

T.C
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KALSİNE KOLEMANİTİN AMONYUM KARBONAT ÇÖZELTİLERİNDEKİ
ÇÖZÜNÜRLÜĞÜ VE ÇÖZÜNME KİNETİĞİNİN İNCELENMESİ

NEZAHAT EZGİ ASLAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

MALATYA
Haziran 2008

Tezin Başlığı : Kalsine Kolemanitin Amonyum Karbonat çözeltilerindeki çözünürlüğü
ve özünme Kinetiğinin İncelenmesi

Tezi Hazırlayan : Nezahat Ezgi ASLAN

Sınav Tarihi: 25.06.2008

Yukarıda adı geçen tez jürimizce değerlendirilerek Kimya Mühendisliği
Anabilim Dalında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Sınav Jürisi Üyeleri

Doç. Dr. Asım KÜNKÜL

Doç. Dr. Ahmet BAYSAR

Yrd. Doç. Dr. Canan Akmil BAŐAR

İkinci Danışman

Doç. Dr. Ahmet EKMEKYAPAR

İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Onayı

Prof. Dr. Ali ŐAHİN
Enstitü Müdürü

ONUR SÖZÜ

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “Kalsine Kolemanitin Amonyum Karbonat Çözeltilerindeki Çözünürlüğü ve Çözünme Kinetiğinin İncelenmesi” başlıklı bu çalışmanın bilimsel ahlak ve geleneklere aykırı bir yardıma başvurmaksızın tarafımdan yazıldığını ve yararlandığım bütün kaynakların, hem metin içinde hem de kaynakçada yöntemine uygun biçimde gösterilenlerden oluştuğunu belirtir, bunu onurumla doğrularım.

Nezahat Ezgi Aslan

Bu tez İnönü Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından 2006/44 nolu proje olarak desteklenmiştir.

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

KALSİNE KOLEMANİTİN AMONYUM KARBONAT ÇÖZELTİLERİNDEKİ ÇÖZÜNÜRLÜĞÜ VE ÇÖZÜNME KİNETİĞİNİN İNCELENMESİ

Nezahat Ezgi Aslan

İnönü Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

65 + viii sayfa

2008

1. Danışman: Doç. Dr. Asım Künkül
2. Danışman: Doç. Dr. Ahmet Ekmekyapar

Bu çalışmada, Bandırma Borik Asit Fabrikasından temin edilen cevherin kalsinasyon işlemine tabi tutulmasıyla elde edilen kalsine kolemanitin amonyum karbonatlı ortamda çözünürlüğü incelenmiştir. Araştırma kapsamında yapılan deneyler iki aşamada gerçekleştirilmiştir. İlk aşamada kolemanit minerali farklı sıcaklıklarda kalsinasyon işlemine tabi tutulmuştur. Kalsinasyon işlemiyle yapıda meydana gelen değişimleri görebilmek için orijinal (ısıtılmış işlem görmemiş) ve kalsine numunelerin X-Işını Difraksiyonu (XRD), Termal Analizi (DTA-TGA) ve BET yüzey alanı tayini yapılmıştır. Son aşamada, kalsine kolemanitin çözünürlüğü üzerine $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ konsantrasyonu, katı/sıvı oranı, karıştırma hızı, reaksiyon sıcaklığı parametrelerinin etkileri incelenmiştir. Elde edilen deneysel verilerden kalsine kolemanitin çözünme hızının amonyum karbonat konsantrasyonu ve reaksiyon sıcaklığı artışı ile arttığı; katı/sıvı oranı artışı ile azaldığı buna karşılık karıştırma hızından etkilenmediği saptanmıştır. Elde edilen dönüşüm değerlerinden reaksiyon hızının homojen yalancı birinci mertbe reaksiyon modeli ile kontrol edilmektedir. Ayrıca, çözünme reaksiyonuna ait aktivasyon enerjisinin yaklaşık 58.6 kJ/mol ve prosese ait kinetik modelin aşağıdaki olabileceği belirlenmiştir.

$$-\ln(1-X) = 2.3 \times 10^8 (C)^{0.58} (K/S)^{-0.38} e^{\frac{-7050}{T} t}$$

ANAHTAR KELİMELER: Kalsine kolemanit, Amonyum karbonat, Çözünme kinetiği

ABSTRACT

MSc. Thesis

INVESTIGATION OF SOLUBILITY AND DISSOLUTION KINETICS OF CALCINED COLEMANITE IN AMMONIUM CARBONATE SOLUTIONS

Nezahat Ezgi Aslan

Inonu University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemical Engineering

65 + viii pages

2008

1. Supervisor: Doç. Dr. Asım Künkül
2. Supervisor: Doç. Dr. Ahmet Ekmekyapar

In this work, the solubility of calcined colemanite in ammonium carbonate solutions has been investigated. Colemanite ore samples were obtained from Bandırma Boric Acid Factory. In the framework of this research, the experiments were carried out in two stages. In the first stage, colemanite mineral was calcined at different temperatures. Variations in the structure of the original and calcined samples obtained using XRD (X-Ray Diffraction), DTA-TGA (Differential thermal analysis and thermogravimetric analysis), BET surface analysis. In the final stage, effect of ammonium carbonate concentration, solid/liquid ratio, stirring speed and reaction temperature parameters were investigated on the dissolutions of calcined colemanite. Results of experiments indicated that dissolution rate of calcined colemanite increased with increasing ammonium carbonate concentration and reaction temperature, and decreased with increasing solid/liquid ratio. On the otherhand, dissolusion rate was not affected by stirring speed. According to conversion results, dissolution rate was in agreement with the pseudo first-order homogeneous reaction model. The activation energy for dissolution reaction was found to be approximately 58.6 kJ/mol. The kinetic model for the process may be described as below.

$$-Ln(1 - X) = 2.3 \times 10^8 (C)^{0.58} (K/S)^{-0.38} e^{\frac{-7050}{T}} t$$

KEYWORDS: Calcined colemanite, ammonium carbonate, dissolution kinetic.

TEŞEKKÜR

Çalıőmalarımın gerek deneysel aőamasında gerekse tezin düzenlenmesinde katkılarından dolayı danışman hocalarım Sayın Doç. Dr. Asım Künköl'e, Doç. Dr. Ahmet Ekmekyapar'a teşekkür ederim.

Bölüm imkanlarından yararlanma fırsatı tanıyan Kimya Mühendisliği Bölüm Başkanı Sayın Prof. Dr. Kadim Ceylan'a teşekkür ederim.

Deneysel çalışmalarda yardımlarından dolayı Sayın Yrd. Doç. Dr. Yunus Önal'a ve Arő. Gör. Nizamettin Demirkıran'a teşekkür ederim.

Ayrıca hayatımın her alanında desteğini ve ilgisini esirgemeyen aileme teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	viii
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Bor Elementi.....	2
1.2. Bor Mineralleri Ve Rezervleri.....	2
1.3. Ham Ve Rafine Bor Ürünleri.....	4
1.3.1. Kolemanit.....	5
1.3.2. Rafine Bor Ürünleri.....	5
1.3.2.1. Borik Asit.....	6
1.4. Sektörlere Göre Bor Kullanım Alanları.....	6
1.4.1. Cam Sanayii.....	6
1.4.2. Seramik Sanayii.....	7
1.4.3. Temizleme Ve Beyazlatma Sanayii.....	7
1.4.4. Tarım.....	8
1.4.5. Nükleer Uygulamalar.....	8
1.4.6. Metalurji.....	8
1.4.7. Sağlık.....	8
1.4.8. Borlu Yakıtlar.....	9
1.4.9. Yanmayı Önleyici Maddeler.....	9
1.5. Borun Geleceği.....	10
2. KURAMSAL TEMELLER.....	12
2.1. Kimyasal Kinetik.....	12
2.2. İlerleyen Dönüşüm Modeli.....	13
2.3. Reaksiyona Girmemiş Çekirdek Modeli.....	13
2.3.1. Değişmez Boyutlu Küresel Tanecikler İçin Reaksiyon Hızı.....	15
2.3.2. Küçülen Küresel Taneciklerin Reaksiyon Hızı.....	24
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	25
3.1. Materyal.....	25
3.1.1. Materyalin Temini Ve Hazırlanması.....	25
3.1.2. Deneysel Çalışmada Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	25
3.1.2.1. Kinetik Çalışmalarda Kullanılan Çözeltilerin Hazırlanması.....	25
3.1.3. Kullanılan Alet Ve Düzenekler.....	26
3.2. Deneysel Çalışmalar.....	27
3.2.1. Kalsinasyon İşlemi.....	28
3.2.2. Çözme İşlemi.....	28
3.2.3. Kolemanit Cevherinin ve Reaksiyon Süresi Sonunda Elde Edilen Çözeltilerin Analizi.....	28
3.2.4. Çözme İşleminde Kullanılan Parametreler.....	29
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....	31
4.1. Kolemanitin Kimyasal Analizi.....	31
4.2. Kalsine Kolemanit Örneklerinin Kimyasal Analizleri.....	31

4.3.	Kolemanit Cevheri Ve Kalsine Örneklerin XRD Analiz Sonuçları.....	33
4.4.	Kolemanit Cevheri Ve Kalsine Örneklerin BET Analiz Sonuçları.....	34
4.5.	Kolemanit Cevherinin Termal Analiz Sonuçları.....	35
4.6.	Kalsine Kolemanitin Çözünme Reaksiyonları.....	37
4.7.	Parametrelerin Etkisi.....	40
4.7.1.	Kalsinasyon Sıcaklığının Çözünme Hızına Etkisi.....	40
4.7.2.	Amonyum Karbonat Konsantrasyonunun Çözünme Hızına Etkisi.....	43
4.7.3.	Karıştırma Hızının Çözünme Hızına Etkisi.....	45
4.7.4.	Katı/Sıvı Oranının Çözünme Hızına Etkisi.....	47
4.7.5.	Sıcaklığın Çözünme Hızına Etkisi.....	48
4.8.	Kinetik Analiz.....	50
4.8.1.	Amonyum Karbonat Konsantrasyonuna Bağımlılık.....	52
4.8.2.	Katı/Sıvı Oranına Bağımlılık.....	54
4.8.3.	Sıcaklığa Bağımlılık.....	56
5.	SONUÇ VE ÖNERİLER.....	59
6.	KAYNAKLAR.....	61
	ÖZGEÇMİŞ.....	65

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1.	Dünya bor tüketiminin sektörlere göre dağılımı.....	7
Şekil 2.1.	Akışkan- katı reaksiyonu ile katı taneciğin davranışının zamanla değişimi.....	13
Şekil 2.2.	İlerleyen dönüşüm modelinde katı tanecik etrafındaki reaksiyonun ilerleyişi.....	14
Şekil 2.3.	Reaksiyona girmemiş çekirdek modelinde katı tanecik etrafındaki reaksiyonun ilerleyişi.....	14
Şekil 2.4.	Reaktan ve ürün konsantrasyonlarının gösterimi.....	16
Şekil 2.5.	Akışkan filminden difüzyon kontrollü durumda reaksiyona giren taneciğin gösterimi.....	17
Şekil 2.6.	Kül filminden difüzyon kontrollü durumda reaksiyona giren taneciğin gösterimi.....	20
Şekil 2.7.	Kimyasal reaksiyon kontrollü durumda reaksiyona giren taneciğin gösterimi.....	23
Şekil 3.1.	Deney düzeneği.....	27
Şekil 3.2.	Deneysel akım şeması.....	27
Şekil 4.1.	Kalsinasyon sıcaklığı ile kolemanitteki % ağırlık kaybı.....	32
Şekil 4.2.	Orijinal ve ısıtılmış kolemanitin X-ışını kırınım deseni.....	33
Şekil 4.3a.	Orijinal (ısıtılmamış) kolemanitin SEM görüntüsü.....	34
Şekil 4.3b.	400 °C’de kalsine edilen kolemanitin SEM görüntüsü.....	34
Şekil 4.4.	Kolemanit mineralinin DSC termogramı.....	36
Şekil 4.5.	Kolemanit mineralinin TGA termogramı.....	36
Şekil 4.6.	Kolemanit mineralinin DTA termogramı.....	37
Şekil 4.7.	15 ve 45 dakikalık çözme işlemi sonunda oluşan çökeleğin X-ışını kırınım desenleri.....	38
Şekil 4.8a.	15 dakikalık reaksiyon süresi sonunda reaksiyona girmeyen ve oluşan katının SEM görüntüsü.....	38
Şekil 4.8b.	45 dakikalık reaksiyon süresi sonunda reaksiyona girmeyen ve oluşan katının SEM görüntüsü.....	38
Şekil 4.9.	45 dakikalık çözme işlemi sonunda elde edilen çözeltinin kristallendirilmesi ile hazırlanan örneğin X-ışını kırınım deseni....	39
Şekil 4.10.	Kolemanitin çözünme hızı üzerine kalsinasyon sıcaklığının etkisi....	40
Şekil 4.11.	Kolemanitin çözünme hızı üzerine (NH ₄) ₂ CO ₃ konsantrasyonunun etkisi.....	43
Şekil 4.12.	Kolemanitin çözünme hızı üzerine karıştırma hızının etkisi.....	45
Şekil 4.13.	Kolemanitin çözünme hızı üzerine katı/sıvı oranının etkisi.....	47
Şekil 4.14.	Kolemanitin çözünme hızı üzerine reaksiyon sıcaklığının etkisi.....	49
Şekil 4.15.	Kalsine kolemanitin çeşitli amonyum karbonat konsantrasyonlardaki -Ln (1-X) değerlerinin zamanla değişimi.....	53
Şekil 4.16.	Ln k ₁ değerinin Ln C ile değişimi.....	53
Şekil 4.17.	Kalsine kolemanitin çeşitli katı/sıvı oranlarındaki -Ln (1-X) değerlerinin zamanla değişimi.....	55
Şekil 4.18.	Ln k ^I değerlerinin Ln(K/S) ile değişimi.....	55
Şekil 4.19.	Kalsine kolemanitin çeşitli reaksiyon sıcaklıklarındaki -Ln (1-X) değerlerinin zamanla değişimi.....	57
Şekil 4.20.	Ln k ^{II} değerlerinin 1/T ile değişimi.....	58
Şekil 4.21.	Deneysel ve teorik dönüşüm değerlerinin uyumu.....	58

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1.	Bor elementinin özellikleri.....	2
Çizelge 1.2.	Önemli bor mineralleri ve bulunduğu yerler.....	3
Çizelge 1.3.	Dünya bor rezervleri.....	4
Çizelge 1.4.	Ticari boyutta dünyada üretilen rafine bor ürünleri	5
Çizelge 1.5.	Ticari öneme sahip bor mineralleri ve bileşiklerinin kullanım alanları.....	10
Çizelge 3.1.	Çözme işleminde kullanılan parametreler.....	30
Çizelge 4.1.	Kolemanitin kimyasal analizi.....	31
Çizelge 4.2.	Kolemanit ve kalsinasyon ürünlerinin yüzde bileşimleri.....	32
Çizelge 4.3.	Orijinal ve kalsine örneklerin yüzey alan değerleri.....	34
Çizelge 4.4.	Sentezlenen örnek ve standart borik asit XRD verilerinin karşılaştırılması.....	39
Çizelge 4.5.	Kalsinasyon sıcaklığının çözünme hızı üzerine etkisi.....	41
Çizelge 4.6.	Amonyum karbonat konsantrasyonunun çözünme hızı üzerine etkisi.....	44
Çizelge 4.7.	Karıştırma hızının çözünme hızı üzerine etkisi.....	46
Çizelge 4.8.	Katı/Sıvı oranının çözünme hızı üzerine etkisi.....	48
Çizelge 4.9.	Reaksiyon sıcaklığının çözünme hızı üzerine etkisi.....	49
Çizelge 4.10.	Kalsine kolemanitin farklı amonyum karbonat konsantrasyon değerleri için $-\ln(1-X)$ ve hız sabitleri değerleri.....	52
Çizelge 4.11.	Çeşitli amonyum karbonat konsantrasyonlarda elde edilen k_I değerleri.....	53
Çizelge 4.12.	Kalsine kolemanitin farklı katı/sıvı oranı değerleri için $-\ln(1-X)$ ve hız sabiti değerleri.....	54
Çizelge 4.13.	Çeşitli katı/sıvı oranı değerlerinde elde edilen k^I değerleri.....	55
Çizelge 4.14.	Kalsine kolemanitin farklı reaksiyon sıcaklıkları değerleri için $-\ln(1-X)$ ve hız sabitleri değerleri.....	56
Çizelge 4.15.	Çeşitli reaksiyon sıcaklıklarında elde edilen k^{II} değerleri.....	57

SİMGELER VE KISALTMALAR

A	Arrhenius sabiti
b	Katının stokiometrik katsayısı
C	Konsantrasyon
C _A	Reaktan A'nın konsantrasyonu
C _{Ac}	Reaksiyona girmemiş tanecik yüzeyindeki akışkan A'nın konsantrasyonu
C _{Ag}	Gaz akımındaki A'nın konsantrasyonu
C _{As}	Reaksiyona giren taneceğin yüzeyindeki A'nın konsantrasyonu
C _{Ae}	Reaktan A'nın denge konsantrasyonu
d	Å olarak tabakalar arası uzaklık
D	Kül filminde gaz reaktanın etkin difüzyon katsayısı
DSC	Diferansiyel taramalı kalorimetri
DTA	Diferansiyel termal analiz
E _a	Aktivasyon enerjisi
EDX	Enerji saçılımlı X-ışınları spektrometresi
I/I ₀	Şiddet oranı
k	Reaksiyon hız sabiti
k _g	Kütle transfer katsayısı
k _s	Yüzey reaksiyonu için hız sabiti
k ^I	Konsantrasyondan bağımsız hız sabiti
k ^{II}	Konsantrasyon ve katı/sıvı oranından bağımsız hız sabiti
K/S	Katı/sıvı oranı
N _A	A'nın mol miktarı
N _B	B'nin mol miktarı
Q _A	r yarıçapındaki yüzeye A'nın akısı
Q _{Ac}	Reaksiyon yüzeyine A'nın akısı
Q _{As}	Taneceğin dış yüzeyine A'nın akısı
R	Taneceğin yarıçapı
R ²	Regrasyon katsayısı
r	Taneceğin merkezinden itibaren herhangi bir noktadaki yarıçapı
r _c	Reaksiyona girmemiş çekirdeğin yarıçapı
S _{ex}	Taneceğin sabit dış yüzeyi
t	Reaksiyon süresi
T	Reaksiyon sıcaklığı
TGA	Termogravimetrik analiz
V	Tanecik hacmi
XRD	X-ışını difraktometresi
X	B ₂ O ₃ 'ün dönüşüm kesri
X _B	B'nin dönüşüm kesri
X _{CaO}	CaO'in dönüşüm kesri
ρ _B	Katı içindeki B'nin molar yoğunluğu
τ	Tam dönüşüm için gereken süre

1.GİRİŞ

Türkiye, dünya ölçeğinde birinci sırada bor rezervlerine sahip olup en önemli bor yatakları; özellikle Balıkesir, Eskişehir, Bursa, Kütahya çevresinde yer almaktadır. Bu yataklardaki en önemli bor mineralleri ise; kolemanit, üleksit ve boraktır. Bu minerallere çeşitli fiziksel-kimyasal işlemler uygulanarak ham (konsantre), rafine bor ürünleri ve özel teknolojilerle üretilen bor uç ürünleri elde edilebilmektedir. Bu ürünlerin cam, seramik, inşaat, elektronik, ulaşım, tekstil, ilaç, tarım, uzay ve havacılık sektörü gibi alanlarda kullanımı giderek hız kazanmakta ve bu konuyla ilgili araştırmalar da yapılmaktadır. Ayrıca bor ürünlerinin elde edilmesi ve uygun çözünme şartlarının araştırılmasına yönelik çalışmalar da devam etmektedir. Örneğin borik asit, günümüzde kolemanitin sülfirik asitle muamelesinden elde edilmektedir. Ancak üretim sırasında oluşan jipsin filtrasyon işleminde olumsuz etkilere yol açması nedeniyle farklı çözücü ortamlarındaki çözünürlüğü araştırılmaktadır. Kolemanitin fosforik asit, nitrik asit, borik asit ve sülfirik asit ile kükürtdioksit ve karbondioksitle doyurulmuş sulu çözeltisinde çözünürlüğünü belirleyen bazı çalışmalar vardır [1–6]. Bunun yanı sıra üleksitin amonyum sülfat, sülfirik asit çözeltisinde ayrıca karbondioksitli sularda ve kükürt dioksitle doyurulmuş sulu çözeltisinde çözünürlüğü [7–10], hidroborasitin karbondioksitle doyurulmuş sulu çözeltisinde ve tinkalin oksalik asit ortamındaki liçing kinetiği de araştırılmıştır [11,12]. Yapılan araştırmalarda kolemanit cevherinin yaklaşık olarak % 75–85 oranında kolemanit minerali ve magnezyum alümina silikatlardan oluşan killeri, kalsiyum karbonat, stronsiyum karbonat ayrıca az miktarlarda arsenik ve demir bileşikleri içerdiği belirlenmiştir. Kolemanitten borik asit üretim prosesinde % 93–96 asit derişiminde gerçekleştirilen endüstriyel uygulamalarda reaktörlerde yüksek asit bölgeleri oluşması, bu bölgelerde jips ve hemihidrat meydana gelmesi ayrıca aşırı doyunlukta kalsiyum sülfat oluşması nedeniyle iğne şeklinde kristal oluşumu artmaktadır. Ancak bu durum; kalsiyum sülfatın filtrasyonunu zorlaştırmakta ve reaksiyona giren partiküllerin yüzeyinin jips ile sarılmasıyla reaksiyonun hızının düşmesine neden olmaktadır [13]. Ülkemizin geniş kolemanit yataklarına sahip olması dikkate alınarak bu mineralin borik asit üretiminde değerlendirilmesi ve sülfirik asitli yönteme göre amonyum karbonatlı çözücü ortamında yapılan liç işleminde oluşan kalsiyum karbonatın ortamdaki kolaylıkla uzaklaştırılabilmesi ve amonyağın tekrar kazanılabilmesi gibi bazı avantajlar nedeniyle çalışmamızda kalsine kolemanitin $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ çözeltilerindeki çözünürlüğü ve çözünme kinetiği incelenmiştir.

1.1. Bor Elementi

Saf bor elementi, 1808 tarihinde Fransız kimyagerler J.L. Gay-Lussac ve Baron L.J. Thenard ile İngiliz kimyager H. Davy tarafından elde edilmiştir.

Bor, periyodik tabloda B ile gösterilen, atom numarası 5, metalle ametal arası yarı iletken özelliğe sahip, atom ağırlığı 10.81 g/mol olan bir elementtir. Bor; tabiatta serbest halde bulunmaz ve oksijenle bağ yapmaya yatkın olması nedeniyle birçok oksijenli bileşiği olup, bunlara boratlar ismi verilir. Borun bu özelliği nedeniyle yaklaşık olarak 230 farklı bor minerali olduğu bilinmektedir. Ayrıca çeşitli metal veya ametal elementlerle yaptığı bileşiklerin farklı özellikler göstermesi; endüstride çeşitli bor bileşikleri kullanılmasına hız kazandırmıştır. Bor elementine ait bazı özellikler Çizelge 1.1’de özetlenmiştir [14,15].

Çizelge 1.1. Bor elementinin özellikleri

Özellik	Değeri
Atom Kütlesi	10.811 g/mol
Yoğunluğu	2.34 g/cm ³
Kaynama Noktası	4002°C
Buharlaştırma Isısı	489.7 kJ/mol
Ergime Noktası	2300 °C
Kristal Yapısı	Rombohedral
Elektron Konfigürasyonu	1s ² 2s ² p ¹
Atomik Çapı	1.17 Å
Sertlik	9.3 Mohs

1.2. Bor Mineralleri ve Rezervleri

Borat yataklarının büyük bir bölümü; Doğu-Batı doğrultusunda yaklaşık 300 km ve Kuzey-Güney doğrultusunda yaklaşık 150 km’lik çevredeki Bigadiç, Sultançayır, Kestelek, Emet ve Kırka bölgelerinde bulunmaktadır. Ülkemizdeki bor yataklarının büyük bir kısmını kolemanit, üleksit ve tinkal rezervleri oluşturmaktadır. Kolemanit Emet-Kütahya, Bigadiç-Balıkesir, Kestelek-Bursa yörelerinde; üleksit Bigadiç-Balıkesir yöresinde, tinkal ise Eskişehir-Kırka yöresinde bulunmaktadır.

Türkiye, ABD, Arjantin, Rusya, Kazakistan, Bolivya, Çin, Peru ve Şili’nin kurak, volkanik ve hidrotermal aktivitesi olan bazı bölgeleri; ekonomik boyutlarda bor

yataklarına sahiptir. Çizelge 1.2’de ticari değere sahip bor minerallerinin bulunduğu ülkeler, Çizelge 1.3’de ise dünya bor rezervlerinin ülkelere göre dağılımı verilmektedir [16].

