, Boz Mehmet Ali, Yartaşı Ahmet, Kocakerim Mehmet Muhtar (2018). Effect of Parameters on Borax Extraction from Ulexite at Atmospheric Pressure. International Congress On Engineering And Life Science, Icelıs 2018 (Özet Bildiri/Poster) (Yayın No:4559971)

2. Uğur Mücahit, Doğan Aydeniz Özlem, Kocakerim Mehmet Muhtar, Akın Muhammed Bora (2018). Investigation Of Fractal Dimension Change In Synthesized $CaSO_4$ Using PSSS. Internatıonal Conference On Chemıstry And Functional Materials, Pcfm18 (Tam Metin Bildiri/ Poster) (Yayın No:4559931)

3. Uğur Mücahit, Keleş Gürbüz, Akın Muhammed Bora, Kocakerim Mehmet Muhtar (2018). Usabılıty Of Both Together Of Borogypsum And Phosphogypsum In Cement Production. International Conference On Chemistry And Functıonal Materials, Pcfm18 (Özet Bildiri/Poster) (Yayın No:4559916)