



KOLEMANİTTEN BORİK ASİT ÜRETİM PROSESİNİN  
OPTİMİZASYONU

Mehtap ÖZEKMEKÇİ

Yüksek Lisans Tezi

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Prof. Dr. Mehmet ÇOPUR

2015



**T.C.  
BURSA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KOLEMANİTTEN BORİK ASİT ÜRETİM PROSESİNİN  
OPTİMİZASYONU**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**MEHTAP ÖZEKMEKÇİ**

**KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**BURSA  
Temmuz 2015**

## YÜKSEK LİSANS TEZİ ONAY FORMU

“Mehtap ÖZEKMEKÇİ” tarafından “Prof. Dr. Mehmet ÇOPUR” yönetiminde hazırlanan “KOLEMANİTTEN BORİK ASİT ÜRETİM PROSESİNİN OPTİMİZASYONU” başlıklı tez, kapsamı ve niteliği açısından incelenmiş ve **Yüksek Lisans Tezi** olarak kabul edilmiştir.

### Sınav Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Mehmet Çopur .....  
(Bursa Teknik Üniversitesi, Kimya Mühendisliği)

Prof. Dr. M. Muhtar Kocakerim .....  
(Çankırı Karatekin Üniversitesi, Kimya Mühendisliği)

Doç. Dr. M. Ferdi Fellah .....  
(Bursa Teknik Üniversitesi, Kimya Mühendisliği)

Yrd. Doç. Dr. H. Levent Hoşgün .....  
(Bursa Teknik Üniversitesi, Kimya Mühendisliği)

Tez Savunma Tarihi: 31/07/2015

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Prof. Dr. Nurettin ACIR

31/07/2015 .....

## İNTİHAL BEYANI

Bu tezde görsel, işitsel ve yazılı biçimde sunulan tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uyularak tarafımdan elde edildiğini, tez içinde yer alan ancak bu çalışmaya özgü olmayan tüm sonuç ve bilgileri tezde kaynak göstererek belgelediğimi, aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ettiğimi beyan ederim.

Öğrencinin Adı Soyadı: Mehtap ÖZEKMEKÇİ

İmzası:

## TEŞEKKÜR

Tez çalıőmalarım sırasında desteğini esirgemeyen, bilgi birikimini, tecrubesini ve değerli zamanını paylaőan tez danıőmanım Sayın Prof. Dr. Mehmet ÇOPUR'a, tez deneysel çalıőmalarımı destekleyen Eti Maden İőletmelerine, tez çalıőmalarım sırasında benden maddi manevi tım desteklerini esirgemeyen baőta sevgili eőim ve ailem olmak üzere, arkadaşlarıma, en içten dileklerle teşekkür ederim.



## İÇİNDEKİLER

### Sayfa no

YÜKSEK LİSANS TEZ ONAY FORMU	
İNTİHAL BEYANI	
TEŞEKKÜR	
İÇİNDEKİLER	vi
ŞEKİL LİSTESİ	viii
ÇİZELGE LİSTESİ	ix
SEMBOL VE KISALTMA LİSTESİ	x
ÖZET	xi
ABSTRACT	xiii
1. GİRİŞ	1
1.1 Başlıca Bor Mineralleri	1
1.2 Türkiye ve Dünyadaki Bor Yatakları	3
1.3 Bor Ürünleri ve Kullanım Alanları	5
1.4 Borik Asit ve Üretim Yöntemleri	7
1.4.1 Borik Asit	7
1.4.2 Tinkalden Borik Asit Üretimi	10
1.4.3 Kolemanitten Borik Asit Üretimi	11
1.4.4 Kolemanitten Borik Asit Üretiminde Karşılaşılan Sorunlar	13
1.5 Taguchi Metodu	16
1.5.1 Varyans Analizi	19
2. LİTERATÜR ÖZETİ	22
3. MATERYAL VE YÖNTEM	28
3.1 Materyal Temini ve Özellikleri	28
3.2 Kimyasal Analizler	29
3.3 Deneilerin Yapılması	30
3.3.1 Deney Düzeneği	30
3.3.2 Optimizasyon Deneilerinin Yapılması	31
3.3.3 Seri Deneilerin Yapılması	32
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	35
4.1 Deneysel Bulgular	35
4.2 Varyans Analizi	39

4.2.1 Çözeltiye Geçen Safsızlıklardaki Varyans Analizi	39
4.2.2 Borik Asit Kristallerine Geçen Safsızlıklardaki Varyans Analizi	43
4.3 Optimum Çalışma Şartlarının Belirlenmesi	45
4.4 Suda ve Asitte Çözünen B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Ca, Mg, Fe ve SO <sub>4</sub>	54
4.5 Parametre Etkilerinin İncelenmesi	57
4.5.1 Sıcaklığın Etkisi	57
4.5.2 Reaksiyon Süresinin Etkisi	58
4.5.3 pH'ın Etkisi	58
4.5.4 Propiyonik Asit Konsantrasyonunun Etkisi	59
4.6 Seri Deneyler	60
5. SONUÇLAR	65
KAYNAKÇA	66
EKLER	71
ÖZGEÇMİŞ	72