Çizelge 1.2. Önemli bor mineralleri ve bulunduğu yerler

Mineral	Formülü	B₂O₃, %	Bulunduğu Ülkeler
Tinkal	Na ₂ B ₄ O ₇ . 10H ₂ O	36.5	Türkiye (Kırka, Emet, Bigadiç)-ABD-Arjantin
Kernit	Na ₂ B ₄ O ₇ . 4H ₂ O	51.0	Türkiye (Kırka)-ABD-Arjantin
Kolemanit	Ca ₂ B ₆ O ₁₁ . 5H ₂ O	50.8	Türkiye (Emet, Bigadiç, Küçükler)-ABD-Meksika
Üleksit	NaCaB ₅ O ₉ . 8H ₂ O	43.0	Türkiye (Bigadiç, Kırka, Emet)-Arjantin
Probertit	NaCaB ₅ O ₉ . 5H ₂ O	49.6	Türkiye (Kestelek, Emet)-ABD
Szaybelit	MgBO ₂ (OH)	41.4	Kazakistan-Çin
Pandermit	Ca ₄ B ₁₀ O ₁₉ . 7H ₂ O	49.8	Türkiye (Sultançayır, Bigadiç)
Borasit	Mg ₃ B ₇ O ₁₃ Cl	62.2	Almanya
Hidroborasit	CaMgB ₆ O ₁₁ . 6H ₂ O	50.5	Türkiye (Emet)
Datolit	Ca ₂ B ₂ Si ₂ O ₉ . H ₂ O	26.7	Kazakistan-Rusya
Sassolit	B(OH) ₃	56.3	İtalya
Göl Suları	Erimiş Tuzlar		ABD- Şili-Bolivya

Çizelge 1.3. Dünya bor rezervleri (1000 ton-B₂O₃) [17]

Ülke	Görünür Ekonomik Rezerv	Muhtemel Mümkün Rezerv	Toplam Rezerv	Toplam Rezervdeki Pay (%)
Türkiye	227.000	624.000	851.000	72.20
ABD	40.000	40.000	80.000	6.80
Rusya	40.000	60.000	100.000	8.50
Çin	27.000	9.000	36.000	3.10
Arjantin	2.000	7.000	9.000	0.80
Bolivya	4.000	15.000	19.000	1.60
Şili	8.000	33.000	41.000	3.50
Peru	4.000	18.000	22.000	1.90
Kazakistan	14.000	1.000	15.000	1.30
Sırbistan	3.000	0	3.000	0.30
TOPLAM (bin ton)	369.000	807.000	1.176.000	100.00

(23.07.2004 tarihi itibariyle Eti Maden İşletmeleri Rezerv bilgileri kullanılmıştır.)

1.3. Ham ve Rafine Bor Ürünleri

Bor mineralleri, tabiatta çeşitli mineral ve kayalarla birlikte masif olarak ya da çözelti olarak sulara bulunmaktadır. Bu nedenle bor minerallerinin buldukları yere ve derinliğe göre üretim yöntemleri de farklılık göstermektedir. Bor madenciliği; açık ocak, kapalı ocak, çözelti madenciliği yöntemleriyle yapılmaktadır. Dünyada çoğunlukla açık ocak yöntemiyle üretim yapılmaktadır. Çıkarılan mineraller; kırma ve cevher zenginleştirme, rafinasyon gibi birtakım işlemlerden geçirilerek pazara sunulmaktadır [18].

Genellikle açık ocak madenciliği ile yapılan ham bor ürünleri üretimi; kırma, yıkama, eleme, konsantre cevher aşamalarıyla gerçekleşmektedir. Ham bor ürünlerinin büyük bir kısmı borik asit, boraks pentahidrat ve boraks dekahidrat gibi rafine bor ürünleri üretiminde kullanılmaktadır.

Türkiye; kolemanit, tinkal ve üleksit konsantreleri üretip, dünya pazarına arz etmektedir. Ülkemiz; dünya üleksit ve kolemanit konsantresi talebinin hemen hemen tamamını karşılamaktadır [14,19].

1.3.1. Kolemanit

Kimyasal formülü; $2\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ olup saf halde % 50.81 B_2O_3 içerir. Suda çok yavaş fakat asitte kolay çözünür. Monoklinik sistemde kristallenir, renksiz veya beyazdır. Camsı yarı elmas parlaklığında, saydam- yarı saydam, sertliği 4–4.5 mohs ve yoğunluğu 2.42 g/cm^3 'dir. Kristalleri düzgün büyümüş olup, çok bol yüzey kaplarlar. Ticari değeri olan kolemanit; metalürji sektöründe, borik asit ve cam elyafı üretiminde kullanılmaktadır [20–22].

1.3.2. Rafine Bor Ürünleri

Rafine bor üretimi; çözme, filtrasyon, kristalizasyon, santrifüj, kurutma işlemleriyle gerçekleştirilir. Rafine bor ürünleri; cam ve cam elyafı, deterjan, seramik, metalürji, nükleer uygulamalar, elektronik, yangın geciktirici, tarım, ilaç ve kozmetik gibi çeşitli alanlarda kullanılmaktadır. Çizelge 1.4'de ticari olarak dünyada üretilen rafine bor ürünleri gösterilmiştir [14,19].

Çizelge 1.4. Ticari boyutta dünyada üretilen rafine bor ürünleri [19]

Ürün adı	Formülü	B_2O_3 (%)
Boraks pentahidrat	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	47.8
Boraks dekahidrat	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	36.5
Susuz boraks	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	69.3
Borik asit	H_3BO_3	56.5
Susuz borik asit	B_2O_3	100
Sodyum perborat	$\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	22.0
Sodyum metaborat	$\text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	64.2
Sodyum oksiborat	$\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13}$	81.8

Dünya pazarında geniş bir talebe sahip olan ham ve rafine bor ürünlerinin yanısıra üçüncü grup bor ürünleri ise özel bor ürünleridir. Çinko borat, bor karbür, bor nitrür, borhidrürler, ferrobör, inorganik boratlar, elementer bor, borik asit esterleri, fluoroboratlar en önemli özel bor ürünleri arasında yer almaktadır. Ayrıca bu ürünlerin kullanılmasıyla yapılan sodyum borhidrürlü yakıt pilleri, Nd-Fe-B mıknatısları ve

Maglev teknolojisi ile yapılan hızlı trenler, sağlık alanında BNCT yöntemiyle kanser tedavisi yüksek teknoloji projeleri arasında yer almaktadır [23].

1.3.2.1. Borik Asit

Borik asit (H_3BO_3), moleköl ağırlığı 61.83 g/mol, B_2O_3 içeriği % 56.3, ergime noktası 169 °C, oluşum ısısı -1089 kJ/mol, çözünme ısısı 22.2 kJ/mol olan kristal yapılı bir maddedir. Borik asitin oda sıcaklığında sudaki çözünürlüğü çok az olup; ısıtıldıkça çözünürlüğü artmaktadır. Bor minerallerinin genellikle sülfirik asitle muamelesinden elde edilen borik asit; seramik, cam ve cam yünü üretiminde ve endüstrinin farklı kollarında kullanılmaktadır. Bandırma'daki Etibor A.ř. Boraks ve Asit Fabrikaları İşletmelerinde borik asit üretilmektedir [19].

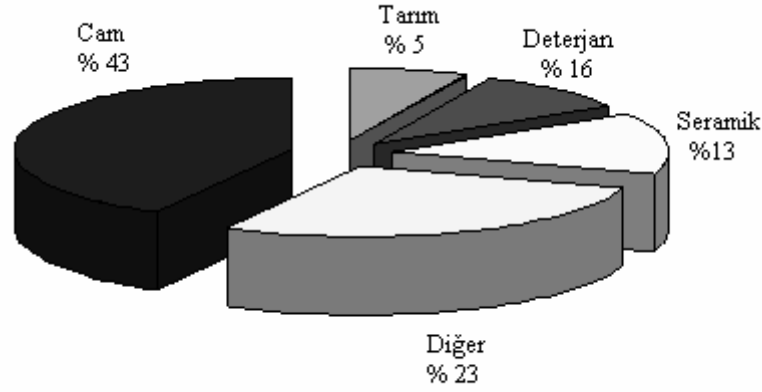
1.4. Sektörlere Göre Bor Kullanım Alanları

Çok geniş ve farklı alanlarda kullanıma sahip olan bor mineral ve bileşiklerinin kullanım alanları gün geçtikçe daha da artmaktadır. Dünya bor tüketimi dağılımına bakıldığında; tüketimin % 20'sini izolasyon tipi cam elyafı, % 15'ini tekstil tipi cam elyafı, % 8'ini borosilikat camı, % 16'sını deterjan, % 13'ünü sır-emaye, % 5'ini tarım ve % 23'ünü ise diğer sektörler oluşturmaktadır. Bor tüketiminin sektörler göre dağılımı Şekil 1.1'de gösterilmektedir. Bor ve bileşiklerinin ülkelere göre tüketim miktarı ve dağılımında önemli farklılıklar gözlenmektedir. Örneğin Kuzey ve Orta Amerika'da izolasyon cam yünü üretiminde tüketim fazla iken; Avrupa'da en fazla tüketim deterjan sanayinde kullanılan sodyum perborat üretiminde olmaktadır. Japonya'da ise tekstil ürünlerinde kullanılan borlu fiberler, daha çok tüketilmektedir. ABD ve Batı Avrupa ülkeleri, dünya bor tüketiminde yaklaşık % 80'lik paya sahiptir. Bugünkü tüketim hızını dikkate aldığımızda sahip olduğumuz yataklar dünya gereksinimini 400 yıldan uzun bir süre karşılayabilecek düzeydedir [17].

1.4.1. Cam Sanayii

Bor oksit; borosilikat cam, izolasyon tipi ve tekstil tipi cam elyafı üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır. Cam ara mamulüne borun ilave edilmesiyle akışkanlığı ve yüzey sertliğini arttırmaktadır. Düz cam ve cam kaplarda bor kullanım oranı düşük olmakla birlikte özel camlarda borik asit, rafine sulu/susuz boraks, borik asit veya kolemanit/boraks kullanılmaktadır. Bazı durumlarda potasyum pentaborat ve bor oksitler de kullanılmaktadır. Borlu camlar; fırın kapları, laboratuvar malzemeleri, sıvı

kristal göstergeleri, arabaların far ve sinyal camları, cam yünü, tekstil tipi cam elyafı yapımında kullanılmaktadır. Ayrıca; bazı bor içeren özel camlar; nükleer reaktörlerde, uzay sanayi ve elektronik endüstrisinde de kullanılmaktadır.



Şekil 1.1. Dünya bor tüketiminin sektörlere göre dağılımı [17]

1.4.2. Seramik Sanayii

Kolemanit, boraks, diğer sodyumlu borlar ve bor oksit; seramik sırların üretiminde kullanılmaktadır. Seramiğe ilave edilen bor oksit, cam ve malzeme arasında ısıl açıdan uyum sağlar ve sırrın ısıl genleşme katsayısını düzenler. Sırlara, bor ilavesinin diğer bir yararı, ergime başlangıcında cam oluşumunu sağlamak ve mekanik gücü, çizilme direncini, kimyasal ve suyun etkilerine karşı olan direnci artırmaktır. Seramik sırlarında kullanılan bor oksit oranı ağırlıkça % 8–24 arasında, emaye sırlarında ise bor oksit oranı % 8–32 arasında değişmektedir. Örneğin; asite karşı dayanıklı çelik üzerindeki emayeler % 10 B₂O₃ içerirken, toz halindeki titanyum sırları % 32 B₂O₃ içermektedir Mutfak eşyalarının yapımında kullanılan kurşunlu sırlarda B₂O₃ miktarı % 10–24 arasında değişirken, kurşunsuz sırlarda ise bu oran % 8'dir [18].

1.4.3. Temizleme ve Beyazlatma Sanayii

Bu sanayide kullanılan bor bileşiklerinin yararları; güçlü beyazlatıcı olması, lekeleri çözmesi, antibakteriyel olması, aktif oksijeni dengelemesi ve pH'yı dengeleyip suyu yumuşatması şeklinde sıralanabilir.

Sodyum perborat tetrahidrat ve sodyum perborat monohidrat, aktif oksijen kaynağı olması nedeniyle; ağartıcılarda, ilaç ve kozmetik sektöründe kullanılmaktadır.

Deterjan yapısında % 30'a kadar sodyum perborat tetrahidrat veya % 15'e kadar sodyum perborat monohidrat bulunabilir. Sodyum perborat monohidrat formu; yüksek oksijen içermesi, hızlı çözünmesi ve depolama dayanıklılığı açısından tercih edilmektedir [19, 24].

1.4.4. Tarım

Bor mineralleri bitki örtüsünün gelişmesine katkıda bulunmak amacıyla kullanılmaktadır. Bor, birçok bitkinin temel besin maddesi olup bitki köklerinin ve yapraklarının gelişmesine, çiçek açmasına, polen oluşumuna, filizin gelişmesine, tohum ve meyve vermesine katkıda bulunur. Bor eksikliği görülen yumru köklü bitkiler için susuz boraks ve boraks pentahidrat içeren karışık gübreler kullanılabilir [25].

1.4.5. Nükleer Uygulamalar

Atom reaktörlerinde borlu çelikler, bor karbürler ve titanbor alaşımları kullanılır. Paslanmaz borlu çelik, nötron absorbanı olarak tercih edilmektedir. Yaklaşık her bir bor atomu bir nötron absorbe etmektedir. Atom reaktörlerinin kontrol sistemleri ile soğutma havuzlarında ve reaktörün alarm ile kapatılmasında (B_{10}) bor kullanılır. Ayrıca, nükleer atıkların depolanması için kolemanit kullanılmaktadır [26].

1.4.6. Metalurji

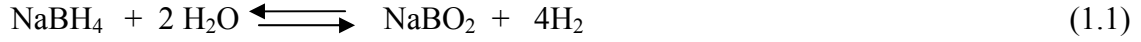
Bor bileşiklerinden elektrolitik kaplama işlemleri ve elektrolit elde edilmesinde de yararlanılmaktadır. Borik asit; nikel kaplama işleminde, floroborlar ve floroborik asitler ise; bakır, nikel, kalay ve kurşun gibi demir dışı metaller için elektrolit olarak kullanılmaktadır. Boratlar yüksek sıcaklıklarda yapışkan, koruyucu ve temiz bir sıvı oluşturması nedeniyle demir dışı metal sanayinde koruyucu bir cüruf oluşturucu ve ergitmeyi hızlandırıcı madde olarak kullanılmaktadır. Alaşımlarda, çeliğin sertliğini arttırıcı olarak ferrobör kullanımı oldukça önem kazanmıştır. Çelik üretiminde 50 ppm bor ilavesi çeliğin sertleştirilebilme niteliğini geliştirmektedir [18].

1.4.7. Sağlık

BNCT (Boron Neutron Capture Therapy) kanser tedavisinde özellikle beyin kanseri tedavisinde hasta hücrelerin seçilerek imha edilmesinde kullanılmaktadır. Sağlıklı hücrelere zararın en az düzeyde olması nedeniyle tercih edilen bir tedavi yöntemidir.

1.4.8. Borlu Yakıtlar

Son zamanlarda sodyum borhidrür kullanılarak enerji üretebilen hücre yakıtıyla ilgili araştırmalar yapılmaktadır. Sodyum bor hidrürün katalitik olarak gerçekleşen reaksiyonunda hidrojen oluşur. Üretilen hidrojen doğrudan içten yanmalı motorlara sevk edilir veya hücre yakıtlarında kullanılır [25].



Hidrojen üretiminde sodyum borhidrür kullanımının yararı; ağırlıkça % 20 hidrojen depolayabilmesi, yanıcı olmaması, reaksiyonun kolayca kontrol edilebilmesi, katalizör ve sodyum metaboratın tekrar kullanılabilmesi ve hidrojenin yarısının hidrürden, diğer yarısının ise sudan sağlanmasıdır. Sodyum borhidrür çözeltisinden katalitik olarak elde edilen hidrojen gazı; yakılarak, geri dönüşümsüz pil ve yakıt pilinde kullanılarak enerjiye dönüştürülebilir [27]. Bazı bor kimyasalları özellikle füze yakıtı olarak da kullanılmaktadır. Ayrıca, hidrojen diboran ve hidrojen pentaboran gibi borhidrürlerin uçaklarda yüksek performanslı potansiyel yakıt olarak kullanımına ilişkin çalışmalar yapılmıştır [18].

1.4.9. Yanmayı Önleyici Maddeler

Selülozdan yapılmış maddelere borik asit ve boratların ilave edilmesi ateşe karşı dayanıklılığı artırır. Bu kimyasallar, tutuşma sıcaklığına gelmeden selülozdaki su moleküllerini uzaklaştırıp oluşan kömürün yüzeyini kaplayarak daha ileri bir yanmayı engellerler. Ateşe karşı dayanıklı madde olarak selülozik yalıtım maddelerinin kullanılması borik asit ihtiyacının artmasına yol açmıştır. Bor bileşiklerinin plastiklerde yanmayı önleyici olarak kullanımı gün geçtikçe artmaktadır. Çinko borat, baryum metaborat, borfosfatlar ve amonyum floroboratlar önemli yangın geciktirici kimyasallar arasında sayılabilir [28]. Çizelge 1.5’de Bor mineralleri ve bazı bileşiklerinin kullanım alanları gösterilmektedir.

Çizelge 1.5. Ticari öneme sahip bor mineralleri ve bileşiklerinin kullanım alanları

Kullanım Alanı	Mineral/Bileşik	
Cam	İzolasyon cam elyafı	Tinkal, üleksit, propertit, BDH, BPH, SB, BA
	Tekstil cam elyafı	Kolemanit
	Borosilikat camlar	Tinkal, üleksit, propertit, kolemanit, BPH, SB, BA
	Özel camlar	BDH, BPH, SB, BA
Cam seramikleri		Tinkal, üleksit, BDH, BPH, SB, BA
Emaye, sır, frit		Tinkal, üleksit, kolemanit, BDH, BPH, SB, BA, BO
Temizleme ve ağartma	Sabun, deterjan	Sodyum perborat
	Kağıt hamuru	Sodyum borhidrür
Zirai uygulamalar	Gübre	BDH, BPH, SB, BA, kolemanit
	Yabani ot öldürücüler	BDH, BPH, BA, bakır metaborat, sodyum metaborat
	Böcek öldürücüler	BDH, BPH, BA, disodyum oktaborat, glikol boratlar
Ahşap emprenyesi		BDH, BPH, BA
Alev geciktiriciler	Selülozik izolasyon malzemeleri	BDH, BPH, SB, BA
	Plastik malzemeler	Çinko boratlar, amonyum floroborat, baryum metaborat, sodyum pentaborat
Metalurjik uygulamalar	Borürleme	Bor halojenürler
	Demir esaslı ve demir dışı borlu alaşımlar	Susuz boraks, bor oksit, boratlar
	Kalıplar	Susuz boraks, bor oksit, boratlar

BDH: Boraks dekahidrat, BPH: Boraks pentahidrat, SB: Susuz boraks, BA: Borik asit, BO: Bor oksit

1.5. Borun Geleceği

Türkiye'nin bor rezerv potansiyeli, rezervlerini işletme maliyeti ve tenör avantajları açısından dünyada çok önemli bir yeri vardır. Bor madenciliği ve ürünlerinin tarihsel gelişimini incelediğimizde bu önemli madenin yeterince değerlendirilmediği

görülmektedir [29]. Borik asit, ilk kez laboratuvar ölçeğinde 1702 tarihinde; endüstriyel olarak da 1830 yılında İtalya'da üretilmiştir. Türkiye'de ilk bor madenciliği ise; 1865 tarihinde Aziziye/Susurluk bölgesindeki pandemitin işletme hakkının Compaigne Industrielle Desmazures şirketine verilmesiyle başlanmıştır. Şirket, Türkiye orijinli madeni kullanarak Fransa'da bir boraks rafineri tesisi kurmuştur. 1887 yıllarında Charles Hanson & Co. Şirketi, Sultançayır rezervlerini işletme hakkını almıştır. Yine aynı yıl İngiltere'de kurulan The Borax Company şirketi, Compaigne Industrielle des Mazures Aziziye rezervlerinin çoğunluk hissesini satın almıştır. 1899 senesinde Borax Consolidated Limited (BCL) şirketi, 1935 yılında ise Türkiye'de maden arama ve işletme faaliyetlerini gerçekleştirmek için Etibank ve MTA kurulmuştur. İlerleyen yıllarda Bigadiç kolemanit rezervleri bazı özel şirketler tarafından işletilmeye başlanmıştır ve Etibank Emet yataklarından ilk cevher üretimi yapılmıştır. Türkiye'nin ilk cevher ihracatı 1959'da gerçekleştirilmiştir. Etibank; 1964 yılında boraks dekahidrat ve 1968 senesinde ise borik asit tesisini işletmeye açmıştır. Yine aynı yıl Bakanlar Kurulu kararı ile Türk Boraks Madencilik A.Ş.'nin tüm maden arama ve işletme hakları Etibank'a devredilmiştir. 1978 senesinde 2172 sayılı yasa ile Bor rezervlerinin tüm madencilik ve işletme haklarının Etibank'a verilmesi kararlaştırılmıştır. İlerleyen yıllarda Kırka I. Bor Türevleri Tesisi, Bandırma II. Borik Asit Tesisi, Kırka II-III. Boraks pentahidrat tesisi ve Emet Borik Asit Tesisi işletmeye açılmıştır [14]. Bor cevheri rezervleri ve bor bileşikleri üreticilerine baktığımızda çok az sayıda ülke ve kuruluşun söz sahibi olduğu görülmektedir. Özellikle Türkiye ve Amerika böyle bir yer altı zenginliğine sahiptir. Üstün nitelikli bor bileşikleri üreticileri arasında A.B.D, Japonya, Çin ve Avrupa'da bulunan çoğu çok uluslu yeterli bilgiye sahip şirketler sayılabilir. Ülkemizde kurulan tesisler ise; gelişmiş teknolojileri temin edemeyerek teknolojik sorunlarla karşılaşmış ve ticari borat üretimi açısından istenilen seviyeye ulaşamamıştır. Böyle bir ortamda sahip olduğumuz cevherin kaliteli ve kazanç getiren ürünlere dönüştürebilmesi için ancak yeterli teknolojik bilgiye sahip olmakla mümkün olacaktır. Ayrıca, dünya devleri arasında yer almak için üretimin ekonomik, çevreyi en az kirletecek şekilde hem kaliteli hem de yeni ürünlerin geliştirilmesine yönelik olmalıdır. Bu sorunların çözümü; üniversite ve araştırma kuruluşlarındaki araştırma ve geliştirmeye yönelik çalışmalara önem verilerek yeni teknoloji ve projelerin geliştirilmesi ile mümkün olabilir [30].

2. KURAMSAL TEMELLER

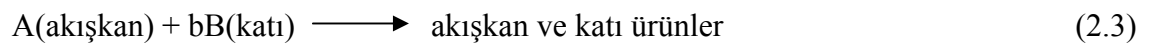
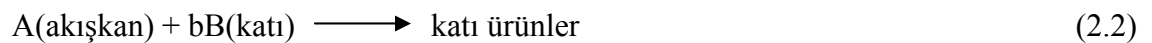
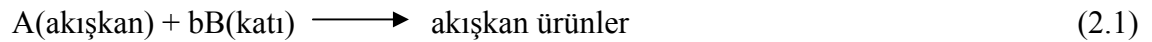
2.1. Kimyasal Kinetik

Kimyasal kinetik, kimyasal reaksiyonların hızıyla ilgilenen bir bilim dalıdır. Belirli koşullarda gerçekleşen reaksiyonların hızını, hızı etkileyen faktörleri ve reaksiyonların hangi basamakları izlediğini incelemektedir. Kimyasal reaksiyonların büyük bir kısmı birçok adımı izleyerek gerçekleşir. Bir reaksiyonun izlediği tek basamaklı tepkimelerin tümü, tepkime mekanizmasını oluşturur ve mekanizmadan atom, iyon veya moleküllerin ne tür olaylara karıştığı görülür. Tepkimelerin hızı, mekanizmadaki en yavaş basamağın hızına eşittir [31]. Kinetik açıdan kimyasal reaksiyonlar, içinde oluştukları fazın tipine ve sayısına göre iki sınıfa ayrılır.

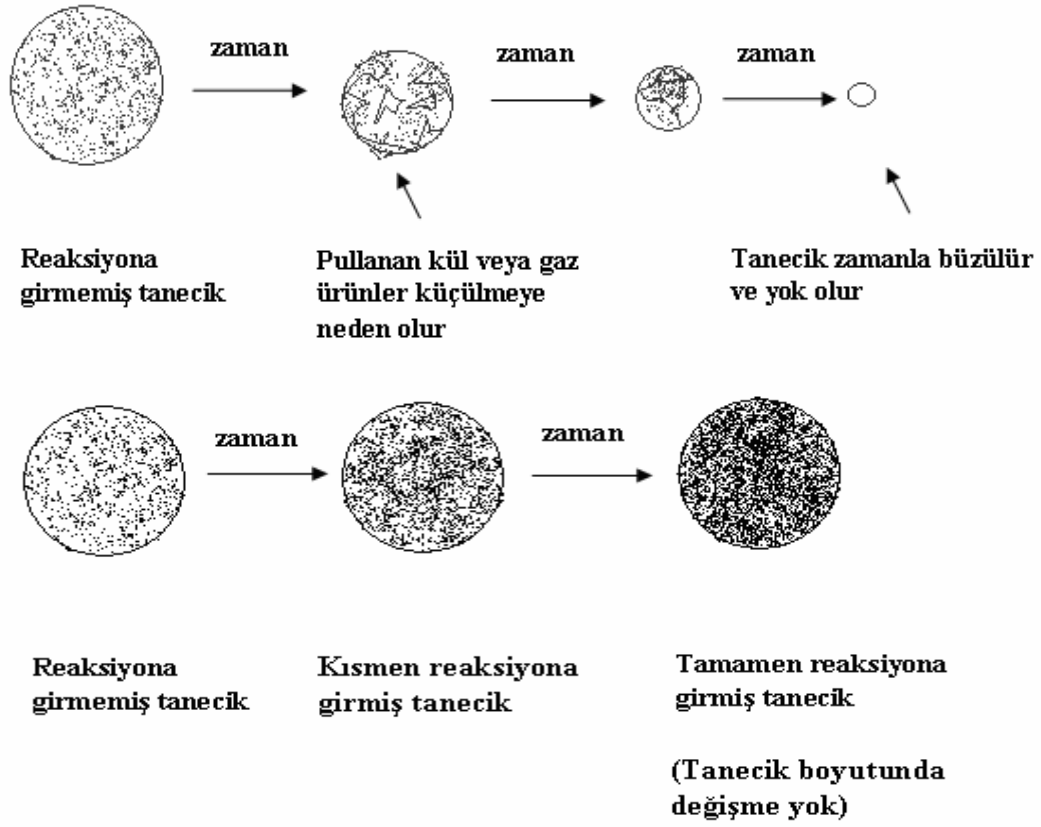
Homojen Reaksiyonlar: Reaksiyona giren maddeler ve reaksiyon ürünleri tek bir faz içerisinde bulunur.

Heterojen Reaksiyonlar: Reaksiyonun meydana gelmesi için en az iki faz gereklidir. Heterojen reaksiyonlar katalitik olan ve katalitik olmayan reaksiyonlar olmak üzere iki şekilde sınıflandırılır. Katalitik olmayan heterojen reaksiyonlar; katı-akışkan (sıvı veya gaz), sıvı-sıvı, sıvı-gaz, katı-katı sistemleri şeklinde olabilir.

Katı-akışkan katalitik olmayan reaksiyon sistemleri endüstride önemli bir yere sahip olup; kimya ve metalurji sanayinde yaygın olarak kullanılır. Bu tip reaksiyonları aşağıdaki gibi gösterilebiliriz [32].



Şekil 2.1'de görüldüğü gibi katı tanecikler çok miktarda safsızlık içeriyorsa, reaksiyon boyunca boyutu değişmeden kalır. Geriye kalan sert ve katı maddeye kül adı verilir. Ayrıca (2.2) ve (2.3) reaksiyonları gereğince katı ürünler meydana geliyorsa, katı taneciklerin boyutunda önemli bir değişim gözlenmez.



Şekil 2.1. Akışkan- katı reaksiyonu ile katı taneciğin davranışının zamanla değişimi [33]

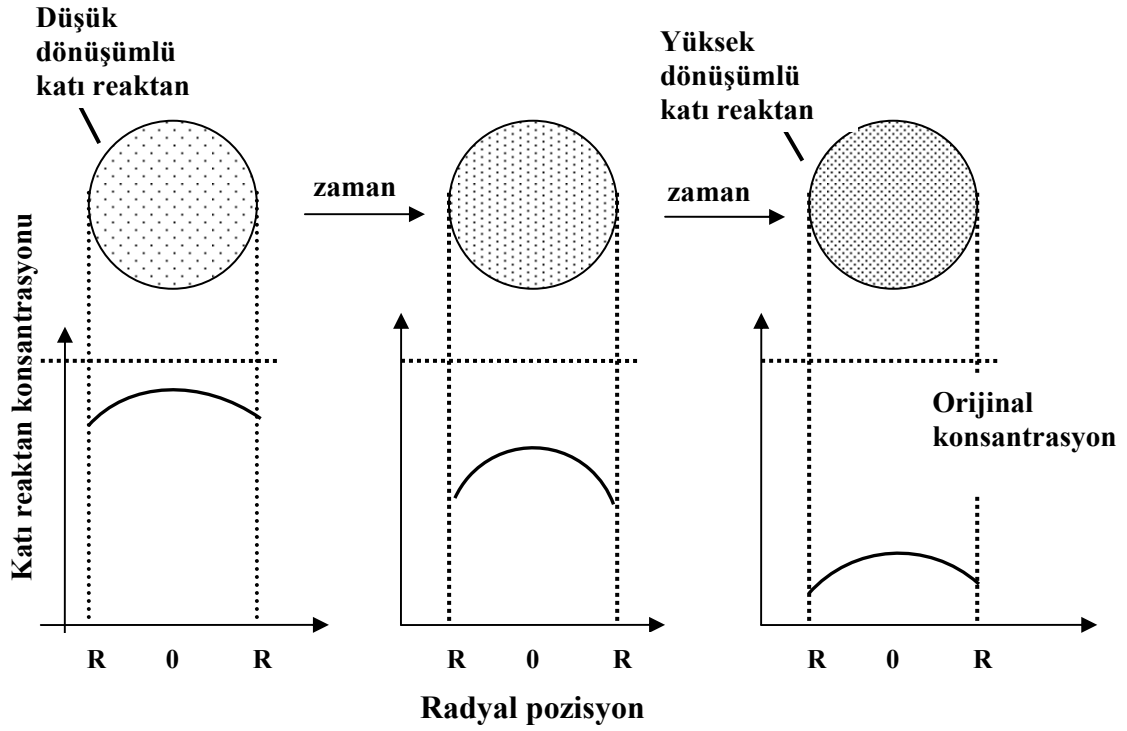
Ancak reaksiyon sırasında katı partikül pul pul ayrılarak bir kül veya ürün oluşturuyorsa partikülün boyutu küçülür. Örneğin saf B olduğu durumda (2.1) reaksiyonunda görüldüğü gibi zamanla partikül boyutunda küçülme meydana gelir.

Akışkanla sarılmış katı taneciklerin katalitik olmayan reaksiyonlarında ilerleyen dönüşüm modeli ve reaksiyona girmemiş çekirdek modelleri kullanılmaktadır.

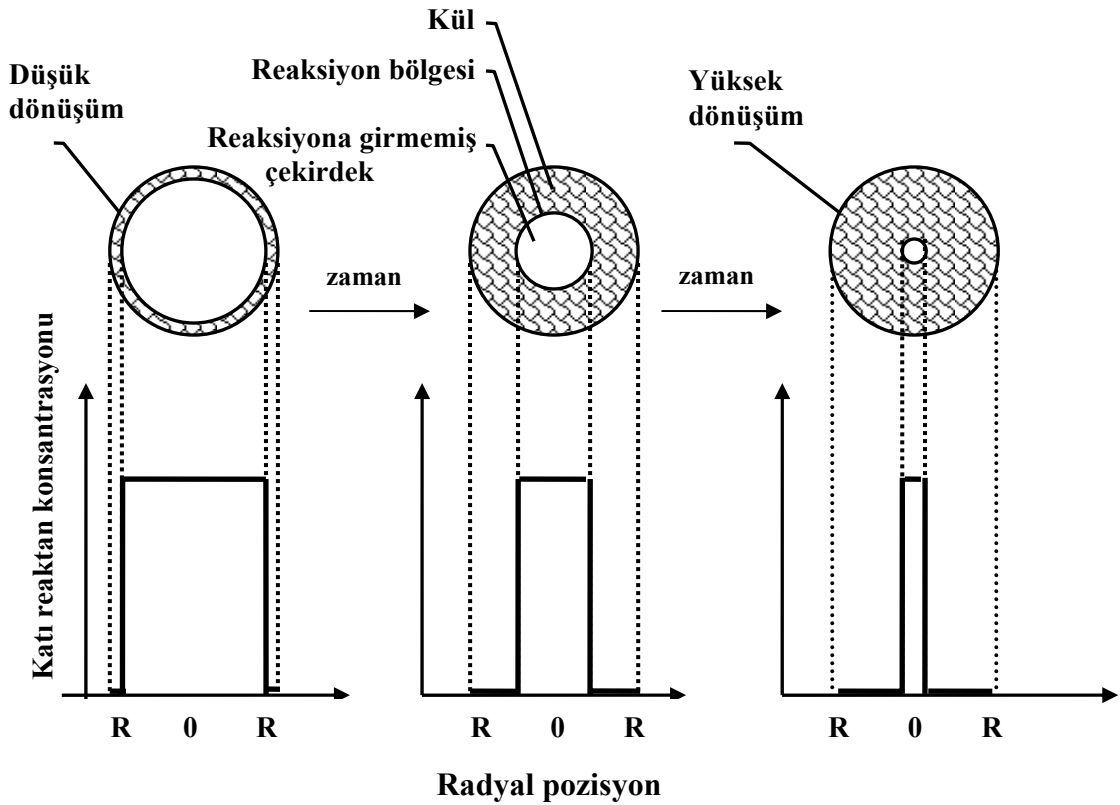
2.2. İlerleyen Dönüşüm Modeli: Bu modelde reaksiyon, katı taneciğin her tarafında gerçekleşir ve taneciğin farklı bölgelerinde farklı reaksiyon hızları elde edilir. Şekil 2.2’de ilerleyen dönüşüm modelinde katı tanecik etrafındaki reaksiyonun ilerleyişi incelendiğinde tanecikte sürekli ve kademeli olarak dönüşümün olduğu görülmektedir.

2.3. Reaksiyona Girmemiş Çekirdek Modeli: Şekil 2.3’de reaksiyona girmemiş çekirdek modelinde katı tanecik etrafındaki reaksiyonun ilerleyişi incelendiğinde başlangıçta, reaksiyonun katı taneciğin dış yüzeyinde meydana geldiği görülmektedir. Reaksiyon bölgesi katı içine doğru hareket eder ve arkasında kül adını verdiğimiz

tamamen dönüşen madde ve inert katı kalır. Böylece reaksiyonun herhangi bir anında reaksiyona girmemiş çekirdeğin boyutunda küçülme meydana gelmiş olur.



Şekil 2.2. İlerleyen dönüşüm modelinde katı tanecik etrafındaki reaksiyonun ilerleyişi [33]



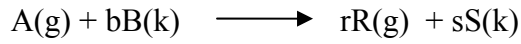
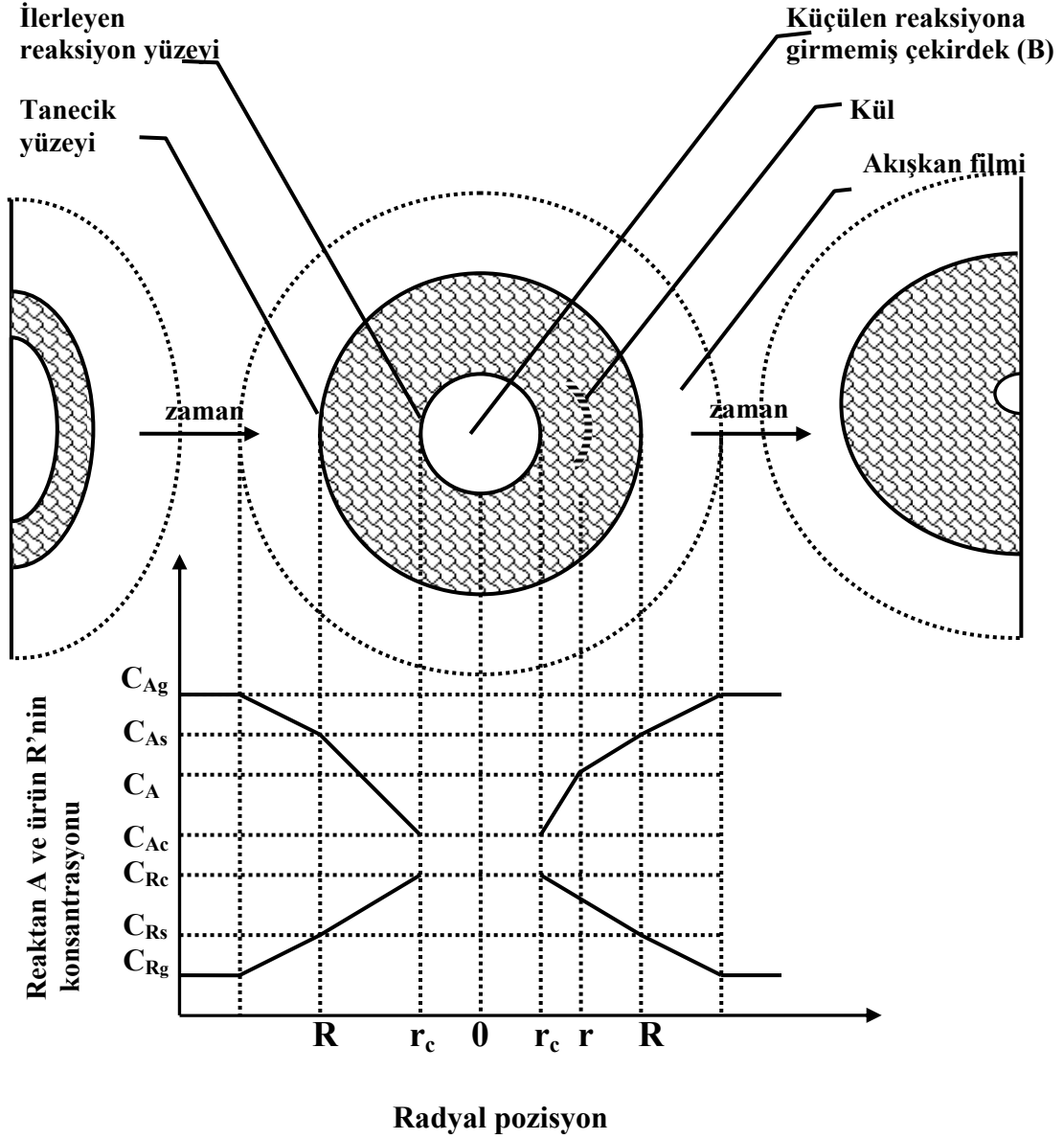
Şekil 2.3. Reaksiyona girmemiş çekirdek modelinde katı tanecik etrafındaki reaksiyonun ilerleyişi [33]

2.3.1. Değişmez Boyutlu Küresel Tanecikler İçin Reaksiyon Hızı

Reaksiyona girmemiş çekirdek modeli Şekil 2.4’de gösterilmiştir. Bu modelde reaksiyon 5 adımda gerçekleşir.

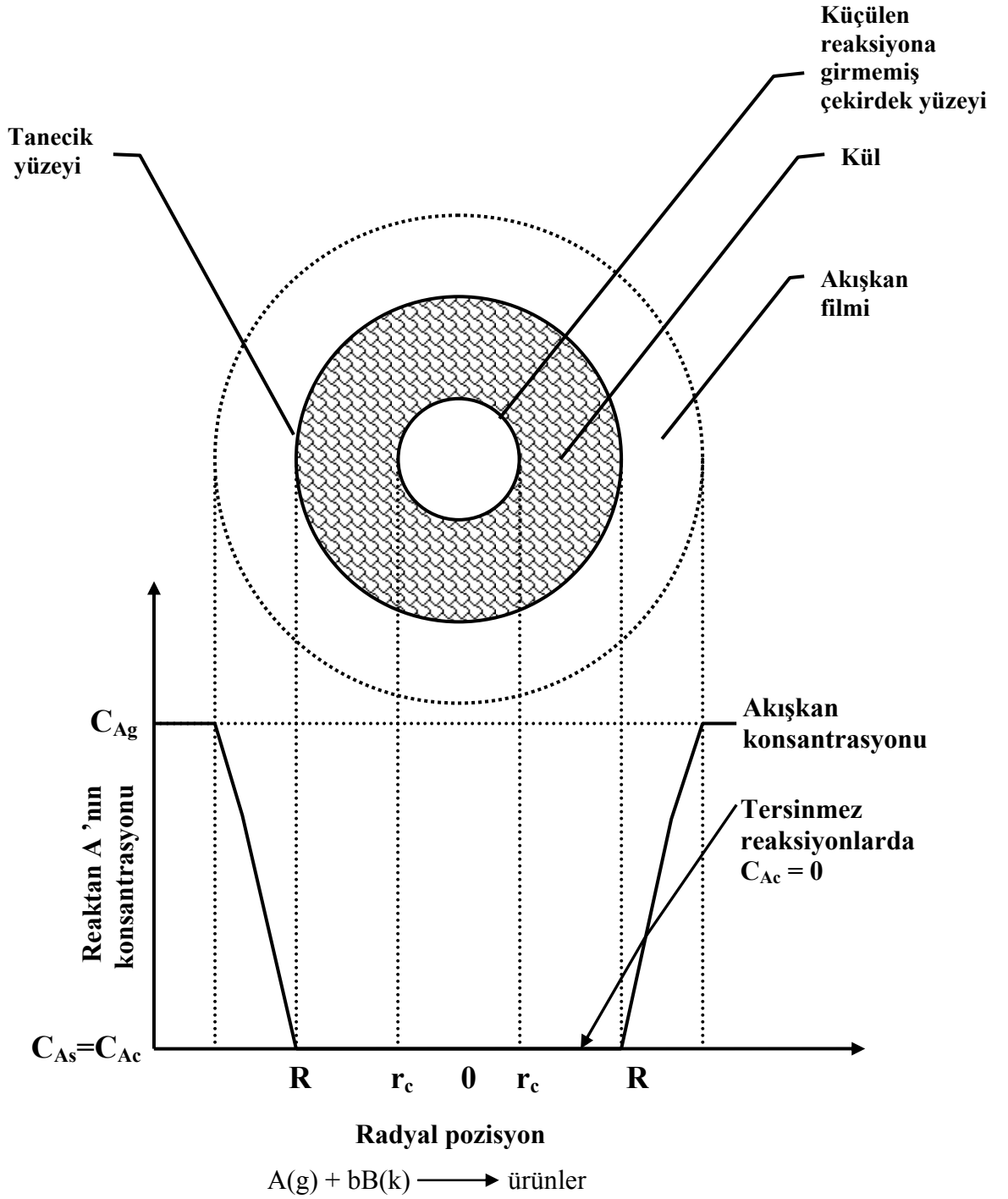
1. Akışkan reaktan A’nın katı taneciği saran akışkan filminden katı yüzeyine difüzyonu
2. Reaksiyona girmemiş çekirdeğin etrafındaki kül filmine akışkan reaktanın (A) nüfuz etmesi ve reaksiyon yüzeyine difüzyonu
3. Katı ve akışkan reaktan arasındaki kimyasal reaksiyon
4. Oluşan akışkan ürünlerin kül filmi geçerek katı dış yüzeyine difüzyonu
5. Akışkan ürünlerin akışkan filminden geçerek tekrar akışkan ortamına difüzyonu

Bu kademelerin tamamı gerçekleşmeyebilir. Örneğin akışkan ürün oluşmuyor veya reaksiyon tersinmez ise 4. ve 5. kademe gerçekleşmez. Reaksiyon boyunca gerçekleşen bu adımların farklı direnç gösterdikleri düşünülür. Bu nedenle adımlardan birinin gösterdiği direnç büyük ise, bu adımın reaksiyon hız kontrol basamağı olduğu kabul edilir. Reaksiyon şartları değiştirildiğinde hız kontrol basamağının değişeceği bilinmelidir. Örneğin, elementer tersinmez reaksiyonlar için 1, 2 ve 3. kademelerin gerçekleştiğini 4 ve 5. kademe gerçekleşmediğini kabul edeceğiz. Tanecik şeklinin silindirik veya plaka olduğu durumlarda hız kontrol basamağının belirlenmesi kolay iken düzenli olmayan bir geometriye sahip taneciklerin kontrol basamaklarının belirlenmesi zordur. Küresel taneciklerin reaksiyon hızı; akışkan filminden difüzyon kontrollü, kül filminden difüzyon kontrollü ve kimyasal reaksiyon kontrollü olarak tanımlanır.



Şekil 2.4. Reaktan ve ürün konsantrasyonlarının gösterimi [33]

Akışkan Filminden Difüzyon Kontrollü: Akışkan filminden kontrol durumunda akışkan fazı reaktanı A'nın konsantrasyonu Şekil 2.5'de görülmektedir. Yüzeydeki kimyasal reaksiyonun çok hızlı olmasıyla reaktan (C_{As}) tükenerek ürüne dönüşmektedir. Bu nedenle konsantrasyon yürütücü kuvveti ($C_{Ag}-C_{As} \cong C_{Ag}$), tanecik yüzeyinde reaksiyon süresince sabittir.



Şekil 2.5. Akışkan filminden difüzyon kontrollü durumda reaksiyona giren taneciğin gösterimi [33]

Reaksiyona girmemiş taneciğin sabit dış yüzeyini (S_{ex}) temel alarak reaksiyon kinetiği türetilebilir. (2.1), (2.2), (2.3) reaksiyon ifadelerindeki stokiometriden yararlanarak $dN_B = b dN_A$ yazılabilir ve (2.4) eşitliği elde edilir.

$$-\left[\frac{1}{S_{ex}}\right] \times \left[\frac{dN_B}{dt}\right] = -\left[\frac{1}{4\pi R^2}\right] \times \left[\frac{dN_B}{dt}\right] = -\left[\frac{b}{4\pi R^2}\right] \times \left[\frac{dN_A}{dt}\right]$$

$$= bk_g (C_{Ag} - C_{As}) = bk_g C_{Ag} = \text{sabit} \quad (2.4)$$

Bu eşitlikte katı içindeki B'nin molar yoğunluğu ρ_B ve taneciğin hacmi V ise katı içindeki B'nin miktarı (2.5) eşitliğinde olduğu gibi yazılabilir.

$$N_B = \rho_B V = \left(\frac{\text{molB}}{\text{m}^3 \text{katı}}\right) \times (\text{m}^3 \text{katı}) \quad (2.5)$$

Reaksiyona girmemiş çekirdeğin hacminde veya yarıçapındaki azalma, katı reaktanın dN_B molünün veya akışkan reaktanın bdN_A molünün harcanması sonucu (2.6) denklemi ile gösterilir.

$$-dN_B = -bdN_A = -\rho_B dV = -\rho_B d\left[\frac{4}{3}\pi r_c^3\right] = -4\pi\rho_B r_c^2 dr_c \quad (2.6)$$

(2.6) denklemini (2.4) denkleminde yerine yazıp düzenlersek, reaksiyona girmemiş çekirdeğin büzülen yarıçapı ile reaksiyon hızı arasındaki (2.7) eşitliği elde edilir.

$$-\left[\frac{1}{S_{ex}}\right] \times \left[\frac{dN_B}{dt}\right] = -\left[\frac{\rho_B r_c^2}{R^2}\right] \times \left[\frac{dr_c}{dt}\right] = bk_g C_{Ag} \quad (2.7)$$

Bu denklemin düzenlenmesi ve $t=0$ 'da $r_c=R$ ve $t=t$ 'de $r_c=r_c$ sınır şartlarında integrasyonu ile reaksiyona girmemiş çekirdeğin zamanla değişimini gösteren denklem bulunur.

$$-\frac{\rho_B}{R^2} \int r_c^2 dr_c = bk_g C_{Ag} \int dt \quad (2.8)$$

$$t = \left[\frac{\rho_B R}{3bk_g C_{Ag}}\right] \times \left[1 - \left(\frac{r_c}{R}\right)^3\right] \quad (2.9)$$

Taneciğin tamamen reaksiyona girmesi durumunda ($r_c=0$) gerekli zaman, $t=\tau$ ise bu değerler eşitlik (2.9)'da yerine yazıldığında eşitlik (2.10) elde edilir.

$$\tau = \left[\frac{\rho_B R}{3bk_g C_{Ag}} \right] \quad (2.10)$$

(2.9) ve (2.10) eşitliklerinin birleştirilmesi ile reaksiyona girmemiş çekirdeğin yarıçapı ile zaman kesri arasındaki ilişki bulunur.

$$\frac{t}{\tau} = 1 - \left[\frac{r_c}{R} \right]^3 \quad (2.11)$$

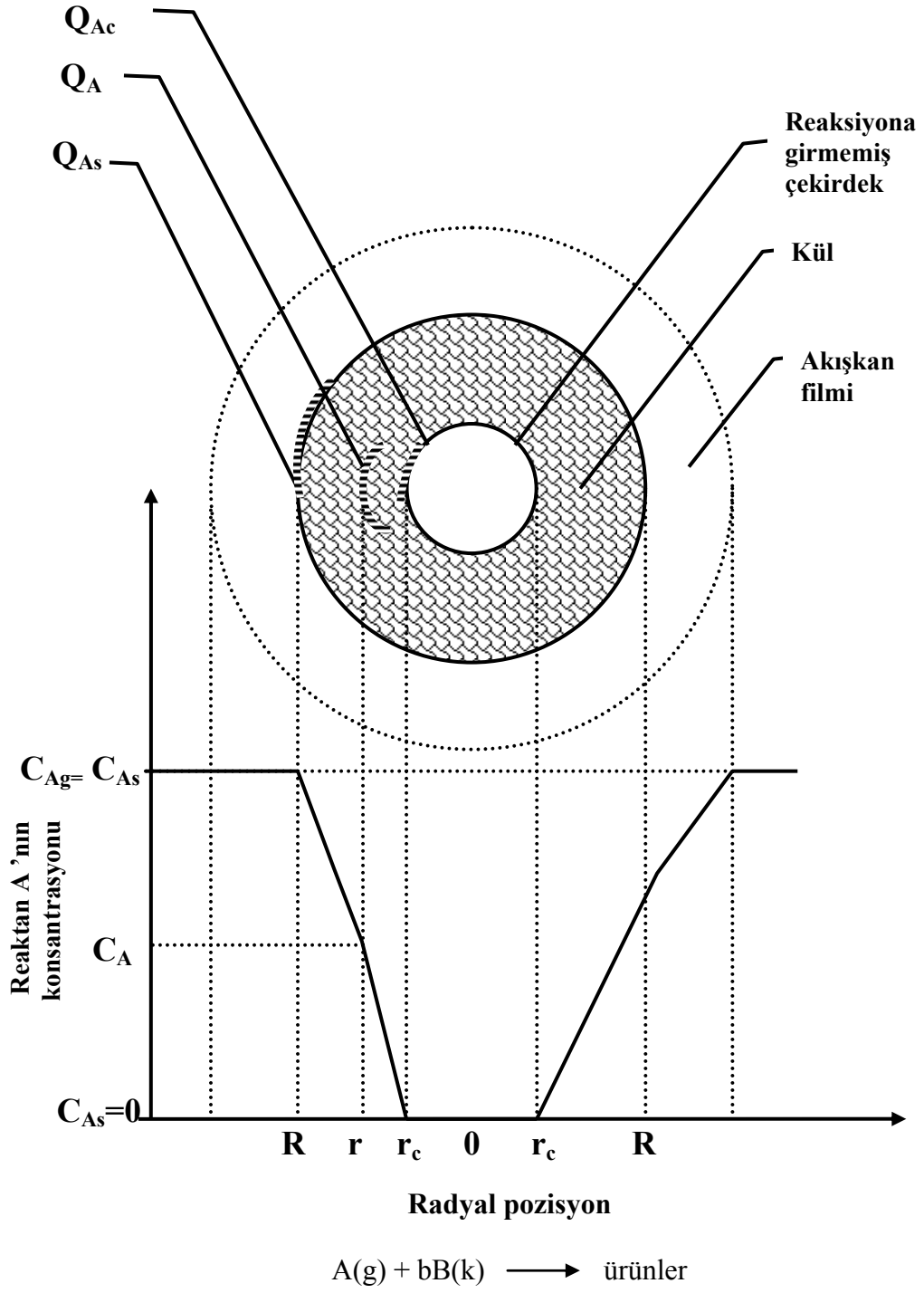
(2.11) eşitliği dönüşüm kesri cinsinden yazılacak olursa, (2.13) eşitliği elde edilir.

1-X_B = (Reaksiyona girmemiş çekirdeğin hacmi/Taneciğin toplam hacmi)

$$= \left[\frac{\frac{4}{3}\pi r_c^3}{\frac{4}{3}\pi R^3} \right] = \left[\frac{r_c}{R} \right]^3 \quad (2.12)$$

$$\frac{t}{\tau} = 1 - \left[\frac{r_c}{R} \right]^3 = X_B \quad (2.13)$$

Kül Filminden Difüzyon Kontrollü: Şekil 2.6'da kül filminden difüzyonunun reaksiyon hızını kontrol ettiği durum gösterilmiştir. Akışkan filminden difüzyon kontrollü sistemde olduğu gibi zaman ve yarıçap arasındaki ifadeyi türetmek için iki basamaklı analiz yapılır. İlk basamakta akı ilişkisini yazmak için kısmen reaksiyona girmiş tanecik incelenir. Daha sonra yazılan bu eşitlik r_c'nin bütün değerleri için (r_c=R ve r_c=0) integre edilir. Şekilde görüldüğü gibi hem reaktan A hem de reaksiyona girmemiş tanecik içeriye doğru hareket etmektedir. Fakat reaksiyona girmemiş taneciğin büzülme hızı, taneciğin merkezine doğru akan A reaktanının akış hızından çok küçüktür. Bu durum herhangi bir zaman aralığında kül filminde A'nın konsantrasyon gradieni düşünüldüğünde, reaksiyona girmemiş çekirdeğin sabit olduğu varsayılır. Bu yaklaşımla reaktan A'nın herhangi bir andaki hızı, reaksiyon yüzeyine doğru difüzyon hızı ile verilir.



Şekil 2.6. Kül filminden difüzyon kontrollü durumda reaksiyona giren taneciğin gösterimi [33]

$$-\frac{dN_A}{dt} = 4\pi r^2 Q_A = 4\pi R^2 Q_{AS} = 4\pi r_c^2 Q_{AC} = \text{sabit} \quad (2.14)$$

Kül filminde A'nın akışı, eşmolar zıt difüzyon prensibine göre Fick Yasası ile ifade edilir.

$$Q_A = D \frac{dC_A}{dr} \quad (2.15)$$

Eşitlik (2.14) ve (2.15)'in birleştirilmesi ile eşitlik (2.16) elde edilir. Bu eşitliğin $r=R$ 'de $C_{Ag}=C_{As}$ ve $r=r_c$ 'de $C_{Ac}=0$ sınır şartlarında integre edilmesi ile herhangi bir anda reaksiyona giren taneciğin şartlarını gösteren eşitlik (2.18) bulunur.

$$-\frac{dN_A}{dt} = 4\pi r^2 D \frac{dC_A}{dr} = \text{sabit} \quad (2.16)$$

$$-\frac{dN_A}{dt} \int \frac{dr}{r^2} = 4\pi D \int dC_A \quad (2.17)$$

$$-\frac{dN_A}{dt} \times \left[\frac{1}{r_c} - \frac{1}{R} \right] = 4\pi D C_{Ag} \quad (2.18)$$

İkinci basamakta, reaksiyona girmemiş çekirdeğin boyutunun zamanla değiştiği kabul edilir. Reaksiyona girmemiş çekirdeğin boyutu için dN_A/dt sabittir. Ancak kül tabakasının kalınlaşması akışkan A'nın difüzyon hızını düşürür. Böylece, eşitlik (2.18)'in integrasyonu ile zaman ve diğer değişkenler arasındaki ilişkiyi gösteren bir ifade elde edilebilir. Ancak bu eşitlik t , N_A ve r_c olmak üzere üç değişkenden oluşmaktadır. Bu nedenle integral almadan önce bu değişkenlerden biri ya elimine edilmeli ya da diğer değişkenler türünden ifade edilmelidir. Film difüzyonunda olduğu gibi N_A ve r_c arasında bir ifade yazılmalıdır. Bu ifade eşitlik (2.6)'da gösterilmiştir. Eşitlik (2.18)'de bu ifadenin yazılması ve $t=0$ 'da $r_c=R$, $t=t$ 'de $r_c=r_c$ sınır şartlarıyla integre edilmesi ile eşitlik (2.20) elde edilir.

$$-\rho_B \int \left[\frac{1}{r_c} - \frac{1}{R} \right] r_c^2 dr_c = bDC_{Ag} \int dt \quad (2.19)$$

$$t = \frac{\rho_B R^2}{6bDC_{Ag}} \left[1 - 3 \left(\frac{r_c}{R} \right)^2 + 2 \left(\frac{r_c}{R} \right)^3 \right] \quad (2.20)$$

Tam dönüşümün gerçekleştiği durumda $r_c=0$ ve gerekli zaman τ ise (2.21) eşitliği bulunur.

$$\tau = \frac{\rho_B R^2}{6bDC_{Ag}} \quad (2.21)$$

Reaksiyona girmemiş çekirdeğin zamanla yarıçapındaki değişim, eşitlik (2.20)'nin (2.21)'e oranlanması ile aşağıdaki ifade elde edilir.

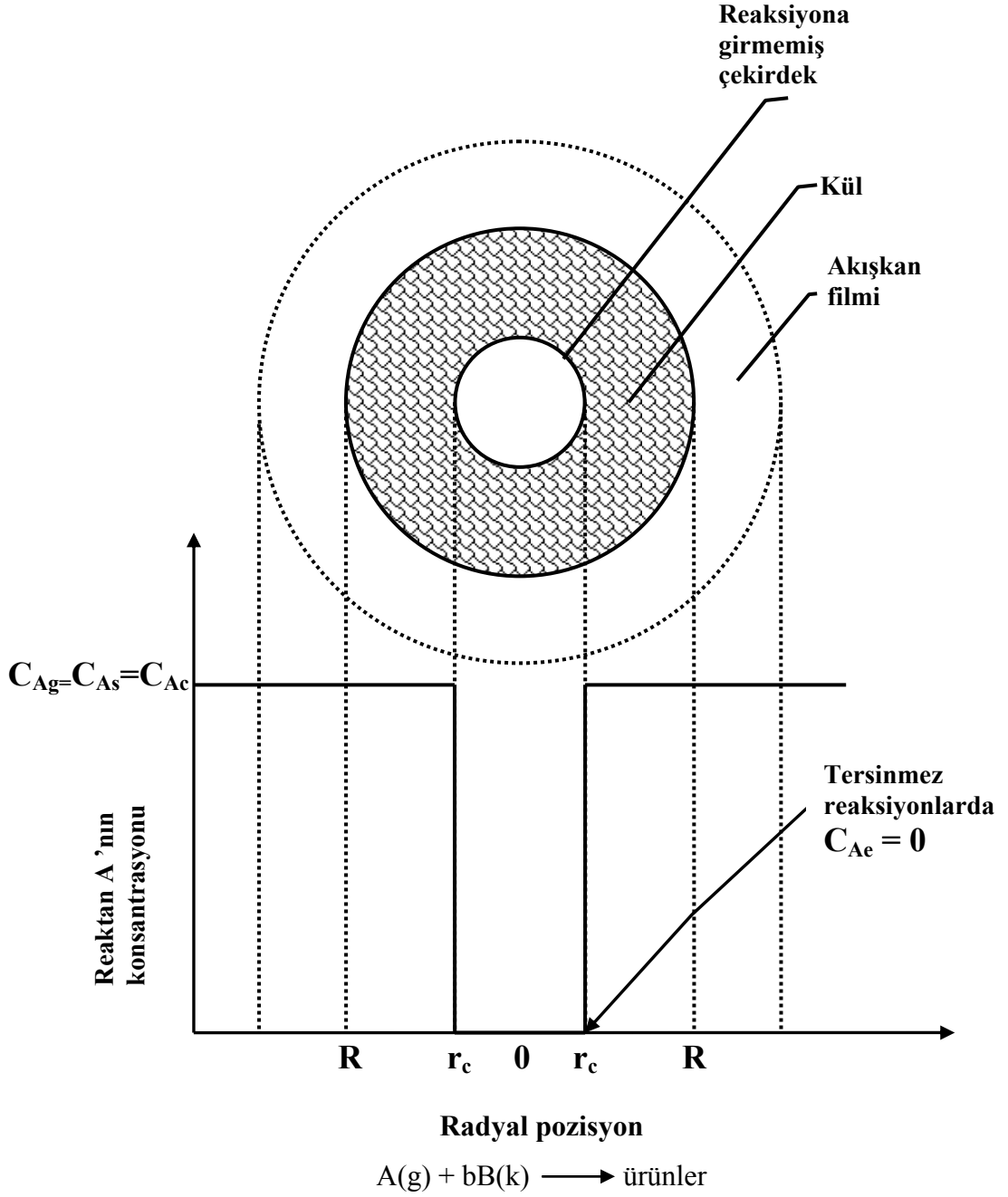
$$\frac{t}{\tau} = 1 - 3 \left[\frac{r_c}{R} \right]^2 + 2 \left[\frac{r_c}{R} \right]^3 \quad (2.22)$$

Bu ifade eşitlik (2.12)'deki dönüşüm kesrini kullanarak düzenlenirse (2.23) denklemi bulunur.

$$\frac{t}{\tau} = 1 - 3(1 - X_B)^{2/3} + 2(1 - X_B) \quad (2.23)$$

Kimyasal Reaksiyon Kontrollü: Kimyasal reaksiyon kontrollü durum için tanecik içindeki konsantrasyon gradieni Şekil 2.7'de gösterilmiştir. Reaksiyon ilerleyişi kül filminden bağımsız olduğu için reaksiyona giren madde miktarı, reaksiyona girmeyen çekirdeğin yüzey alanı ile orantılıdır. Böylece reaksiyona girmeyen çekirdeğin birim yüzey alanı temel alınarak eşitlik (2.1), (2.2), (2.3)'ün stokiometrisinden reaksiyon hızı aşağıdaki gibi bulunur.

$$-\left[\frac{1}{4} \pi r_c^2 \right] \times \left[\frac{dN_B}{dt} \right] = -\left[\frac{b}{4\pi r_c^2} \right] \times \left[\frac{dN_A}{dt} \right] = bk_s C_{Ag} \quad (2.24)$$



Şekil 2.7. Kimyasal reaksiyon kontrollü durumda reaksiyona giren taneciğin gösterimi [33]

Eşitlik (2.6)'da olduğu gibi N_B büzülen yarıçapa göre ifade edilecek olursa, $t=0$ 'da $r_c = R$ ve $t=t'$ 'de $r_c = r_c$ şartlarında integre edilirse aşağıdaki eşitlik bulunur.

$$-\left[\frac{\rho_B 4\pi r_c^2}{4\pi r_c^2} \right] \times \frac{dr_c}{dt} = -\rho_B \times \frac{dr_c}{dt} = bk_s C_{Ag}$$

$$-\rho_B \int dr_c = bk_s C_{Ag} \int dt \quad (2.25)$$

$$t = \left[\frac{\rho_B}{bk_s C_{Ag}} \right] \times (R - r_c) \quad (2.26)$$

$r_c=0$ 'da tam dönüşümün gerçekleşmesi durumunda geçen süre (2.27) eşitliği ile tanımlanır.

$$\tau = \left[\frac{\rho_B R}{bk_s C_{Ag}} \right] \quad (2.27)$$

Taneciğin yarıçapındaki azalma veya dönüşüm kesrindeki artış, eşitlik (2.26) ve (2.27)'nin birleştirilmesiyle bulunur.

$$\frac{t}{\tau} = 1 - \left(\frac{r_c}{R} \right) = 1 - (1 - X_B)^{1/3} \quad (2.28)$$

2.3.2. Küçülen Küresel Taneciklerin Reaksiyon Hızı

Herhangi bir kül filminin oluşmadığı durumda reaksiyona giren taneciğin boyutu zamanla küçülür ve reaksiyon sonunda kaybolur. Bu model birbirini takip eden üç basamaktan oluşmaktadır. Ayrıca bu modelde kül oluşmadığından kül filminin reaksiyon direncine de katkısı olmaz. Dirençlerin kontrolü ile sabit boyutlu taneciklerde olduğu gibi reaksiyon hız ifadesi bulunabilir.

1. Reaktan A'nın akışkan filminden geçerek katı yüzeyine difüzyonu
2. Katı ve reaktan arasındaki yüzey reaksiyonu
3. Katı yüzeyinde oluşan reaksiyon ürünlerinin akışkan filminden geçerek, akışkan kütlelerine difüzyonu

Kimyasal Reaksiyon Kontrollü: Kimyasal reaksiyon kontrollü durumdaki taneciklerin davranışı, değişmez boyutlu küresel taneciklerin davranışıyla aynıdır.

Akışkan Filminden Difüzyon: Akışkan filminden difüzyonda tanecik yüzeyindeki film direnci; katı-akışkan arasındaki relatif hıza, tanecik boyutuna ve akışkanın özelliklerine bağlıdır [33].

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Materyalin Temini ve Hazırlanması

Deneysel çalışmalarda kullanılan kolemanit cevheri Eti Maden İşletmelerine bağlı Bandırma Borik Asit Fabrikasından temin edilmiştir. Kolemanit cevheri görünür safsızlıklarından temizlendikten sonra laboratuvar tipi bir kırıcıda kırılmış ve laboratuvar tipi Retsch marka öğütücüde öğütülmüştür. Öğütülen cevherin ASTM standart elekleri kullanılarak -10 mesh boyutundan geçen kısmı çalışmada kullanılmıştır.

3.1.2. Deneysel Çalışmada Kullanılan Kimyasal Maddeler

3.1.2.1. Kinetik Çalışmalarda Kullanılan Çözeltilerin Hazırlanması

Amonyum Karbonat Çözeltisinin Hazırlanması: Kolemanitin çözünürleştirme denemelerinde Sigma-Aldrich marka $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ kullanılmıştır. Deneysel 2 M $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ stok çözeltisi hazırlanıp istenilen derişimlere seyreltilerek kullanılmıştır.

NaOH Çözeltisinin Hazırlanması: 0.1 M NaOH çözeltisini hazırlamak için 4 g NaOH hassas bir şekilde tartılarak üzeri saf su ile 1000 mL'ye tamamlanmıştır.

Na_2CO_3 Çözeltisinin Hazırlanması: 0.05 M Na_2CO_3 çözeltisi hazırlamak için 110 °C'ye ayarlanmış etüvde sabit tartıma getirilen sodyum karbonattan 5.3 g tartılıp saf su ile 1000 mL hacme tamamlanmıştır.

HCl Çözeltisinin Hazırlanması: 0.1 M HCl çözeltisi hazırlamak için % 37'lik HCl çözeltisinden 8.29 mL alınıp saf su ile 1000 mL'ye tamamlanır.

HCl Çözeltisinin Ayarlanması: Belirli hacimde alınan Na_2CO_3 çözeltisi, HCl çözeltisi ile metil oranj indikatörü eşliğinde rengi kırmızıya dönünceye kadar titre edilir. Harcanan asit miktarından HCl çözeltisinin konsantrasyonu belirlenir.

NaOH Çözeltisinin Ayarlanması: Belirli hacimde alınan ayarlı HCl çözeltisi, NaOH ile fenolftalein indikatörü eşliğinde menekşe rengi oluşuncaya kadar titre edilir. Harcanan baz miktarından NaOH çözeltisinin konsantrasyonu belirlenmiş olur.

EDTA Çözeltisinin Hazırlanması: 0.01 M EDTA çözeltisi hazırlamak için, Titripleks III tuzu etüvde 80 °C'de nemi uzaklaştırıldıktan sonra 3.7224 g hassas şekilde tartılıp saf su ile 1000 mL'ye tamamlanır.

EDTA Çözeltisinin Ayarlanması: EDTA çözeltisinin ayarlanmasında 110 °C’de etüvde bekletilerek suyu uzaklaştırılmış analitik saflıktaki CaCO₃ kullanılır. CaCO₃’ dan 1 g hassas tartılarak 250 mL’lik behere alınır. Buna 10 mL saf su ve 5 mL, 6 N HCl çözeltisi ilave edilip karışımın ağzı kapatılır. Tamamen çözünme sağlandıktan sonra çözelti, balon jöjeye aktarılarak saf su ile 1000 mL’ye tamamlanır. Hazırlanan bu çözeltiden belirli miktar alınarak üzerine pH 6.5 oluncaya kadar NaOH damlatılır ve puffer tablet ilavesi yapılır. Tabletin çözünmesinden sonra pH 10.3 olana kadar NH₃ damlatılıp EDTA ile petrol mavisine dönünceye kadar titrasyon yapılır. Harcanan miktardan EDTA çözeltisinin konsantrasyonu belirlenir.

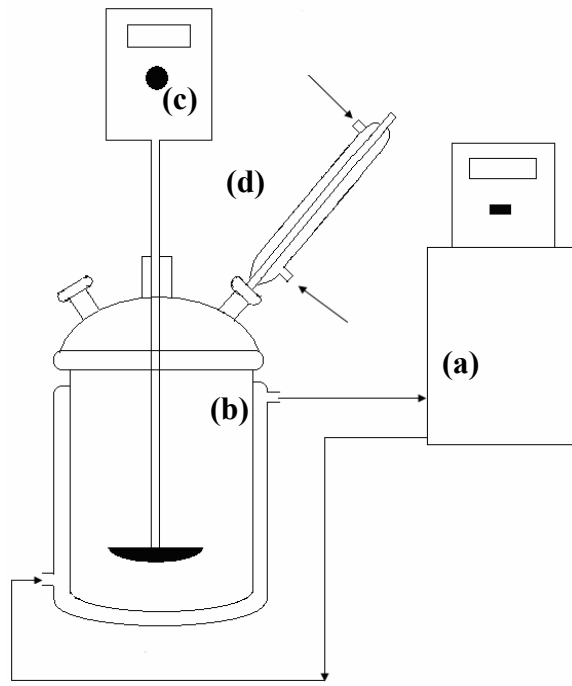
Metil Oranj indikatör çözeltisinin hazırlanması: 0.1 g metil oranj, 100 mL mutlak etil alkolde çözülerek hazırlanmıştır.

Fenolftalein indikatörünün hazırlanması: 0.1 g fenolftalein, 50 mL mutlak etil alkolde çözüldükten sonra üzerine 50 mL saf su ilave edilerek hazırlanmıştır

3.1.3. Kullanılan Alet ve Düzenekler

Numune miktarlarının ölçümlerinde SHINKO–220 marka analitik terazi, pH ölçümlerinde WTW pMX 2000 Microprocessor markalı pH/iyon metre ve kalsinasyon çalışmalarında ise Protherm marka muffle fırın kullanılmıştır. Deneylerde kullanılan ısıtma işlem görmemiş (orijinal) kolemanitin kimyasal içeriğini belirlemek için EDX ölçümleri, Leo Evo-40xVP sistemi ile kombine çalışan Rontech Xflash dedektör kullanılarak yapılmıştır. Orijinal kolemanitin DTA, DSC ve TGA analizleri sırasıyla O₂ atmosferinde 10 °C/dk ısıtma hızı ile Schimatzu DTA–50 model, DSC–50 model, TGA–50 model cihaz kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Orijinal ve farklı sıcaklıkta kalsine örneklerin; yüzey alanları ve yüzey karakterizasyonu 77 K’de N₂ adsorpsiyonunda BET yöntemi ile Micromeritics Tristar 3000 model yüzey analizör ve porozimetri cihazında yapılmıştır. Farklı sıcaklıkta kalsinasyon işlemine tabi tutulan örneklerin kristal özelliklerinin analizi ise; XRD (X-Işını kırınımı) yöntemiyle Rigaku RadB-DMAX II bilgisayar kontrollü X ışını difraktometresi ile CuK α ($\lambda=1,5405 \text{ \AA}$) kullanılarak yapılmıştır. Çözme işlemleri için 500 mL’lik üç boyunlu ceketli cam reaktör kullanılmıştır. Reaktör içeriğini karıştırmak için IKA-WERK marka mekanik karıştırıcı, reaksiyon ortamını belirli bir sıcaklıkta sabit tutmak için HAAKE-D8 marka sabit sıcaklık sirkülatörü kullanılmıştır. Ayrıca çözeltinin buharlaşmasını önlemek için reaktöre geri soğutucu bağlanmıştır. Çözme işleminde kullanılan düzenek Şekil 3.1’ de görülmektedir. Çözünürleştirme işlemi sırasında belirli zaman aralıklarında alınan katı

örneklerin mikroyapı değişimini ve oluşan kristal fazlarını belirlemek için yapılan SEM (Taramalı elektron mikroskobu) görüntüleri, Leo Evo-40xVP model taramalı elektron mikroskobu kullanılarak belirlenmiştir.

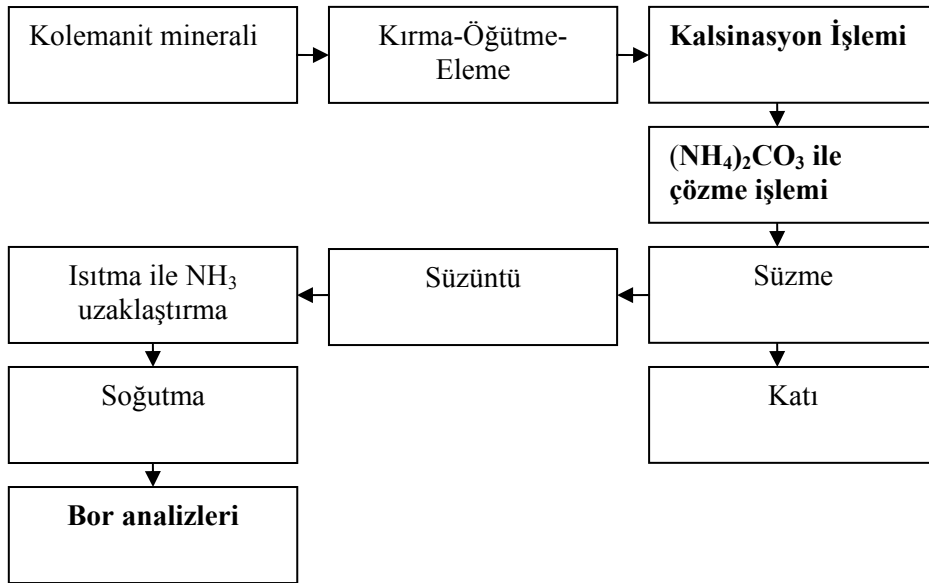


- (a) Sabit Sıcaklık Sirkülatörü
- (b) Ceketli Cam Reaksiyon Kabı
- (c) Mekanik Karıştırıcı
- (d) Geri Soğutucu

Şekil 3.1. Deney düzeneği

3.2. Deneysel Çalışmalar

Bu çalışmada izlenen deneysel akım şeması 3.2’de verilmektedir.



Şekil 3.2. Deneysel akım şeması

3.2.1. Kalsinasyon İşlemi

Kalsinasyon işlemi, -10 mesh boyutundan geçen örnekten yaklaşık 2 g alınıp kapalı krozeyle konularak 350, 375, 400, 450, 500 ve 600 °C sıcaklıklarına ayarlanmış kül fırınında bekletilmesiyle gerçekleştirilmiştir. Bu işlem yaklaşık 6 saat sürede yapılmış, 3 saat sonunda örnek dışarıya alınıp karıştırma işlemine tabi tutulmuş ve tekrar fırına konmuştur. Her bir örnek fırından çıkarıldıktan sonra desikatörde bekletilerek soğutulmuş ve tartılmıştır. Kalsinasyon işlemi sonunda her bir örneğe ait % ağırlık kaybı aşağıdaki formülle hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Ağırlık kaybı} = [(\text{İlk tartım} - \text{Kalsinasyon sonrası tartım}) / \text{İlk tartım}] \cdot 100 \quad (3.1)$$

3.2.2. Çözme İşlemi

Çözme işlemi karıştırılmalı cam reaktörde kesikli olarak gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon kabına 225 mL belirli konsantrasyonlarda amonyum karbonat çözeltisi konulmuş ve istenilen sıcaklık sabitlenerek, reaktör sıcaklığının dengeye gelmesi sağlanmıştır. Belirli miktarlarda alınan orijinal ve kalsine kolemanit örnekleri reaksiyon kabına ilave edilerek sabit bir karıştırma hızında karıştırma yapılarak çözme işlemi istenilen süreye kadar gerçekleştirilmiştir.

3.2.3. Kolemanit Cevherinin ve Reaksiyon Süresi Sonunda Elde Edilen Çözeltilerin Analizi

Ca²⁺ tayini için ise asitte çözüldürülmüş kolemanitten belirli miktarda alınan örneklerin, pH'sı 6.5'a ayarlanmış ve puffer tablet ilavesi yapılmıştır. Daha sonra NH₃ ilave edilerek pH 10.3'e ayarlanmış ve 0.01 M EDTA çözeltisi ile renk petrol mavisine dönünceye kadar titre edilmiştir. Bu tayinde 0.1 M titrasyon çözeltisinin 1 mL'si 5.608 mg CaO'a karşılık gelmektedir. Mineraldeki CaO miktarı aşağıdaki gibi hesaplanmıştır.

$$X_{\text{CaO}} = \text{Çözeltiye geçen CaO} / \text{Orijinal örnekteki CaO} \quad (3.2)$$

Amonyum karbonatla çözünme reaksiyonunda dönüşüm kesrini hesaplamak için belirli bir reaksiyon süresi sonunda karıştırıcı durdurulup tepkime ortamından analize yetecek miktarda reaktör içeriği alınıp mavi bantlı süzgeç kağıdı kullanılarak hemen süzülür. Süzüntüdeki B₂O₃ analizi volümetrik yöntemle yapılmıştır.

B₂O₃ tayini için süzüntülerden alınan örnekler, bir süre ısıtılmış ve ortamda bulunan amonyak uzaklaştırıldıktan sonra soğutulmuş, çözeltinin pH'sı 7.6'ya ayarlanmış ve mannitol ilavesi yapılmıştır. Daha sonra pH 7.6'ya gelinceye kadar fenolftalein indikatörü yanında 0.1 M NaOH ile titre edilerek mineralin B₂O₃ çözünme kesri hesaplanmıştır. Bu tayinde 1 mL 0.1 M titrasyon çözeltisi 3.482 mg B₂O₃'e karşılık gelmektedir. B₂O₃ çözünme kesri aşağıdaki gibi hesaplanmıştır.

$$X = \text{Çözeltiye geçen B}_2\text{O}_3 / \text{Orijinal örnekteki B}_2\text{O}_3 \quad (3.3)$$

3.2.4. Çözme İşleminde Kullanılan Parametreler

Kalsine kolemanitin (NH₄)₂CO₃ çözeltilerindeki çözünürlüğü üzerine; kalsinasyon sıcaklığı, (NH₄)₂CO₃ konsantrasyonu, reaksiyon sıcaklığı, katı/sıvı oranı ve karıştırma hızı parametrelerinin etkileri araştırılmıştır. Bu parametreler 0 ile 45 dakika arasında değişen reaksiyon sürelerinde yapılan denemelerle incelenmiş olup Çizelge 3.1'de çalışma şartları özetlenmiştir.

Çizelge 3.1. Çözme işleminde kullanılan parametreler

Deney numarası	Kalsinasyon sıcaklığı (°C)	(NH ₄) ₂ CO ₃ Konsantrasyonu (M)	Katı/sıvı oranı (g/mL)	Karıştırma hızı (rpm)	Sıcaklık (°C)
1	orijinal	0.50	0.010	400	30
2	350	0.50	0.010	400	30
3	375	0.50	0.010	400	30
4	400	0.50	0.010	400	30
5	450	0.50	0.010	400	30
6	500	0.50	0.010	400	30
7	600	0.50	0.010	400	30
8	400	0.25	0.010	400	30
9	400	1.00	0.010	400	30
10	400	2.00	0.010	400	30
11	400	0.50	0.005	400	30
12	400	0.50	0.020	400	30
13	400	0.50	0.030	400	30
14	400	0.50	0.010	200	30
15	400	0.50	0.010	300	30
16	400	0.50	0.010	500	30
17	400	0.50	0.010	400	25
18	400	0.50	0.010	400	35
19	400	0.50	0.010	400	40
20	400	0.50	0.010	400	45

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

4.1. Kolemanitin Kimyasal Analizi

Bandırma Borik Asit Fabrikasından temin edilen kolemanit cevherinin kimyasal analizi EDX ve volümetrik yöntem kullanılarak belirlenmiştir. Kimyasal analiz sonuçları, Çizelge 4.1’de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Kolemanitin kimyasal analizi

Bileşenler	Bileşim (%)
B ₂ O ₃	44.65
CaO	26.75
H ₂ O	22.20
SrO	1.56
As ₂ O ₃	1.12
SiO ₂	1.09
MgO	0.54
Na ₂ O	0.33
Fe ₂ O ₃	0.31
Diğerleri	1.44
Toplam	100

4.2. Kalsine Kolemanit Örneklerinin Kimyasal Analizleri

Bor mineralleri genellikle yapılarında kristal suyu bulundurmaktadır. Bu minerallerden örneğin; kolemanit, üleksit, tinkal belirli sıcaklıklarda yapılarındaki kristal sularının tamamını ya da bir kısmını kaybederek parçalanmakta ve genleşmeye uğramaktadır [34]. Yapılan bu çalışmada -10 mesh boyutundan geçecek şekilde elenmiş kolemanit örneğinin 350, 375, 400 ve 450 °C sıcaklıklarda yaklaşık 6 saat süreli kalsinasyonu ile elde edilen kalsine örneklerin kütle kaybı ve kimyasal içerikleri belirlenerek sonuçlar Çizelge 4.2’de gösterilmiştir. 400 °C’deki kalsinasyon esnasında sıçramalar meydana geldiği için bu sıcaklıktaki % ağırlık kaybı değerleri hem kalsinasyon hem de deneysel sonuçlar dikkate alınarak hesaplanmıştır. Kalsinasyon sıcaklığındaki artışa bağlı olarak % ağırlık kaybı ve % B₂O₃ içeriğinin arttığı belirlenmiştir. Şekil 4.1’de verilen kalsinasyon sıcaklığı ile kolemanitteki % ağırlık kaybı grafiği incelendiğinde 400 °C civarında kolemanitin kristal suyunun büyük bir kısmını kaybettiği görülmektedir.

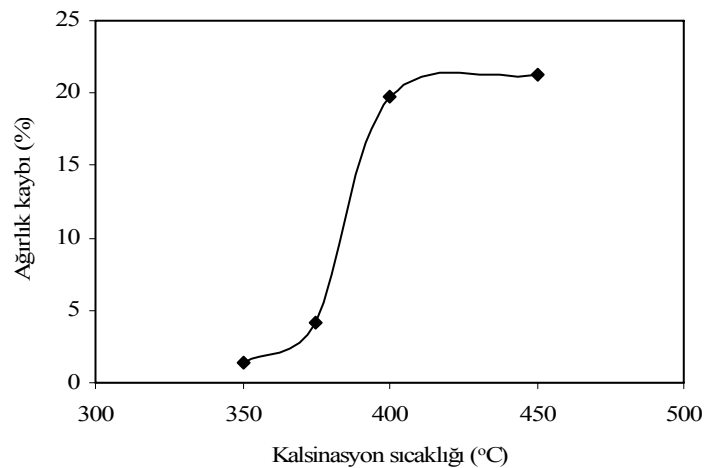
Gülensoy ve Kocakerim [35] tarafından yapılan çalışmada da orijinal (ısıtılmış görmemiş) kolemanit örneğinin farklı sıcaklıktaki kalsinasyonu neticesinde suyun

uzaklaşmasıyla kalan kütlenin yüzde bileşiminde değişimler olmuştur. Orijinal örneğin % B₂O₃ içeriği 50.81 iken 350, 400, 450, 500, 600 ve 700 °C’de gerçekleştirilen kalsinasyon işlemi sonucunda bu değerlerin sırasıyla % 52.06, 62.19, 64.81, 64.89, 65.07, 65.07 değerine ulaştığı belirlenmiştir.

Alkan [36] tarafından yapılan benzer bir araştırmada Kütahya-Emet’deki Espey ocağından temin edilen kolemanit ve Eskişehir-Kırka yatağından temin edilen üleksitin kalsinasyonu sonucunda ısı işlem davranışları karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. Kolemanit, 300 °C civarında kristal suyunun çok az bir kısmını kaybetmiş, 380 °C’den sonra % ağırlık kaybında ani bir artış olmuş ve 400 °C’de kristal suyunun büyük bir kısmını kaybetmiştir. Üleksitin ise 200 °C’ ye kadar su kaybının hızlı bir şekilde gerçekleştiği ve 400 °C civarında ise kristal suyunun büyük bir bölümünü kaybettiği tespit edilmiştir.

Çizelge 4.2. Kolemanit ve kalsinasyon ürünlerinin yüzde bileşimleri

Örnekler	Kütle Kaybı (%)	B ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	H ₂ O (%)	Safsızlık (%)
orijinal		44.65	26.75	22.20	6.40
350°C kalsine	1.35	45.26	27.12	21.13	6.49
375 °C kalsine	4.08	46.55	27.89	18.88	6.66
400 °C kalsine	19.69	55.60	33.31	3.12	7.97
450 °C kalsine	21.28	56.72	33.98	1.17	8.13

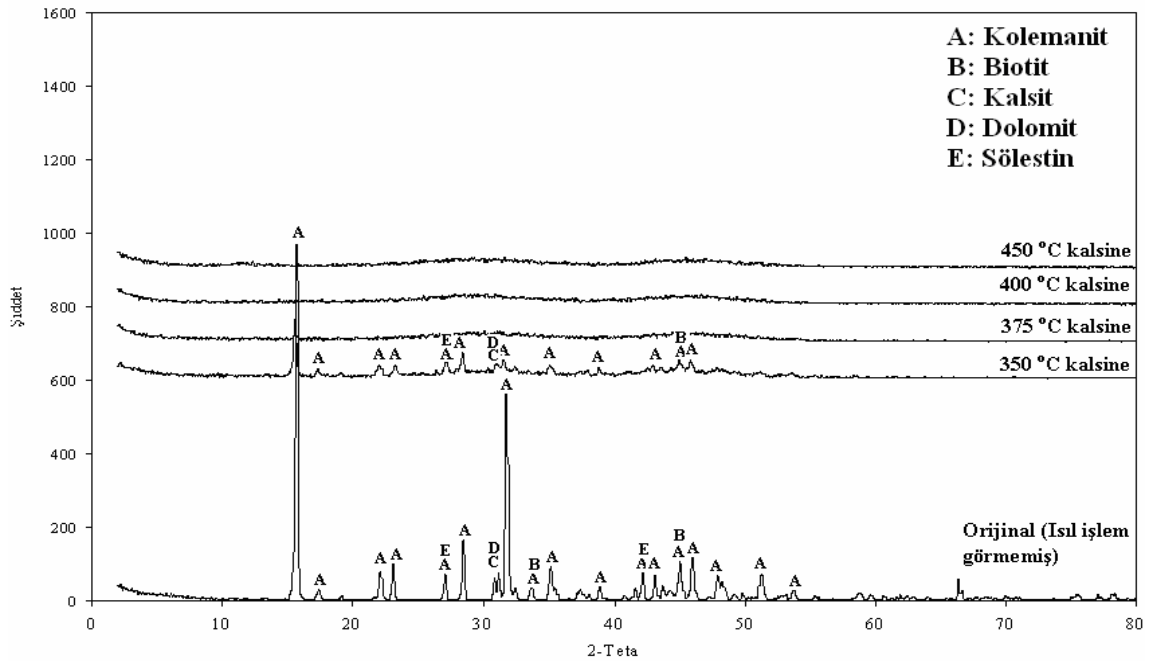


Şekil 4.1. Kalsinasyon sıcaklığı ile kolemanitteki % ağırlık kaybı

4.3. Kolemanit Cevheri ve Kalsine Örneklerin XRD Analiz Sonuçları

X-ışını kırınımı yöntemi, kristal yapıları malzemelerdeki kristal fazlarını belirlemek için kullanılır. Şekil 4.2 incelendiğinde yapıdaki temel kristal fazın kolemanit olduğu bunun yanı sıra sölestin, kalsit, dolomit gibi safsızlıkların bulunduğu görülmektedir. Yapılan mineralojik araştırmalarda da tüm borat yataklarında değişik oranlarda borat dışı minerallerin bulunduğu tespit edilmiştir. Borat mineralleri, çoğunlukla kalsit, dolomit, jips, anhidrit, sölestin, realgar ve orpiment ile bir arada bulunmaktadır. Kalsit, zeolit, kuvars, çört ve jips genellikle bütün yataklarda yaygındır. Tüm yataklarda montmorillonit ve illit yaygın kil mineralleridir [29].

Farklı sıcaklıklarda yaklaşık 6 saat süre ile yapılan ısıtma işlemi (350, 375, 400, 450 °C) sonrasında kolemanitin yapısında meydana gelen faz dönüşümleri de Şekil 4.2’de gösterilmiştir. Kalsine edilen örneklerin sıcaklık artışına paralel olarak kristal fazlara ait pik şiddetlerinin zayıfladığı ve piklerin yok olmaya başladığı, yaklaşık olarak 375 °C’de kristallerin amorf yapıya dönüştüğü belirlenmiştir. Bazı araştırmacılar tarafından yapılan çalışmalarda da kolemanitin kalsinasyonla kimyasal bileşim ve kristal yapısının değişime uğradığı yaklaşık olarak 380 °C’den sonra sıçramaların olduğu ve yapının amorflaştırıldığı ifade edilmektedir [6, 34, 37].



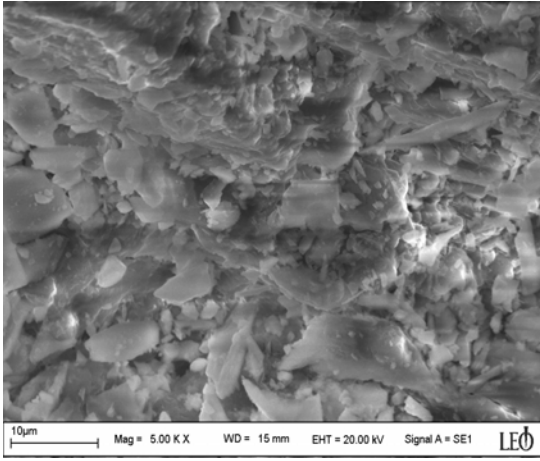
Şekil 4.2. Orijinal ve ısıtma işlem uygulanmış kolemanitin X-ışını kırınım deseni

4.4. Kolemanit Cevheri ve Kalsine Örneklerin BET Analiz Sonuçları

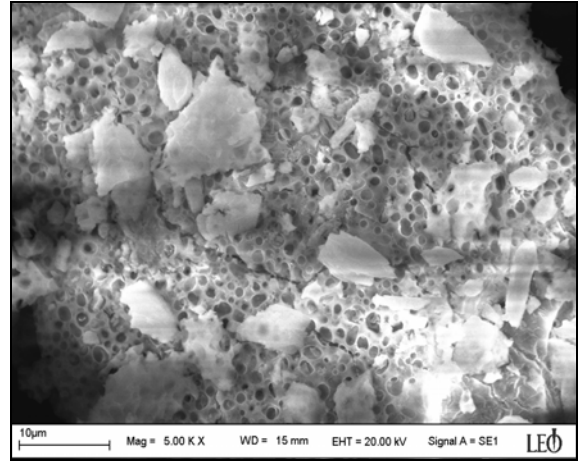
Cevher ve kalsine örneklerin yüzey alanları Çizelge 4.3’de verilmiştir. Orijinal, 375, 400 ve 450 °C’de kalsine edilen örneklerde kalsinasyon sıcaklığı arttıkça yüzey alanlarında da artış gözlenmektedir. Ayrıca, 400 ve 450 °C’de kalsine edilen örneklerde yapıdaki suyun büyük bir kısmının uzaklaşmasıyla yüzey alanlarında büyük bir artış olduğu belirlenmiştir. Orijinal ve 400 °C’de kalsine edilen örneklerin Şekil 4.3 a ve b’de verilen SEM görüntüleri incelendiğinde 400 °C’deki kalsine örneğin yapısının değişerek gözeneklerin oluştuğu görülmektedir.

Çizelge 4.3. Orijinal ve kalsine örneklerin yüzey alan değerleri

Örnekler	S_{BET} (m ² /g)
Orijinal	0.2679
375 °C kalsine	0.3614
400 °C kalsine	1.1410
450 °C kalsine	1.2990



Şekil 4.3 a.



Şekil 4.3 b.

Şekil 4.3 a. Orijinal (ısıtılmamış) kolemanitin SEM görüntüsü

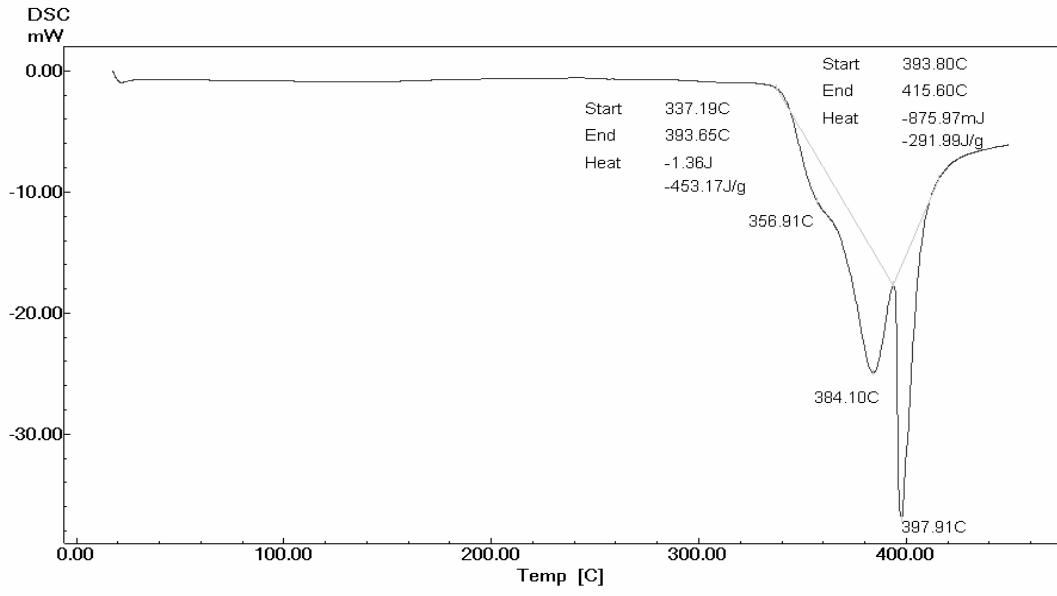
b. 400 °C’de kalsine edilen kolemanitin SEM görüntüsü

4.5. Kolemanit Cevherinin Termal Analiz Sonuçları

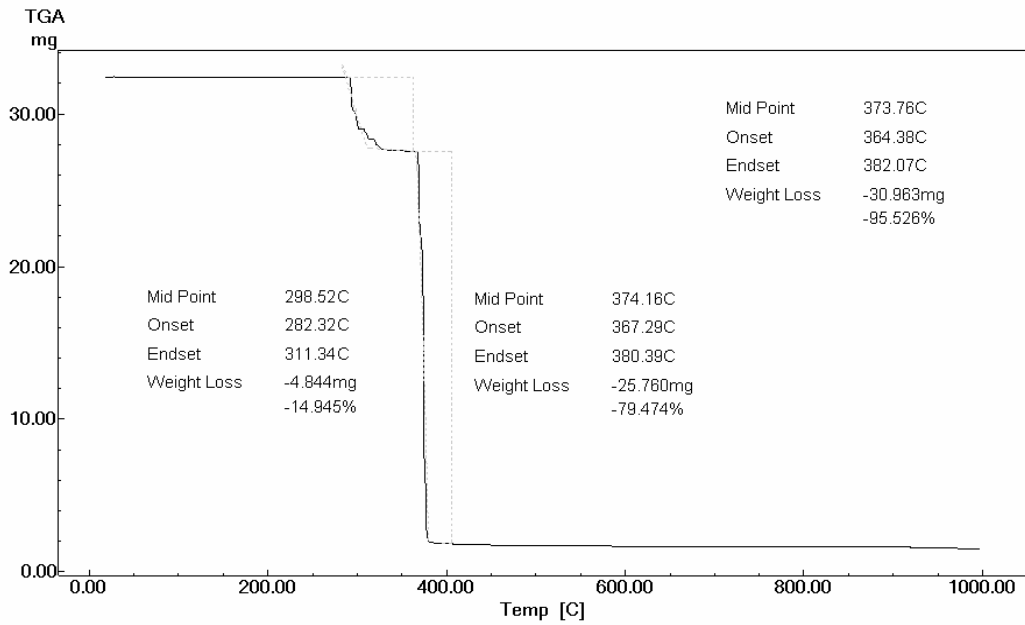
Bir maddenin belli bir sıcaklık programı altında yapısında meydana gelen değişikliklerin incelendiği, tepkimede absorblanan veya açığa çıkan ısının ölçüldüğü metodların hepsi termal analiz metodları olarak adlandırılır. Kolemanitin ısı işlem karşısındaki davranışlarını belirlemek için termogravimetrik analiz (TGA), diferansiyel termal analiz (DTA) ve diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) ölçümleri yapılmıştır.

Waclawska ve Stoch [37] kolemanitin termal bozunmasını inceledikleri çalışmada bozunmanın 350 °C'de (OH) gruplarının kırılmasıyla başladığını ve 363 °C'de ise zincire bağlı H₂O moleküllerinin ayrıldığını tespit etmişlerdir. Ayrılan su moleküllerinin gözenekte kaldığını ancak daha sonra 378 °C'de patlama yoluyla serbest hale geçtiği, geri kalan suyun ise 650 °C'ye kadar yavaş uzaklaştığını belirlemişlerdir. 368 °C'de yapının amorfleştiği, yaklaşık 741 °C'de ise yapının yeniden Ca₂B₆O₁₁ kristaline dönüştüğünü belirlemişlerdir.

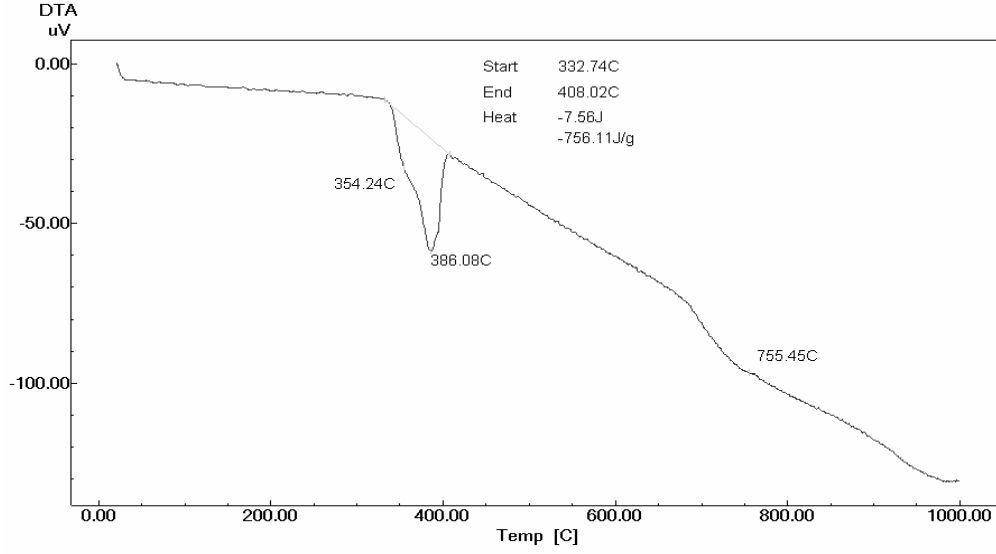
Kolemanitin Şekil 4.4 'de verilen DSC termogramı incelendiğinde 337–415 °C arasında iki keskin endotermik pik görülmektedir. Bunlardan birincisi 384 °C'de gelen piktir. Bu pik 356 °C'de ayrı bir omuz vermiştir. Diğer pik ise 397 °C'de dehidratasyon pikidir. Ancak toplam kütle değişimi % 14.945 + % 79.474 = % 95.526 olduğu için kolemanitin kalsinasyonu esnasında sıçradığı anlaşılmaktadır. Şekil 4.5'de verilen TGA spektrumu incelediğinde ikinci keskin kütle kaybının olduğu görülmektedir. Bu da kolemanitin sıçramasından kaynaklanmaktadır. Ayrıca Şekil 4.6'da verilen DTA termogramında ise 755 °C'de gelen ekzotermik kristalizasyon pikinin çok keskin gözlenmemesi, % 4.5 kolemanit kaldığı için pik şiddetindeki düşüşe neden olmaktadır, şeklinde yorumlanabilir. Ayrıca endotermik dehidratasyon pikleri DTA termogramında 354 ve 386 °C'de iki pik olarak görülmekte, toplam su kaybı ise 756.11 J/g enerji kaybı ile gerçekleşmektedir. Bu enerji kaybı ile suyun uzaklaşması yapının gözenekli olmasına neden olmaktadır. Şekil 4.5'de görüldüğü gibi yaklaşık olarak 370 °C'ye kadar olan sıcaklıklarda su kaybı çok az olmakta, bu sıcaklık civarındaki ağırlık kaybındaki ani artışlar gözeneklerde kalmış olan bu suyun patlama yoluyla bünyeden uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır. Bu durum literatürle de uyum göstermektedir [37].



Şekil 4.4. Kolemanit mineralinin DSC termogramı



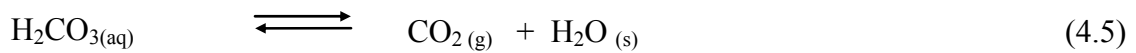
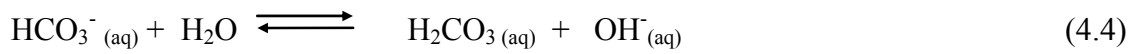
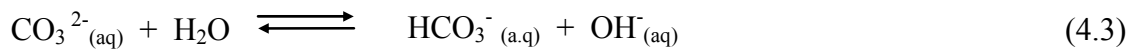
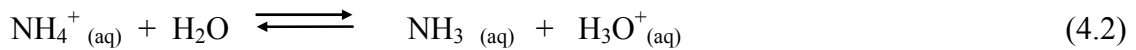
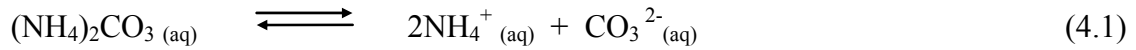
Şekil 4.5. Kolemanit mineralinin TGA termogramı



Şekil 4.6. Kolemanit mineralinin DTA termogramı

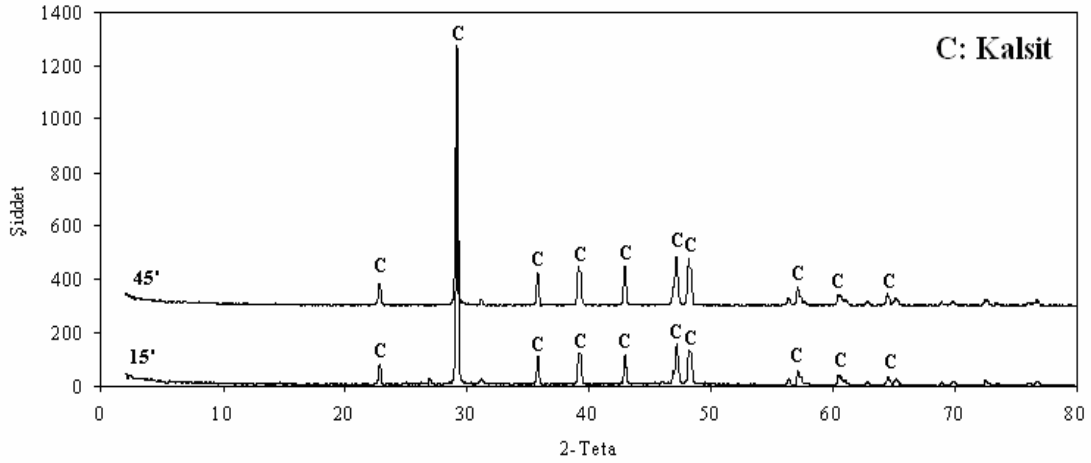
4.6. Kalsine Kolemanitin Çözünme Reaksiyonları

400 °C’de kalsine edilmiş kolemanit örneklerinin kesikli bir reaksiyon kabında 0.25–2.00 M çözelti konsantrasyonu, 200–500 rpm karıştırma hızı, 25–45 °C reaksiyon sıcaklığı, 0.005–0.030 g/mL katı/sıvı oranı şartlarında 0–45 dakika reaksiyon sürelerindeki çözünürlüğü incelenmiştir. Kolemanitin amonyum karbonatlı ortamda çözünürlüğü aşağıda belirtilen reaksiyonlardan yararlanılarak açıklanabilir.

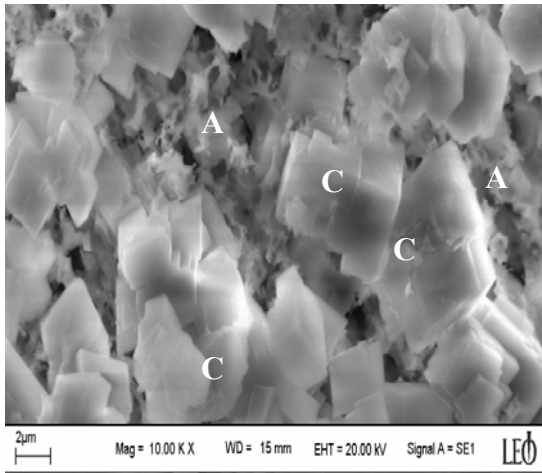


400 °C’de kalsine edilmiş kolemanitin 0.010 g/mL katı/sıvı oranı, 0.50 M $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ konsantrasyonu, 30 °C reaksiyon sıcaklığı ve 400 rpm karıştırma hızı şartlarında çözünürlüştürme işlemi yapılmıştır. Bu işlemin 15 ve 45 dakikalık reaksiyon süreleri sonunda çözelti katısından ayrılmıştır. Elde edilen katının XRD ve SEM analizleri yapılmış olup, X-ray spektrumu Şekil 4.7’de ve SEM görüntüsü ise Şekil 4.8 a-b’de verilmiştir. Orijinal kolemanit ve 15, 45 dakikalık reaksiyon süresi sonunda elde edilen katının X-ray spektrumlarının karşılaştırılması neticesinde kullanılan kolemanitin amorf

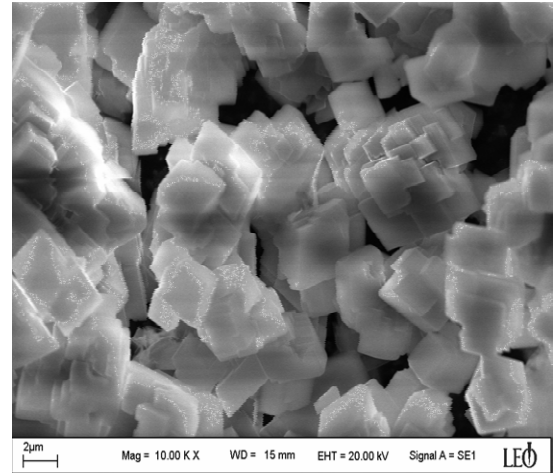
olması nedeniyle kolemanite ait piklerin görülmediği oluşan kalsite ait piklerin görüldüğü belirlenmiştir. Şekil 4.8 a'daki SEM görüntüsünde; kalsit (küp şeklindeki yapılar) ve az miktarda reaksiyona girmemiş kolemanitin (yumak şeklinde) olduğu, Şekil 4.8 b'deki görüntüde ise yapının yalnızca kalsitten ibaret olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 4.7. 15 ve 45 dakikalık çözme işlemi sonunda oluşan çökeleğin X-ışını kırınım desenleri



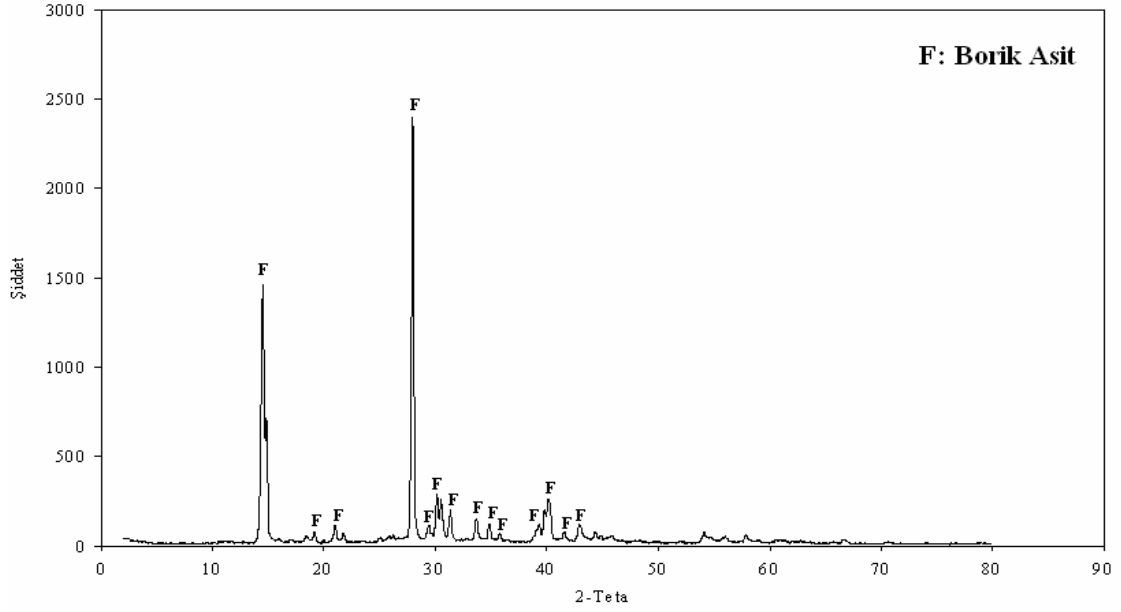
Şekil 4.8 a.



Şekil 4.8 b.

Şekil 4.8. Değişik reaksiyon süreleri sonunda reaksiyona girmeyen ve oluşan katının SEM görüntüleri (a. 15 dakikalık reaksiyon süresi b. 45 dakikalık reaksiyon süresi)

Ayrıca 45 dakikalık reaksiyon sonucunda elde edilen süzüntünün bir miktar buharlaştırılıp soğutulması sonucunda oluşan kristallerin; Şekil 4.9'da verilen X-ışını kırınım deseni incelendiğinde reaksiyon ürününün H_3BO_3 olduğu görülmektedir.



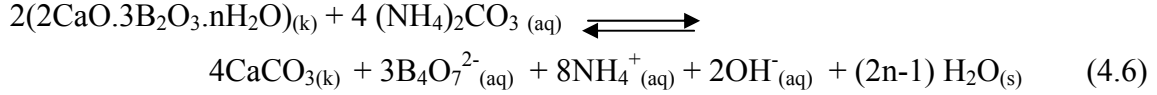
Şekil 4.9. 45 dakikalık çözme işlemi sonunda elde edilen çözeltinin kristallendirilmesi ile hazırlanan örneğin X-ışını kırınım deseni

Sentezlenen örneğe (H_3BO_3) ve standardına ait değerler [38] karşılaştırıldığında Çizelge 4.4'deki sonuçlar elde edilmiştir. Sentezlenen örneklerde kristalizasyon şartları incelenmediğinden d değerlerindeki kayma normaldir. En temel pikler olan $d(\text{Å})$: 3.18, 6.04, 1.59 değerlerinin şiddetleri standart ve sentezlenen örneklerle uyum içinde olduğu için de reaksiyonun ürününün borik asit olduğu açıkça görülmektedir.

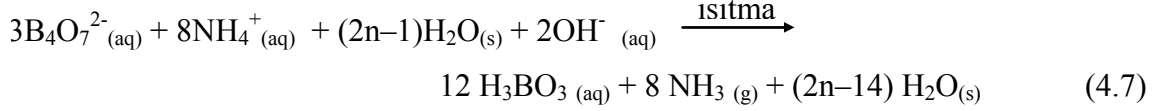
Çizelge 4.4. Sentezlenen örnek ve standart borik asit XRD verilerinin karşılaştırılması

Sentezlenen Örnek		Standart Değerler	
I / I_0	$d (\text{Å})$	I / I_0	$d (\text{Å})$
29.1	5.9646	10	5.91
100	3.1908	100	3.18
10.1	2.9646	10	2.95
8.8	2.9285	10	2.92
9.8	2.2414	10	2.23

XRD ve SEM görüntülerinin değerlendirilmesiyle; kalsine kolemanitin $(NH_4)_2CO_3$ çözeltisi ile reaksiyonu sonucunda çözelti fazında borik asit ve katı fazda ise kalsiyum karbonat (kalsit) olduğu tespit edilmiştir. Bu bilgiler doğrultusunda çözünme reaksiyonunun (4.6)'daki gibi olduğu kabul edilebilir.



Süzüntünün buharlaştırılması ile meydana gelen reaksiyonun ise aşağıdaki gibi olabileceği kabul edilir.

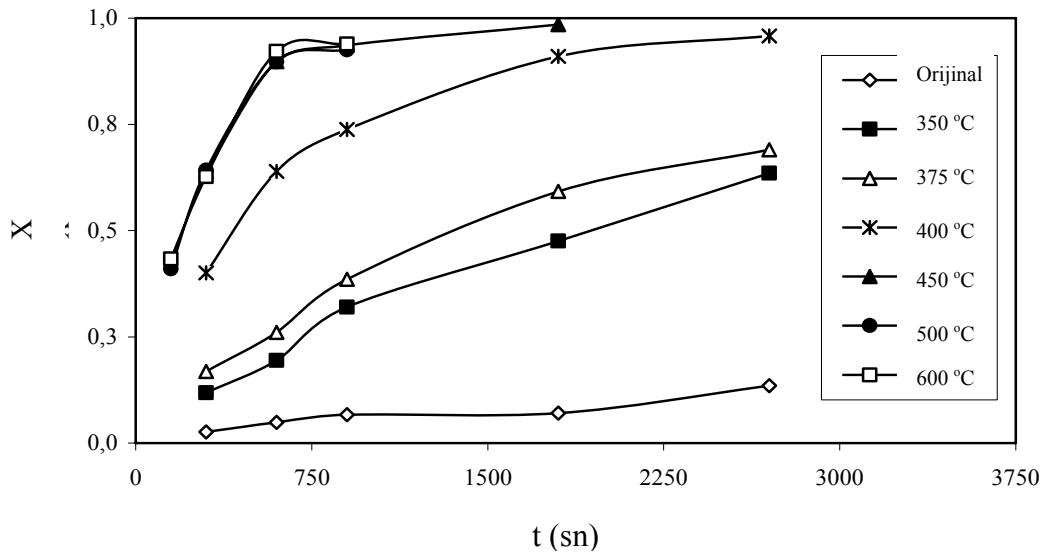


4.7. Parametrelerin Etkisi

Bu çalışmada, kalsine kolemanitin çözünürlüğü üzerine kalsinasyon sıcaklığı, amonyum karbonat konsantrasyonu, karıştırma hızı, katı/sıvı oranı, reaksiyon sıcaklığı parametrelerinin etkisi 0–45 dakikalık reaksiyon sürelerinde incelenmiştir. Herhangi bir parametrenin etkisi incelenirken diğer parametreler sabit tutularak deneysel çalışmalar yapılmıştır. Elde edilen deneysel verilerden reaksiyonun dönüşüm kesri hesaplanmış ve dönüşüm kesri zamana karşı grafiğe geçirilmiştir.

4.7.1. Kalsinasyon Sıcaklığının Çözünme Hızına Etkisi

Kalsinasyon sıcaklığının çözünürlüğe etkisi; 0.50 M $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, 400 rpm karıştırma hızı, 0.010 g/mL katı/sıvı oranı, 30 °C reaksiyon sıcaklığında; orijinal ve 350, 375, 400, 450, 500, 600 °C sıcaklıklarında kalsine edilen örnekler kullanılarak incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.10'da grafik edilmiştir.



Şekil 4.10. Kolemanitin çözünme hızı üzerine kalsinasyon sıcaklığının etkisi

Çizelge 4.5'deki sonuçlar incelendiğinde orijinal kolemanitin çözünme hızının çok düşük olduğu ancak kalsinasyon sıcaklığının artışıyla birlikte çözünme hızının arttığı, özellikle 375 °C'den 400 °C'ye geçiş esnasında çözünme hızında belirgin bir artış olduğu 450 °C'den sonraki kalsinasyon sıcaklıklarında ise çözünme hızında bir değişimin olmadığı görülmektedir.

Çizelge 4.5. Kalsinasyon sıcaklığının çözünme hızı üzerine etkisi

Kalsinasyon sıcaklığı (°C)	Zaman (sn)	X, Dönüşüm (B₂O₃)
Orijinal	300	0.026
	600	0.049
	900	0.067
	1800	0.071
	2700	0.135
350	300	0.118
	600	0.194
	900	0.320
	1800	0.476
	2700	0.635
375	300	0.168
	600	0.260
	900	0.386
	1800	0.592
	2700	0.690
400	300	0.401
	600	0.640
	900	0.738
	1800	0.910
	2700	0.958
450	300	0.639
	600	0.898
	900	0.936
	1800	0.985
500	150	0.410
	300	0.642
	600	0.897
	900	0.925
600	150	0.433
	300	0.627
	600	0.922
	900	0.939

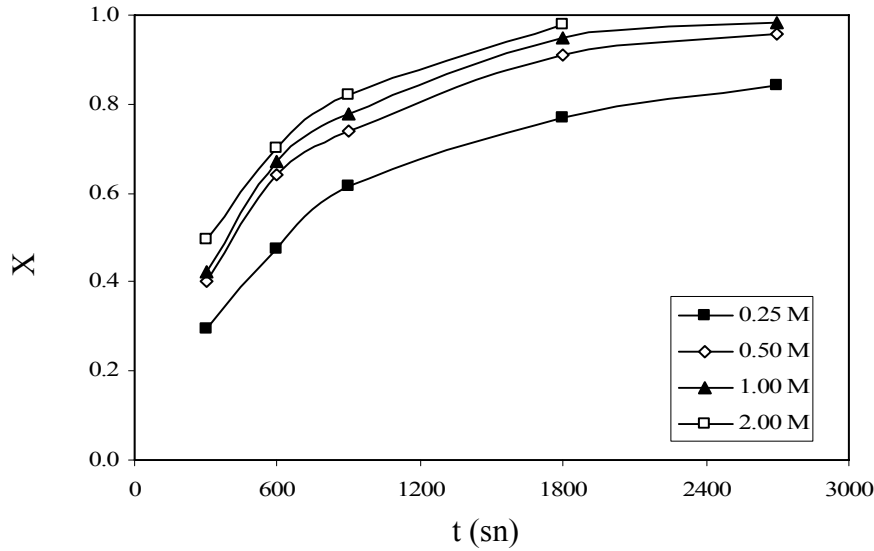
DTA, DSC diyagramları ve BET yüzey alanı ölçümleri incelendiğinde çözünme hızındaki artışın nedeni; kalsinasyon sıcaklığının artışına paralel olarak mineraldeki suyun uzaklaşması sonucu yapının gözenekli hale dönüşmüş olabilmesiyle açıklanabilir. Waclawska ve Stoch [37] tarafından gerçekleştirilen araştırmalarda da benzer sıcaklıklarda suyun uzaklaştığı tespit edilmiştir.

Kolemanitin kalsinasyonu ile ilgili çalışmalarda; Kum ve arkadaşları [39], farklı sıcaklıklarda 5 saat süre ile (300, 380, 400, 460 °C) kalsine edilmiş kolemanitin 2 M NH₄Cl çözeltisinde 65 °C reaksiyon sıcaklığında ve 1/100 g/mL katı/sıvı oranı şartlarında çözünürlüğünü incelemiştir. Gerçekleştirilen çözünürleştirme işlemi ile orijinal kolemanitin 15 dakika gibi bir sürede ancak % 40'lık dönüşüme ulaştığı; 460 °C 'de kalsine ürünün ise yaklaşık 1 dakika gibi kısa süre içinde tam dönüşüme ulaştığını belirlemiştir. 400 °C'de kalsine edilen örneklerle yapılan kinetik çalışmalarda ise, çözelti konsantrasyonu ve reaksiyon sıcaklığı artışı ile çözünme hızının yükseldiğini tespit etmişlerdir. Deneysel verilerden aktivasyon enerjisinin 89 kJ/mol olduğu, çözünme olayının homojen reaksiyon modeline göre ve reaksiyon hızının $(1-X)^{-1} = k \cdot [NH_4Cl]^{3/4}t$ ifadesiyle tanımlanabileceği gösterilmiştir.

CO₂ ile doyurulmuş sulu ortamda kolemanitten borik asit ekstraksiyonunun incelendiği bir çalışmada 70 °C reaksiyon sıcaklığı, 0.1 g/mL katı/sıvı oranı, 2.7 atm CO₂ basıncı, 120 dakikalık sürede gerçekleştirilen deneylerde orijinal (ısı işlem görmemiş) kolemanitten yaklaşık % 75 oranında borik asit, kalsine kolemanitten ise yaklaşık olarak % 99.55 oranında borik asitin ekstrakte edildiği belirlenmiştir [40]. Ayrıca bazı araştırmacılar, üleksitin kalsinasyonu ile yapısında meydana gelen değişimleri ve farklı çözücü ortamlarında çözünürlüklerini incelemiştir [41-43].

4.7.2. Amonyum Karbonat Konsantrasyonunun Çözünme Hızına Etkisi

$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ konsantrasyonunun çözünürlüğe etkisini belirlemek için 0.25, 0.50, 1.00 ve 2.00 M konsantrasyonlarında çalışılmıştır. Konsantrasyon deneyleri; 400 °C kalsine ürün kullanılarak 0.010 g/mL katı/sıvı oranı, 400 rpm karıştırma hızı, 30 °C reaksiyon sıcaklığı şartlarında 400 °C kalsine örnek kullanılarak değişik reaksiyon sürelerinde yapılmıştır. Yapılan denemelerde elde edilen sonuçlar Şekil 4.11’de grafik edilmiş ve Çizelge 4.6’da verilmiştir. Şekilden görüldüğü üzere, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ konsantrasyonu artışının çözünürlüğü arttırıcı bir etkisinin olduğu anlaşılmaktadır. Konsantrasyon artışı ile ortamdaki amonyum iyonları artmakta, bu iyonların ayrışması sonucu açığa çıkan H_3O^+ iyonları çözünürlüğü arttırmaktadır.



Şekil 4.11. Kolemanitin çözünme hızı üzerine $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ konsantrasyonunun etkisi

Benzer sonuçlar, Künkül ve arkadaşlarının [44] üleksitin CO_2 ile doyurulmuş amonyak çözeltilerindeki liçing çalışmalarında da tespit edilmiştir. Yapılan deneylerde çözünme hızının amonyak konsantrasyonu, reaksiyon sıcaklığı, kalsinasyon sıcaklığı artışı ile yükseldiği; partikül boyutu ve katı/sıvı oranındaki artış ile düştüğü belirlenmiştir. Üleksitin çözünme hızının 1.derece yalancı homojen reaksiyon modeline uyum gösterdiği tespit edilmiştir. Çavuş ve arkadaşları [45] tarafından yürütülen başka bir çalışmada ise kolemanitin sitrik asitle çözünme kinetiği klasik ve mikrodalga deney sistemleri kullanılarak araştırılmıştır. Her iki sistemde de 0.05 M asit konsantrasyonuna kadar çözünme hızının arttığı; daha yüksek konsantrasyonlarda ise çözünme hızının düştüğünü belirlemişlerdir. Mikrodalga sistemlerde elde edilen çözünme hızının diğer

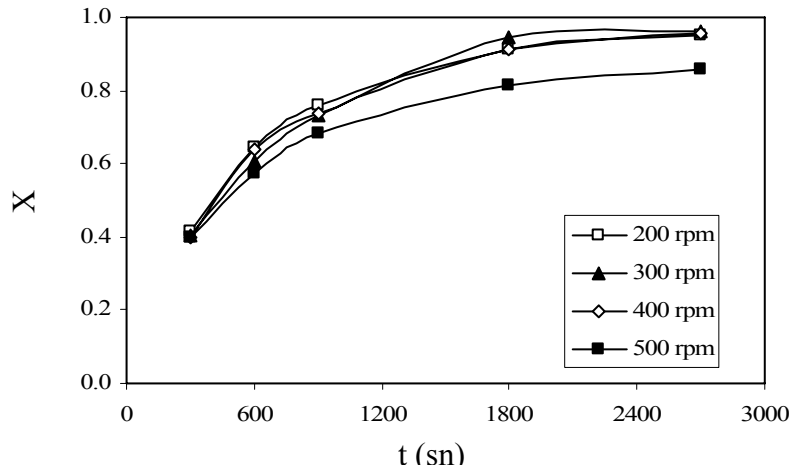
sisteme göre daima büyük çıktığı gözlenmiştir. Çözünme işleminde oluşan borik asit ve katı kalsiyum sitratın kolemanitin yüzeyinde film oluşturması nedeniyle çözünme mekanizmasının ürün (kül) filminden difüzyon kontrollü olabileceği ifade edilmiştir. Özmetin ve arkadaşları [46], kolemanitin asetik asit çözeltisindeki çözünme kinetiğini inceledikleri çalışmada partikül boyutu, katı/sıvı oranındaki azalma ve reaksiyon sıcaklığındaki artış ile çözünme hızının arttığını tespit etmişlerdir. Ayrıca 3.365 M asit konsantrasyonuna kadar dönüşüm hızının arttığı, daha yüksek konsantrasyonlarda ise azaldığını belirlemişlerdir. Bu durumu ise artan konsantrasyona bağlı olarak oluşan borik asitin, katı partikül etrafında film tabakası oluşturması ile açıklamışlardır.

Çizelge 4.6. Amonyum karbonat konsantrasyonunun çözünme hızı üzerine etkisi

Konsantrasyon (M)	Zaman (sn)	X, Dönüşüm (B₂O₃)
0.25	300	0.294
	600	0.475
	900	0.615
	1800	0.768
	2700	0.842
0.50	300	0.401
	600	0.640
	900	0.738
	1800	0.910
	2700	0.958
1.00	300	0.425
	600	0.670
	900	0.776
	1800	0.950
	2700	0.984
2.00	300	0.498
	600	0.701
	900	0.821
	1800	0.977

4.7.3. Karıştırma Hızının Çözünme Hızına Etkisi

Karıştırma hızının çözünürlük üzerine etkisi 200, 300, 400 ve 500 rpm'lik karıştırma hızları, 0.50 M konsantrasyonu, 30 °C reaksiyon sıcaklığı, 0.010 g/mL katı/sıvı oranı şartlarında 400 °C kalsine örnekler kullanılarak denenmiştir. Şekil 4.12 ve Çizelge 4.7'deki deneysel verilerden görüldüğü gibi karıştırma hızının artışı çözünme hızını pek etkilememiştir. Şekil 4.12 incelendiğinde 200, 300 ve 400 rpm karıştırma hızlarında çözünürlüğün değişmediği görülmektedir. 500 rpm karıştırma hızında yapılan deneyde katı taneciklerin bir kısmının reaktörün üst cidarlarında biriktiği gözlenmiş ve bu değişimin ise çözünürlüğün düşüşüne neden olduğu gözlenmiştir. Denemelerde düşük karıştırma hızlarında homojen süspansiyon oluşumu gerçekleşmediğinden deneylerin 400 rpm karıştırma hızında yürütülmesi daha uygun bulunmuştur.



Şekil 4.12. Kolemanitin çözünme hızı üzerine karıştırma hızının etkisi

Yeşilyurt ve Çolak [47] tarafından kalsine kolemanitin 0.01 g/mL katı/sıvı oranı, 20 °C tepkime sıcaklığında CO₂ ile doyurulmuş sularda çözünürlüğünü incelendiği çalışmada da 200, 300, 400 devir/dakika karıştırma hızlarının çözünürlüğü pek etkilemediği ve tam süspansiyonun sağlandığı 400 devir/dakikalık karıştırma hızının ideal bir değer olduğu düşünülmüştür. Daha yüksek hızlarda katı taneciklerin reaktörün üst kısmında toplanması nedeniyle karıştırma hızının 400 devir/dakikadan daha yüksek hızlarda çalışılmaması öngörülmüştür.

Abalı ve arkadaşları [48] yaptıkları bir çalışmada 50–700 devir/dakika karıştırma hızlarında tinkalin fosforik asit çözeltilerinde çözünürlüğü incelenmiştir. Deneysel verilerden karıştırma hızı artışı ile çözünme hızının arttığını gözlemişlerdir. Bunun nedeni ise akışkan film tabakasının incilmesiyle akışkan-katı temasının daha etkin olması ile açıklamışlardır. Çözünme prosesinin ise homojen yalancı birinci merteben olduğunu tespit etmişlerdir. Tinkalin oksalik asit çözeltilerinde çözünme kinetiğinin incelendiği çalışmada da 100–750 rpm karıştırma hızlarında gerçekleştirilen deneylerde karıştırma hızı artıkça ekstrakte olan B₂O₃ miktarının arttığı bulunmuştur. Prosesine ait aktivasyon enerjisinin 35.14 kJ/mol olduğu ve reaksiyonun ürün tabakasından difüzyon kontrollü olduğu tespit edilmiştir [12].

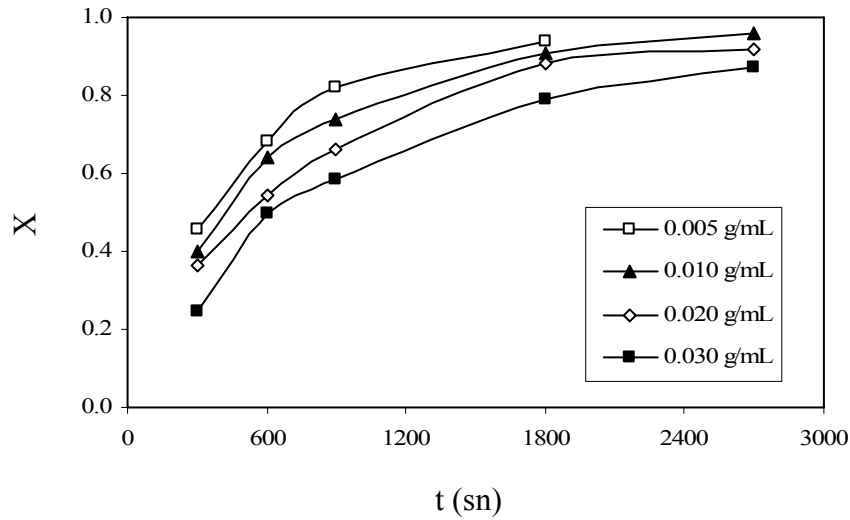
Çizelge 4.7. Karıştırma hızının çözünme hızı üzerine etkisi

Karıştırma hızı (rpm)	Zaman (sn)	X, Dönüşüm (B ₂ O ₃)
200	300	0.417
	600	0.645
	900	0.758
	1800	0.915
	2700	0.953
300	300	0.405
	600	0.607
	900	0.733
	1800	0.945
	2700	0.964
400	300	0.401
	600	0.640
	900	0.738
	1800	0.910
	2700	0.958
500	300	0.397
	600	0.573
	900	0.684
	1800	0.815
	2700	0.861

4.7.4. Katı/Sıvı Oranının Çözünme Hızına Etkisi

Çözünme hızı üzerine katı/sıvı oranı etkisini gözlemlemek için 0.005, 0.010, 0.020 ve 0.030 g/mL katı/sıvı oranları kullanılarak deneyler gerçekleştirilmiştir. Bu denemelerde 400 °C’de kalsine ürün, 0.50 M (NH₄)₂CO₃ konsantrasyonu, 400 rpm karıştırma hızı, 30 °C reaksiyon sıcaklığı sabit tutulmuştur. Deneysel veriler Şekil 4.13’de grafik edilmiş olup, Çizelge 4.8’de verilmiştir. Katı/sıvı oranı artışıyla çözünme hızının azalmasının nedeni birim miktar katı başına düşen reaktan miktarının azalmasından kaynaklanmaktadır. Bu değişimin etkisi çeşitli araştırmacılar tarafından incelenmiş ve benzer sonuçlar elde edilmiştir.

Tunç ve Kocakerim [4] tarafından yapılan çalışmada sülfirik asitli ortamda kolemanitin dönüşüm hızının; tanecik boyutu ve katı/sıvı oranının azalması ile arttığı tespit edilmiştir. Ayrıca, sıcaklık ve karıştırma hızının da dönüşüm hızı üzerine olumlu bir etkisi olduğunu görmüşlerdir. Araştırmacılar, katı/sıvı oranındaki artışa bağlı olarak dönüşüm hızının düşmesini; birim miktar katıya düşen reaktan miktarının azalmasıyla açıklamışlardır.



Şekil 4.13. Kolemanitin çözünme hızı üzerine katı/sıvı oranının etkisi

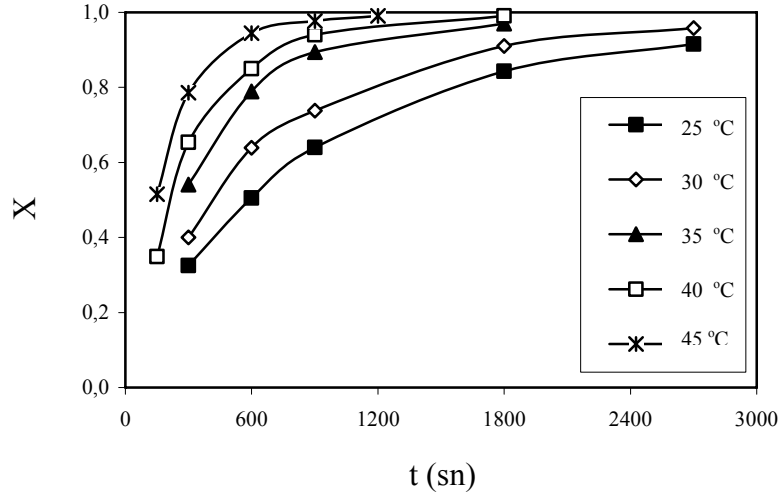
Kolemanitin kükürtdioksit ve borik asitle doyurulmuş sulu çözeltilerde çözünürlüğünün incelendiği farklı bir araştırmada ise partikül boyutu, katı/sıvı oranı, karıştırma hızı ve sıcaklık parametrelerinin çözünürlük üzerine etkileri incelenmiştir. Reaksiyon sıcaklığı artışı, partikül boyutu ve katı/sıvı oranı azalmasının çözünürlüğü olumlu yönde etkilediği gözlenmiştir [49].

Çizelge 4.8. Katı/Sıvı oranının çözünme hızı üzerine etkisi

Katı/sıvı oranı (g/mL)	Zaman (sn)	X, Dönüşüm (B ₂ O ₃)
0.005	300	0.459
	600	0.680
	900	0.820
	1800	0.940
0.010	300	0.401
	600	0.640
	900	0.738
	1800	0.910
	2700	0.958
0.020	300	0.362
	600	0.543
	900	0.660
	1800	0.880
	2700	0.920
0.030	300	0.246
	600	0.498
	900	0.584
	1800	0.792
	2700	0.872

4.7.5. Sıcaklığın Çözünme Hızına Etkisi

Reaksiyon sıcaklığının çözünme üzerine etkisini gözlemlemek için 400 °C’de kalsine edilmiş örnek kullanılarak 0.50 M (NH₄)₂CO₃ konsantrasyonu, 0.010 g/mL katı/sıvı oranı, 400 rpm karıştırma hızı sabit tutularak farklı sıcaklıklarda denemeler yapılmıştır. Diğer parametreler sabit tutularak 25, 30, 35, 40 ve 45 °C reaksiyon sıcaklıklarında deneyler gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.14 ve Çizelge 4.9 incelendiğinde sıcaklığın artmasıyla çözünme miktarının arttığı tespit edilmiştir. Verilerin incelenmesi sonucunda yüksek reaksiyon sıcaklıklarında cevherin daha kısa sürelerde tamamının çözüldüğü görülmüştür. Tunç ve arkadaşları da [50] asetik asit çözeltilerinde boraksın çözünürlüğünü araştırmışlar. Çözünme hızının çalışılan aralıkta sıcaklık ve asit konsantrasyonundaki artış ile yükseldiğini; tanecik boyutu, katı/sıvı oranının artmasıyla azaldığını bulmuşlar. Çözünme kinetiğinin akışkan filminden difüzyon kontrollü olduğunu belirlemişlerdir.



Şekil 4.14. Kolemanitin çözünme hızı üzerine reaksiyon sıcaklığının etkisi

Çizelge 4.9. Reaksiyon sıcaklığının çözünme hızı üzerine etkisi

Sıcaklık (°C)	Zaman (sn)	X, Dönüşüm (B ₂ O ₃)
25	300	0.325
	600	0.505
	900	0.640
	1800	0.843
	2700	0.915
30	300	0.401
	600	0.640
	900	0.738
	1800	0.910
	2700	0.958
35	300	0.541
	600	0.789
	900	0.894
	1800	0.970
40	150	0.349
	300	0.654
	600	0.850
	900	0.940
	1800	0.991
45	150	0.516
	300	0.786
	600	0.945
	900	0.977
	1200	0.991

Kolemanitin oksalik asit kullanılarak çözünme kinetiğinin incelendiği çalışmada karıştırma hızı, reaksiyon sıcaklığı, konsantrasyon, katı/sıvı oranı parametrelerinin etkileri araştırılmıştır. 30, 40, 50 ve 60 °C reaksiyon sıcaklıkları seçilerek yapılan deneylerde sıcaklık artışıyla çözünme hızının arttığı belirlenmiştir. Prosesle ait aktivasyon enerjisinin 9.50 kcal/mol olduğu bulunmuştur [51]. Yeşilyurt ve Çolak [47] tarafından yapılan benzer bir çalışmada kalsine kolemanitin CO₂ 'li sularla çözünürlüğü üzerine tane boyutu, karıştırma hızı, reaksiyon sıcaklığı ve katı/sıvı oranı etkileri araştırılmıştır. Çözünme hızının sıcaklık yükselişine paralel olarak arttığı tespit edilmiştir. 80 °C'de 5 dakikalık süre içinde cevherin tamamının çözüldüğü ifade edilmektedir. Sıcaklık etkisinin proses üzerinde hem olumlu hem de olumsuz etkisinin olduğu, sıcaklık artışı ile taneciklerin kinetik enerjilerinin arttığı, ancak gazların çözünürlüğünün azalması ile reaktörde çözünen reaktif konsantrasyonunun azaldığı belirtilmektedir. Bu değişimin sonucu ise prosesle sıcaklığın olumlu etkisinin, reaktif derişimindeki azalmanın olumsuz etkisinden daha baskın olduğu şeklinde vurgulanmaktadır. Künkül ve Demirkıran [52] tarafından yapılan çalışmada ise kalsine üleksitin amonyum karbonatlı ortamda liç kinetiği araştırılmıştır. Deneysel çalışmada çözelti konsantrasyonu, dehidrasyon sıcaklığı, katı/sıvı oranı, karıştırma hızı ve reaksiyon sıcaklığının çözünürlük üzerine etkileri incelenmiştir. 298-318 °C reaksiyon sıcaklıklarında gerçekleştirilen deneylerde 298 °C'de yaklaşık olarak 35 dakikada tam dönüşüme ulaşılırken; 318 °C'de 15 dakikada tam dönüşüme ulaşılmıştır. Çözünme reaksiyonunun aktivasyon enerjisi 35 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

4.8. Kinetik Analiz

Katı ile sıvı arasındaki kimyasal reaksiyonların hızı homojen ve heterojen reaksiyon modellerinden biriyle açıklanabilir. Kalsine kolemanitin amonyum karbonat çözeltilerindeki çözünme kinetiğinin, hangi modele uyum gösterdiğini belirlemek için konsantrasyon, katı/sıvı oranı, sıcaklık ve karıştırma hızı değişimlerine ait elde edilen deneysel değerler homojen ve heterojen reaksiyon modelleri kullanılarak analiz edilmiş ve reaksiyon hızının homojen yalancı birinci dereceden reaksiyon modeline uyum gösterdiği tespit edilmiştir. Şekil 4.8a incelendiğinde oluşan kalsiyum karbonat çökeleğinin kalsine edilmiş kolemanit yüzeyine çökmemesi ve çözünürlüğün karıştırma hızından (Şekil 4.12) etkilenmemesi prosesin hem katı ürün hem de akışkan filminden difüzyon kontrollü olamayacağını göstermektedir. Orijinal (ısıl işlem görmemiş) ve 400 °C'de kalsine edilmiş kolemanit örneklerinin Şekil 4.3 a,b'deki SEM görüntüleri

incelendiğinde 400 °C'de kalsine edilen örnekte gözeneklerin oldukça arttığı görülmektedir. Bu nedenle katıda oluşan gözeneklere akışkan reaktanın daha rahat nüfuz etmesi ve katı içerisine homojen bir şekilde dağılması, katı-akışkan arasındaki reaksiyonları analiz etmek için homojen reaksiyon modelleri kullanabileceğimizi göstermektedir. Ayrıca heterojen modeller için türetilen hız eşitlikleri kullanılarak yapılan denemelerde düşük regrasyon katsayılı eğriler elde edilmesiyle reaksiyonun heterojen modellere uymadığı da belirlenmiştir. Ancak kül filminden difüzyon kontrollü durumda $1-3[1-X]^{2/3} + 2[1-X] = kt$ hız eşitliğinin kullanılmasıyla yapılan hesaplamalar ve çizilen grafiklerde (0.25, 0.50, 1.00, 2.00 M) konsantrasyonları için regrasyon katsayıları sırasıyla 0.981, 0.974, 0.968, 0.999 olarak; (0.005, 0.010, 0.020, 0.030 g/mL) katı/sıvı oranları için sırasıyla 0.973, 0.974, 0.963, 0.990 olarak; (25, 30, 35, 40, 45 °C) reaksiyon sıcaklıkları için sırasıyla 0.989, 0.974, 0.925, 0.906, 0.907 olarak bulunmuştur. Regrasyon katsayılarının küçük değerleri, bu modele de uymadığını göstermektedir.

Çözünme reaksiyonun hangi homojen modele uyum gösterdiğini belirlemek amacıyla bazı hız eşitlikleri kullanılmıştır. Bu eşitlikler aşağıda türetilerek gösterilmiştir. Birinci mertebeden reaksiyon için, $-dC/dt = -kC$ eşitliğinin düzenlenmesi ile elde edilen ifadenin $t=0$ 'da $X=0$ ve $t=t'$ 'de $X=X$ şartlarındaki integrasyonunda aşağıdaki ifade elde edilir.

$$\int \frac{dx}{1-X} = \int k dt$$

$$-Ln(1-X) = kt \quad (4.8)$$

İkinci mertebe reaksiyon için, $dC/dt = -kC^2$ eşitliğinin düzenlenmesi sonucunda elde edilen ifadenin $t=0$ 'da $X=0$ ve $t=t'$ 'de $X=X$ şartlarında integrasyonunda ise (5.2) eşitliği bulunur.

$$C_o \int \frac{dx}{dt} = \int k C_o^2 (1-X)^2$$

$$\frac{X}{1-X} = k C_o t \quad (4.9)$$

Bu çalışmada deneysel olarak elde edilen dönüşüm değerlerinin kullanılması ile bulunan $-Ln(1-X)$ değerleri zamana karşı grafiğe geçirilmiş ve bütün parametreler için regrasyon katsayısı yüksek düz doğrular elde edilmiştir. Ancak ikinci dereceden reaksiyon için $(1/(1-X))-1$ değerleri t' 'ye karşı grafik edildiğinde eğriler elde edilmiştir. Bu değişimlerin sonucu olarak çözünme işleminin homojen yalancı birinci mertebe

reaksiyon modeliyle temsil edilebileceği belirlenmiştir. Çözünme hızı ile parametreler arasındaki matematiksel ilişki aşağıdaki basamaklar takip edilerek tespit edilmiştir.

4.8.1. Amonyum Karbonat Konsantrasyona Bağımlılık

$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ konsantrasyonunun dönüşüm hızına etkisini incelemek için, çeşitli reaksiyon sürelerinde elde edilen dönüşüm verilerinden yararlanılmıştır. Çizelge 4.10'daki veriler yardımıyla $-\ln(1-X)$ değerlerinin zamana karşı grafiği çizilmiştir. Şekil 4.15'deki her bir doğrunun eğiminden hız sabitleri (k_1) hesaplanmış ve bu değerler Çizelge 4.11'de verilmiştir. Başlangıç hızı ile amonyum karbonat konsantrasyonu arasındaki ilişki

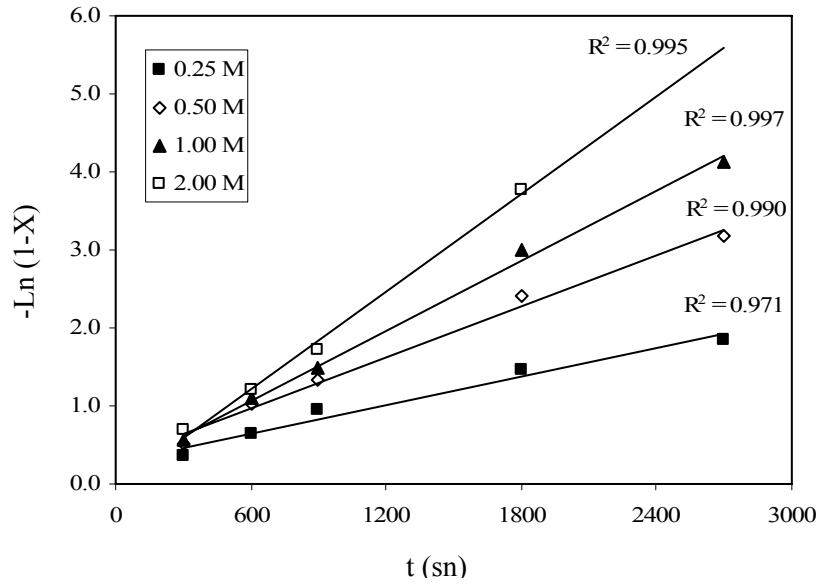
$$k_1 = k^I C^a \quad (4.10)$$

şeklinde kabul edilirse $\ln k_1$ değerlerine karşılık $\ln C$ değerleri grafik edilerek Şekil 4.16'dan görüldüğü gibi elde edilen doğrunun eğiminden $a=0.58$ bulunmuştur. Buna göre başlangıç hızı ile amonyum karbonat konsantrasyonu arasındaki ilişki aşağıdaki şekilde ifade edilmiştir.

$$k_1 = k^I C^{0.58} \quad (4.11)$$

Çizelge 4.10. Kalsine kolemanitin farklı amonyum karbonat konsantrasyonu değerleri için $-\ln(1-X)$ ve hız sabitleri değerleri

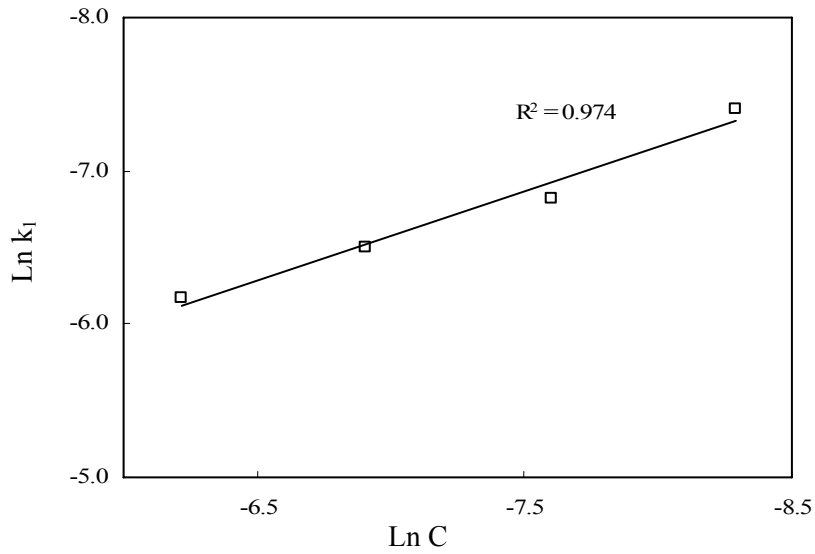
Konsantrasyon (M)	Zaman (sn)	X, Dönüşüm (B_2O_3)	$-\ln(1-X)$	k_1	R^2
0.25	300	0.294	0.348	0.00061	0.971
	600	0.475	0.644		
	900	0.615	0.955		
	1800	0.768	1.461		
	2700	0.842	1.845		
0.50	300	0.401	0.512	0.00110	0.990
	600	0.640	1.020		
	900	0.738	1.339		
	1800	0.910	2.408		
	2700	0.958	3.170		
1.00	300	0.425	0.553	0.00150	0.997
	600	0.670	1.109		
	900	0.776	1.497		
	1800	0.950	2.996		
	2700	0.984	4.135		
2.00	300	0.498	0.688	0.00208	0.995
	600	0.701	1.209		
	900	0.821	1.721		
	1800	0.977	3.772		



Şekil 4.15. Kalsine kolemanitin çeşitli amonyum karbonat konsantrasyonlarındaki $-\ln(1-X)$ değerlerinin zamanla değişimi

Çizelge 4.11. Çeşitli amonyum karbonat konsantrasyonlarında elde edilen k_1 değerleri

C (mol/cm ³)	k_1	Ln C	Ln k_1	R^2
0.00025	0.00061	-8.294	-7.40205	0.974
0.00050	0.00110	-7.601	-6.81245	
0.00100	0.00150	-6.908	-6.50229	
0.00200	0.00208	-6.215	-6.17539	



Şekil 4.16. Ln k_1 değerinin Ln C ile değişimi

4.8.2. Katı/Sıvı Oranına Bağımlılık

0.005, 0.010, 0.020 ve 0.030 g/mL katı/sıvı oranlarında gerçekleştirilen deneylerde elde edilen sonuçlar (Çizelge 4.12) kullanarak, $-\ln(1-X)$ değerleri hesaplanmış bu değerler zamana karşı Şekil 4.17’de grafik edilmiştir. Çizilen doğruların eğimlerinden her bir katı/sıvı oranına karşılık gelen k_2 görünür hız sabitleri hesaplanmış olup karşılık gelen katı/sıvı oranı değerleri Çizelge 4.12’de verilmiştir. Çizelge 4.13’deki k_2 değerleri ve konsantrasyondan bağımsız k^I değerleri $k^I=(k_2/C^a)$ eşitliği kullanılarak hesaplanmış ve Çizelge 4.13’e aktarılmıştır. Reaksiyon hız sabitinin katı/sıvı oranı ile değişiminin aşağıdaki gibi olduğu kabul edilerek Şekil 4.18’de $\ln k^I$ değerlerine karşı $\ln(K/S)$ grafiğe geçirilerek elde edilen doğrunun eğiminden $b=-0.38$ olarak bulunmuştur.

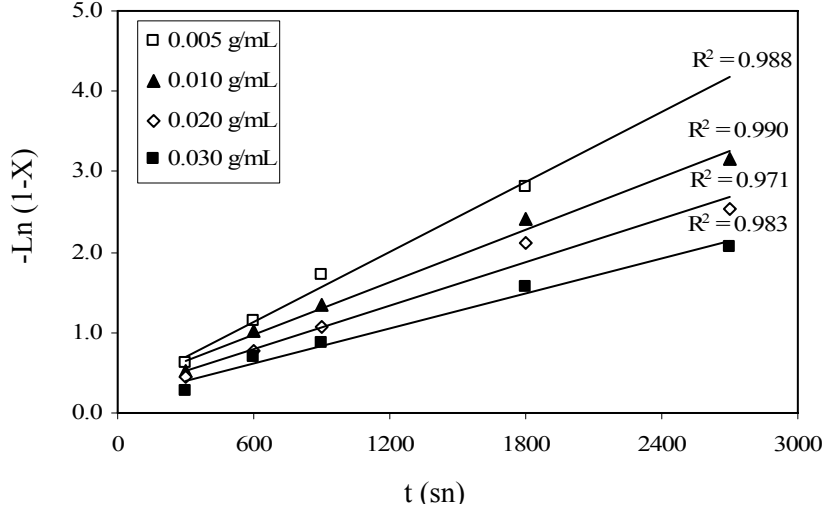
$$k^I = k^{II} (K / S)^b \quad (4.12)$$

Bulunan b değeri yerine konulduğunda aşağıdaki ifade yazılabilir.

$$k^I = k^{II} (C)^{0.58} (K / S)^{-0.38} \quad (4.13)$$

Çizelge 4.12. Kalsine kolemanitin farklı katı/sıvı oranı değerleri için $-\ln(1-X)$ ve hız sabiti değerleri

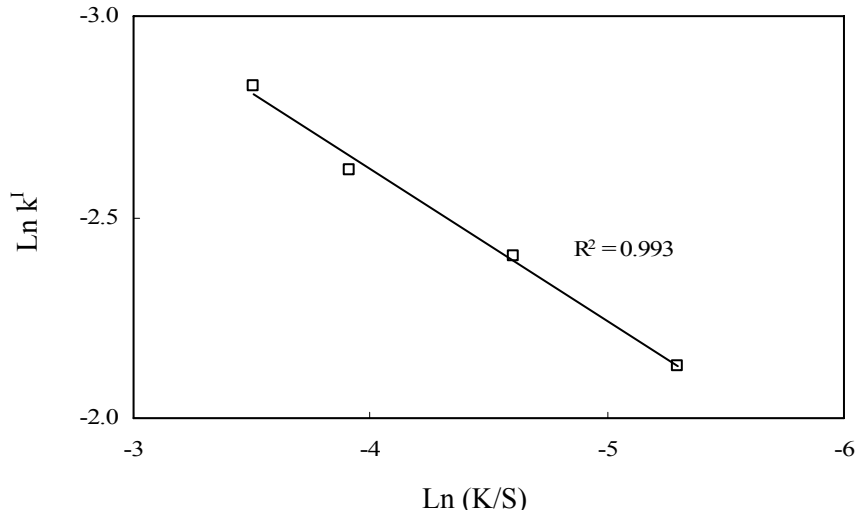
Katı/sıvı oranı (g/mL)	Zaman (sn)	X, Dönüşüm (B_2O_3)	$-\ln(1-X)$	k_2	R^2
0.005	300	0.459	0.614	0.00145	0.988
	600	0.680	1.139		
	900	0.820	1.714		
	1800	0.940	2.813		
0.010	300	0.401	0.512	0.00110	0.990
	600	0.640	1.020		
	900	0.738	1.339		
	1800	0.910	2.408		
	2700	0.958	3.170		
0.020	300	0.362	0.449	0.00089	0.971
	600	0.543	0.783		
	900	0.660	1.079		
	1800	0.880	2.120		
	2700	0.920	2.526		
0.030	300	0.246	0.282	0.00072	0.983
	600	0.498	0.688		
	900	0.584	0.878		
	1800	0.792	1.568		
	2700	0.872	2.056		



Şekil 4.17. Kalsine kolemanitin çeşitli katı/sıvı oranlarındaki $-\ln(1-X)$ değerlerinin zamanla değişimi

Çizelge 4.13. Çeşitli katı/sıvı oranı değerlerinde elde edilen k^1 değerleri

K/S (g/mL)	k_2	k^1	$\ln(K/S)$	$\ln k^1$	R^2
0.005	0.00145	0.11911	-5.298	-2.12767	0.993
0.010	0.00110	0.09036	-4.605	-2.40392	
0.020	0.00089	0.07311	-3.912	-2.61577	
0.030	0.00072	0.05915	-3.507	-2.82774	



Şekil 4.18. $\ln k^1$ değerlerinin $\ln(K/S)$ ile değişimi

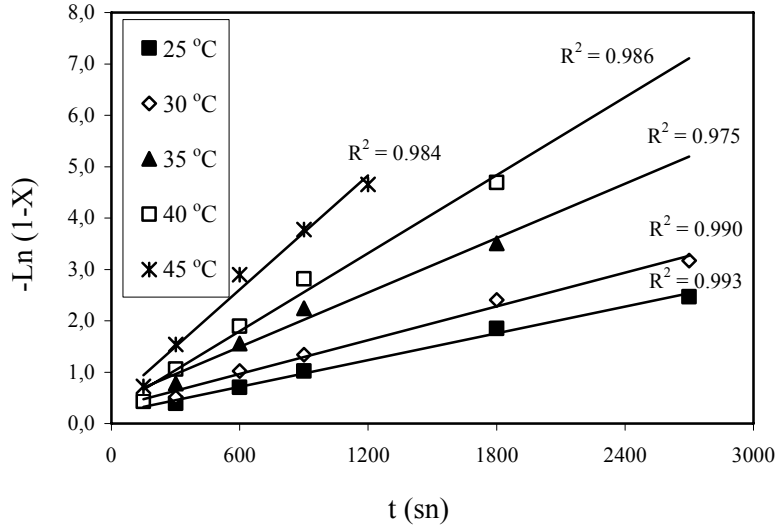
4.8.3. Sıcaklığa Bağımlılık

Belirli reaksiyon sıcaklıklarında (25, 30, 35, 40 ve 45 °C) gerçekleştirilen deneylerden bulunan dönüşüm değerleri Çizelge 4.14’de verilmiştir. Bu değerleri kullanılarak hesaplanan $-\ln(1-X)$ değerleri Şekil 4.19’da zamana karşı grafiğe geçirilmiştir. Elde edilen doğruların eğimlerinden k_3 hız sabitleri belirlenmiştir. Konsantrasyon ve katı/sıvı oranından bağımsız k'' değerleri aşağıdaki eşitlik yardımıyla hesaplanmış ve bu değerler Çizelge 4.15’de verilmiştir.

$$k'' = \frac{k_3}{C^{0.58} (K/S)^{-0.38}} \quad (4.14)$$

Çizelge 4.14. Kalsine kolemanitin farklı reaksiyon sıcaklıkları değerleri için $-\ln(1-X)$ ve hız sabitleri değerleri

Sıcaklık (°C)	Zaman (sn)	X, Dönüşüm (B ₂ O ₃)	$-\ln(1-X)$	k_3	R ²
25	300	0.325	0.393	0.00087	0.993
	600	0.505	0.703		
	900	0.640	1.022		
	1800	0.843	1.853		
	2700	0.915	2.469		
30	300	0.401	0.512	0.00110	0.990
	600	0.640	1.020		
	900	0.738	1.339		
	1800	0.910	2.408		
	2700	0.958	3.170		
35	300	0.541	0.778	0.00176	0.975
	600	0.789	1.558		
	900	0.894	2.245		
	1800	0.970	3.507		
40	150	0.349	0.429	0.00253	0.986
	300	0.654	1.060		
	600	0.850	1.896		
	900	0.940	2.813		
	1800	0.991	4.689		
45	150	0.516	0.725	0.00370	0.984
	300	0.786	1.541		
	600	0.945	2.898		
	900	0.977	3.775		
	1200	0.991	4.656		

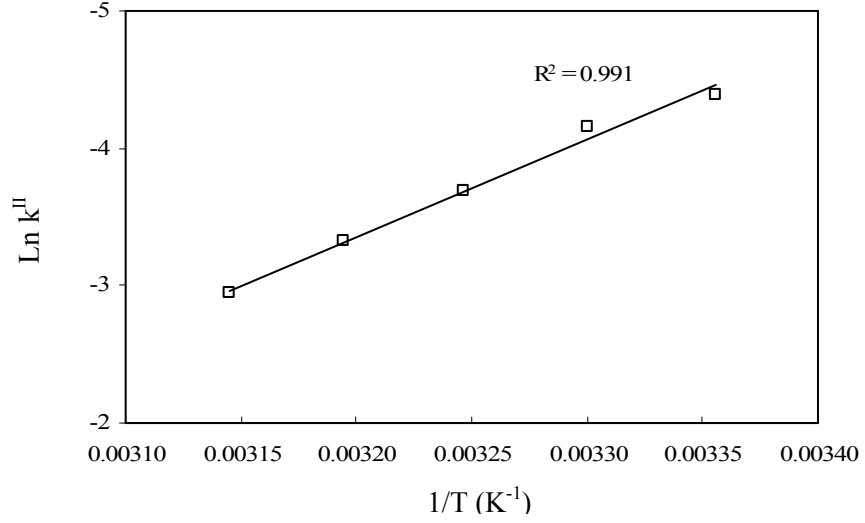


Şekil 4.19. Kalsine kolemanitin çeşitli reaksiyon sıcaklıklarındaki $-\ln (1-X)$ değerlerinin zamanla değişim

Çizelge 4.15. Çeşitli reaksiyon sıcaklıklarında elde edilen k^{II} değerleri

T (K)	k_3	k^{II}	1/T	$\ln k^{\text{II}}$	R^2
298	0.00087	0.01242	0.00336	-4.38846	0.991
303	0.00110	0.01570	0.00330	-4.15389	
308	0.00176	0.02513	0.00325	-3.68388	
313	0.00253	0.03612	0.00319	-3.32098	
318	0.00370	0.05282	0.00314	-2.94086	

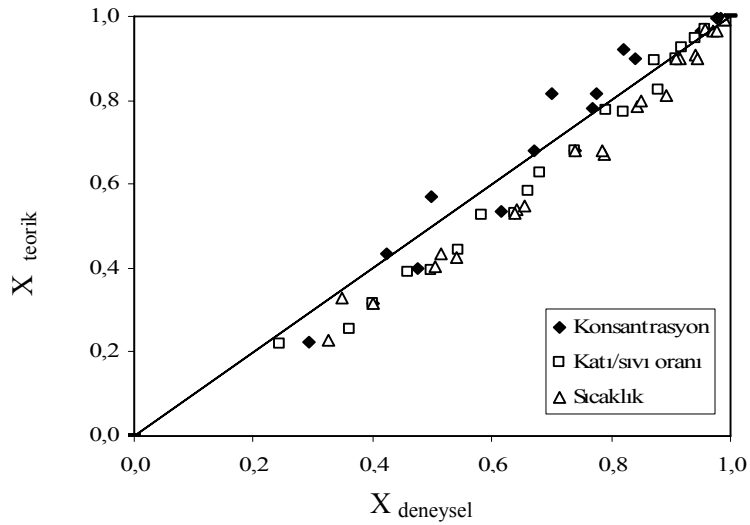
Bilindiği gibi reaksiyon hız sabitinin sıcaklıkla değişimini veren Arrhenius denklemi $k=Ae^{-(E_a/RT)}$ şeklindedir. Burada k; sıcaklığa bağlı reaksiyon hız sabiti, A ise ön üstel faktördür. $\ln k^{\text{II}}$ değerlerine karşılık 1/T değerleri grafik edilmiş olup, Şekil 4.20'de görülmektedir. Doğrunun eğiminden aktivasyon enerjisi yaklaşık olarak $E_a=58.6$ kJ/mol ve ordinatı kesim noktasından ise ön üstel faktör $A=2.3 \times 10^8$ olarak bulunmuştur.



Şekil 4.20. Ln k^{II} değerlerinin 1/T ile değişimi

Kalsine kolemanitin amonyum karbonatlı ortamda çözünürlüğü neticesinde elde edilen deneysel değerlerin konsantrasyona, katı/sıvı oranına, reaksiyon sıcaklığına bağlılığına dayanarak reaksiyon hızının homojen yalancı birinci dereceden modele uyduğu belirlenmiştir. Ayrıca çözünme hızı için (4.15)'deki matematiksel model elde edilmiştir. Bu modele ait deneysel değerlerin teorik (hesaplanan) dönüşüm değerleri ile uyumu da Şekil 4.21'de gösterilmiştir.

$$-Ln(1 - X) = 2.3 \times 10^8 (C)^{0.58} (K/S)^{-0.38} e^{\frac{-7050}{T}} t \quad (4.15)$$



Şekil 4.21. Deneysel ve teorik dönüşüm değerlerinin uyumu

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Yapılan bu çalışmada, Bandırma Borik Asit Fabrikasından temin edilen kolemanit cevherinin kalsinasyonu sonucu elde edilen kalsine kolemanitin amonyum karbonatlı ortamda çözünürlüğü ve çözünme kinetiği incelenmiştir. Çalışmada elde edilen sonuçları aşağıdaki gibi özetleyebiliriz.

1. Deneysel çalışmada kullanılan kolemanitin kimyasal içeriği EDX ve volümetrik yöntem kullanılarak belirlenmiştir. Ayrıca, XRD analizleri ile kolemanitin saf olmadığı; az miktarda beraberinde kalsit, dolomit, biotit, sölestin gibi mineralleri bulundurduğu tespit edilmiştir.
2. Kalsinasyon işlemi 350, 375, 400, 450, 500 ve 600 °C'de yaklaşık 6 saat süre ile kül fırınında tutularak gerçekleştirilmiştir. Orijinal ve ısı işlem görmüş kolemanitin yapısında meydana gelen değişimleri görebilmek için XRD, SEM, BET yüzey alanı ve termal analizler yapılmıştır. XRD analiz sonuçlarının değerlendirilmesinden kalsinasyonla kristal faza ait pik şiddetlerinin zayıflamasından yapının amorflaşmaya (yaklaşık olarak 375 °C) başladığı tespit edilmiştir. Ayrıca BET analizlerinden kalsinasyon sıcaklığındaki artış ile örneklerin yüzey alanlarının arttığı, termal analiz sonuçlarından ise yüzey alanlarındaki artışın nedeninin yapıdaki suyun uzaklaşmasından kaynaklanmış olabileceği belirlenmiştir. Orijinal ve 400 °C'de kalsine edilen örneğin SEM görüntülerinin (Şekil 4.3 a,b) incelenmesi sonucunda 400 °C'de kalsine edilmiş kolemanitin orijinal örneğe göre gözeneklerin oldukça arttığı görülmüştür.
3. Kinetik çalışmalarda ise 400 °C'de kalsine edilmiş örneğin çözünürlüğü üzerine çözelti konsantrasyonu, karıştırma hızı, katı/sıvı oranı, sıcaklık parametrelerinin etkisi incelenmiştir. Elde edilen deneysel verilerden konsantrasyon ve sıcaklık artışı ile çözünürlüğün arttığı, katı/sıvı oranı artışı ile çözünürlüğün azaldığı tespit edilmiştir. Karıştırma hızının ise çözünme hızı üzerine etkin bir parametre olmadığı belirlenmiştir.
4. Şekil 4.7, 4.8 ve 4.9 incelendiğinde kalsine kolemanitin amonyum karbonatlı çözeltilerde çözünmesi esnasında çözünmeyen kısmın; oluşan kalsiyum karbonat ve reaksiyona girmemiş kolemanitten ibaret olduğu ve çözelti fazında ise borik asitin olduğu belirlenmiştir. Liç reaktifi olarak amonyum karbonat kullanılması çözünen kalsiyumun; kalsiyum karbonat şeklinde çökmesini sağlamaktadır. Bu reaktif diğer amonyumlu tuzlar ve benzer reaktiflere göre Şekil 4.9'da görüleceği gibi çözelti

fazındaki borik asit içinde değişik iyonik kirlilikler oluşturmadığından daha kullanışlı bir reaktif olma özelliğine sahiptir.

5. Homojen ve heterojen modeller dikkate alınarak yapılan kinetik analizler sonucunda çözünme hızının heterojen modele uyum göstermediği belirlenmiştir. Deneysel sonuç ve analizlerden karıştırma hızındaki artışla çözünürlüğün değişmemesi; herhangi bir akışkan film tabakası oluşmaması nedeniyle çözünme hızının akışkan filminden difüzyon kontrollü olmadığını göstermiştir. Ayrıca SEM analizlerinin değerlendirilmesiyle de oluşan ürünlerin reaksiyona girmemiş kolemanitin yüzeyine çökmemesi, çözünürlüğün kül filminden difüzyon kontrollü olmadığını desteklemektedir. Reaksiyon sıcaklığı denemelerinde ise elde edilen verilerle hesaplanan aktivasyon enerjisi 58.6 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Bu değer dikkate alındığında 40 kJ/mol'den daha büyük değere sahip olması ise çözünürlüğün kolemanit yüzeyinden kimyasal reaksiyon kontrollü olduğunu ortaya koymaktadır.
6. Homojen modellerin değerlendirilmesiyle kalsine kolemanitin çözünürlüğünün birinci mertebe reaksiyon modeline uygun olarak gerçekleştiği belirlenmiştir. Ayrıca, çözünme reaksiyonuna ait aktivasyon enerjisinin yaklaşık 58.6 kJ/mol ve prosese ait kinetik modelin ise aşağıdaki şekilde olabileceği tespit edilmiştir.

$$-Ln(1 - X) = 2.3 \times 10^8 (C)^{0.58} (K / S)^{-0.38} e^{\frac{-7050}{T}} t$$

7. Konsantrasyon, katı/sıvı oranı, sıcaklık parametrelerinin tüm zamanlardaki deneysel ve teorik değerleri hesaplanmıştır. Önerilen matematiksel modelin deneysel sonuçlarla uyum gösterdiği anlaşılmaktadır.

KAYNAKLAR

- [1] M. Yeşilyurt, S. Çolak, T. Çalban, Y. Genel, *Determination of the optimum conditions for the dissolution of colemanite in H₃PO₄ solutions*, **Ind. Eng. Chem. Res.**, 44 (2005) 3761-3765.
- [2] M. Yeşilyurt, *Determination of the optimum conditions for the boric acid extraction from colemanite ore in HNO₃ solutions*, **Chemical Engineering and Processing**, 43 (2004) 1189-1194.
- [3] H. Gürbüz, S. Öçgüder, N. Y. Taylan, P.Sayan, A. N. Bulutcu, *Kolemanitin Borik asit Çözeltilerindeki Çözünürlüğü*, III. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, Erzurum, 1-4 Eylül, 1998, 1259-1264.
- [4] M. Tunç, M. M. Kocakerim, *Kolemanitin H₂SO₄ Çözeltisinde Çözünme Kinetiği*, III. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, Erzurum, 1-4 Eylül, 1998, 1235-1239.
- [5] Ö. Küçük, M. M. Kocakerim, A. Yartaşı, M. Çopur, *Dissolution of Kestelek's colemanite containing clay minerals in water saturated with sulfur dioxide*, **Ind. Eng. Chem. Res.**, 41 (2002) 2853-2857.
- [6] M. Alkan, M. M. Kocakerim, S. Çolak, *Dissolution kinetics of colemanite in water saturated by carbon dioxide*, **J. Chem.Tech. Biotechnol.**, 35A (1985) 382-386.
- [7] Ö.Küçük, M. M. Kocakerim, M. Çopur, A. Yartaşı, *Üleksitin (NH₄)₂SO₄ çözeltilerinde çözündürülmesinin optimizasyonu*, **BAÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi**, 5:1 (2003) 111-120.
- [8] M. Tunç, M. M. Kocakerim, S. Yapıcı, S. Bayrakçeken, *Dissolution mechanism of ulexite in H₂SO₄ solution*, **Hydrometallurgy**, 51 (1999) 359-370.
- [9] H. Gülensoy, M. M. Kocakerim, *Üleksit minerallerinin karbondioksitli sularda çözünürlüğü*, **Maden Tetkik ve Arama Dergisi**, 89 (1978) 34-46.
- [10] Ö. Küçük, M. M. Kocakerim, *Optimization of dissolution of ulexite in water saturated with sulphur dioxide*, **Chemical Engineering and Processing**, 44 (2005) 1005-1011.
- [11] G. V. Morales, M. E. Capretto, L. M. Fuentes, O. D. Quiroga, *Dissolution kinetics of hydroboracite in water saturated with carbon dioxide*, **Hydrometallurgy**, 58 (2000) 127-133.
- [12] Y. Abali, S. U. Bayca, E. Mistincik, *Kinetics of oxalic acid leaching of tincal*, **Chemical Engineering Journal**, 123 (2006) 25-30.
- [13] A. A.Ceyhan, A. N. Bulutcu, *Kolemanitten Borik Asit Üretiminde H₂SO₄ Konsantrasyonunun Filtrasyon Üzerine Etkisi*, I. Ulusal Bor Çalıştayı, Ankara, 28-29 Nisan, 2005, 217-222.
- [14] <http://www.boren.gov.tr/>

- [15] A. Yılmaz, *Her derde deva hazinemiz bor*, **Bilim Teknik**, 414 (2002) 38-48.
- [16] Metalurji Mühendisleri Odası, *Bor Raporu*, **Metalurji Dergisi**, 134 (2003) 2.
- [17] <http://www.ito.org.tr/ITOPortal/Dokuman/15.122.pdf>
- [18] <http://plan9.dpt.gov.tr>
- [19] <http://www.kimyamuhendisi.com>
- [20] Ş. G. Özkan, *Practical approach to the solubility of colemanite ores*, **Mineral Processing and Extractive Metallurgy**, 108 (1999) 53-55.
- [21] H. Kurt, *Maden Mühendisleri İçin Mineraloji ve Petrografi*, Konya, 1998, 99.
- [22] A. Oğuz, *Bor cevheri*, **Bilim Teknik**, 319 (1994) 39-42.
- [23] http://www.otam.itu.edu.tr/e/konferanslar/OYSS/1_Erk_INGER.pdf
- [24] H. J. Köroğlu, S. Kocakuşak, K. Akçay, R. Tolun, *Akışkan yatakta sodyum perborat monohidrat üretimi*, **BAÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi**, 5.1 (2003) 91-98.
- [25] <http://www.etimaden.gov.tr/>
- [26] <http://www.dtm.gov.tr/dtmadmin/upload/EAD/KonjokturIzlemeDb/bor.doc>
- [27] İ. E. Kalafatoğlu, S. N. Örs, *21. yüzyılda bor teknolojileri ve uygulamaları*, **BAÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi**, 5:1 (2003) 59-71.
- [28] DPT, Kimya Sanayii Hammaddeleri Çalışma Grubu Raporu, yayın no: 2414-öik: 474 (1995) 1-215
- [29] C. Helvacı, *Bor Madenciliğinde İşletme, Zenginleştirme ve Pazarlama Sorunları*, III. Uluslararası Bor Sempozyumu, Ankara, 2-4 Kasım 2006, 559-571.
- [30] www.tubitak.gov.tr
- [31] M. Saçak, *Kimyasal Kinetik*, Gazi Kitabevi, Konya, 2002, 22-23
- [32] A. Ekmekyapar, *"Manyezitin sülfürik asit çözeltilerindeki çözünürlüğü"* Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi, 1989.
- [33] O. Levenspiel, *Chemical Reaction Engineering*, John Wiley and Sons, Newyork, 1962, 338-351.
- [34] A. Akar, H. Mordoğan, M. Kemal, T. Batar, B. Kahraman, C. Helvacı, *Bor Cevherlerine Uygulanan ısı işlemler*, I.Ulusal Bor Çalıştayı, Ankara, 28-29 Nisan 2005, 209-216.

- [35] H. Gülensoy, M. M. Kocakerim, *Kolemanit mineralinin karbondioksitli sulardaki çözünürlüğü ve jeolojik oluşumu hakkındaki araştırmalar*, **Maden Tetkik Ve Arama Dergisi**, 90 (1978) 1-20.
- [36] M. Alkan, “*Bazı bor minerallerinin kükürtdioksitli sulardaki çözünürlüğü*” Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi, 1985.
- [37] I. Waclawska, L. Stoch, J. Paulik, F. Paulik, *Thermal decomposition of colemanite*, **Thermochimica Acta**, 126 (1988) 307-318.
- [38] L. G. Berry, *Selected Powder Diffraction Data For Minerals*, Joint Committee on Powder Diffraction Standards, 1974.
- [39] C. Kum, M. Alkan, M. M. Kocakerim, *Dissolution kinetics of calcined colemanite in ammonium chloride solution*, **Hydrometallurgy**, 36 (1994) 259- 268.
- [40] O. N. Ata, S. Çolak, M. Çopur, C. Çelik, *Determination of the optimum conditions for boric acid extraction with carbon dioxide gas in aqueous media from colemanite containing arsenic*, **Ind. Eng. Chem. Res.**, 39 (2000) 488-493.
- [41] S. Şener, G. Özbayoğlu, Ş. Demirci, *Changes in the structure of ulexite on heating*, **Thermochimica Acta**, 362 (2000) 107-112.
- [42] M. Alkan, C. Çifçi, F. Ayaz, M. Doğan, *Dissolution kinetics of ulexite in aqueous EDTA solutions*, **Canadian Metallurgical Quarterly**, 39:4 (2000) 433-440.
- [43] M. Alkan, M. Doğan, H. Namlı, *Dissolution kinetics and mechanism of ulexite in oxalic acid solutions*, **Ind. Eng. Chem. Res.**, 43 (2004) 1591-1598.
- [44] A. Künkül, S. Yapıcı, M. M. Kocakerim, M. Copur, *Dissolution kinetics of ulexite in ammonia solutions saturated with CO₂*, **Hydrometallurgy**, 44 (1997) 135-145.
- [45] F. Çavuş, S. Kuşlu, *Dissolution kinetics of colemanite in citric acid solutions assisted by mechanical agitation and microwaves*, **Ind. Eng. Chem. Res.**, 44 (2005) 8164-8170.
- [46] C. Özmetin, M. M Kocakerim, S. Yapıcı, A. Yartaşı, *A semiempirical kinetic model for dissolution of colemanite in aqueous CH₃COOH solutions*, **Ind. Eng. Chem. Res.**, 35 (1996) 2355-2359.
- [47] M. Yeşilyurt, S. Çolak, Flaş Kalsine Kolemanitin CO₂ İle Doyurulmuş Sulardaki Çözünürlüğünün İncelenmesi, III. Uluslararası Bor Sempozyumu, Ankara, 2-4 Kasım 2006, 217-221.
- [48] Y. Abali, A. E Güler, S. U. Bayça, Tinkalin Fosforik Asit Çözeltilerindeki Çözünme Kinetiği, I. Ulusal Bor Çalıştayı, Ankara, 28-29 Nisan 2005, 269-277.

- [49] A. Kurtbaş, M. M. Kocakerim, Ö. Küçük, A. Yartaşı, *Dissolution of colemanite in aqueous solutions saturated with both sulfur dioxide (SO₂) gas and boric acid*, **Ind. Eng. Chem. Res.**, 45 (2006) 1857-1862.
- [50] M. Tunç, N. Mermerci, M. Yeşilyurt, M. M. Kocakerim, S. Çolak, Asetik Asit Çözeltilerinde Boraksın Çözünme Kinetiği, III. Uluslararası Bor Sempozyumu, Ankara, 2-4 Kasım 2006, 199-202.
- [51] M. Alkan, M. Doğan, *Dissolution kinetics of colemanite in oxalic acid solutions*, **Chemical Engineering and Processing**, 43 (2004) 867-872.
- [52] A. Künkül, N. Demirkıran, *Dissolution kinetics of calcined ulexite in ammonium carbonate solutions*, **Korean J. Chem. Eng.**, 24(6) (2007) 947-952.

ÖZGEÇMİŞ

1979 yılında Malatya'da doğmuştur. Lisans eğitimini (1998-2002) tarihinde İnönü Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği bölümünde tamamlamıştır. (2002-2004) tarihinde İnönü Üniversitesi, Ortaöğretim Fen ve Matematik Alanları Eğitimi Anabilim Dalı, Kimya Öğretmenliği Bölümünde tezsiz yüksek lisans yapmıştır. İnönü Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği bölümünde yüksek lisans yapmaktadır.