## ŞEKİL LİSTESİ

	<b><u>Sayfa no</u></b>
Şekil 1.1 Dünya bor üretiminin ülkelere göre dağılımı ( $B_2O_3$ bazında)	4
Şekil 1.2. Borik asidin sudaki çözünürlüğü	8
Şekil 1.3 pH'ın bir fonksiyonu olarak $H_3BO_3/H_2BO_3$ -dağılımı	8
Şekil 1.4 Kolematitten borik asit üretim prosesi	13
Şekil 3.1 Perkin Elmer Optima 8000 model ICP-OES cihazı	29
Şekil 3.2 Deney düzeneği	30
Şekil 3.3 Filtrasyon deney düzeneği	31
Şekil 4.1 Çözeltiye geçen Ca konsantrasyonu için kontrol faktörlerinin $SN_S$ değerleri	46
Şekil 4.2 Borik asit kristallerinde Ca konsantrasyonu için kontrol faktörlerinin $SN_S$ değerleri	47
Şekil 4.3 Çözeltiye geçen Mg konsantrasyonu için kontrol faktörlerinin $SN_S$ değerleri	48
Şekil 4.4 Borik asit kristallerinde Mg konsantrasyonu için kontrol faktörlerinin $SN_S$ değerleri	49
Şekil 4.5 Çözeltiye geçen Fe konsantrasyonu için kontrol faktörlerinin $SN_S$ değerleri	50
Şekil 4.6 Borik asit kristallerinde Fe konsantrasyonu için kontrol faktörlerinin $SN_S$ değerleri	51
Şekil 4.7 Çözeltiye geçen $SO_4$ konsantrasyonu için kontrol faktörlerinin $SN_S$ değerleri	52
Şekil 4.8 Borik asit kristallerinde $SO_4$ konsantrasyonu için kontrol faktörlerinin $SN_S$ değerleri	53
Şekil 4.9 Çözeltiye geçen $B_2O_3$ konsantrasyonu için kontrol faktörlerinin $SN_I$ değerleri	54
Şekil4.11 Katı atığın XRD analizi	63



## ÇİZELGE LİSTESİ

	<u>Sayfa no</u>
Çizelge 1.1 Bor mineralleri	3
Çizelge 1.2 Dünya bor rezervleri	4
Çizelge 1.3 Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü rezerv miktarı	5
Çizelge 1.4 Eti Maden bor kimyasalları ve eşdeğeri ürün kurulu kapasiteleri	6
Çizelge 1.5 90 °C'deki borik asit çözeltilerinin pH değerleri	9
Çizelge 1.6 Gipsin borik asit çözeltilerindeki ortalama çözünürlüğü	12
Çizelge 3.1 Deneylerde kullanılan kolemanitin bileşimi	28
Çizelge 3.2 Deneylerde kullanılan parametre ve seviyeleri	32
Çizelge 3.3 L16 ortogonal düzene göre borik asit üretim prosesinin deney planı	32
Çizelge 3.4 Seri deneylerin yapıldığı deney şartları	33
Çizelge 3.5 Seri deneylerde kullanılan ana çözelti bileşimi (ppm)	34
Çizelge 4.1 Optimizasyon deneylerinden elde edilen Sıvı numunelerin analiz sonuçları (ppm)	37
Çizelge 4.2 Optimizasyon deneylerinde elde edilen borik asit kristalleri analiz sonuçları	38
Çizelge 4.3 Çözeltiye geçen Ca için varyans analizi	41
Çizelge 4.4 Çözeltiye geçen Mg için varyans analizi	42
Çizelge 4.5 Çözeltiye geçen Fe için varyans analizi	42
Çizelge 4.6 Çözeltiye geçen SO <sub>4</sub> için varyans analizi	42
Çizelge 4.7 Çözeltiye geçen B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> için varyans analizi	43
Çizelge 4.8 Borik asit kristallerinde Ca için varyans analizi	43
Çizelge 4.9 Borik asit kristallerinde Mg için varyans analizi	44
Çizelge 4.10 Borik asit kristallerinde Fe için varyans analizi	44
Çizelge 4.11 Borik asit kristallerinde SO <sub>4</sub> için varyans analizi	44
Çizelge 4.12 Suda ve asitte çözünen % B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	55
Çizelge 4.13 Optimizasyon deneylerinde elde edilen katı atıktaki bileşenlerin suda çözünen % miktarları	56
Çizelge 4.14 Optimizasyon deneylerinde elde edilen katı atıktaki bileşenlerin asitte çözünen % miktarları	56
Çizelge 4.15 Seri deneyler sıvı numune sonuçları	61
Çizelge 4.16 Seri deneyler borik asit kristal sonuçları (ppm)	62
Çizelge 4.17 Eti maden 2015 yılı aylık ortalama kristal borik asit safsızlık miktarları	62
Çizelge 4.18 Seri deneylerde elde edilen katıdaki bileşenlerin suda çözünen % miktarları	63
Çizelge 4.19 Seri deneylerde elde edilen katıdaki bileşenlerin asitte çözünen % miktarları	63
Çizelge 4.20 Çözdürme sonrası borik asit kristal sonuçları	64
Çizelge 4.21 Sigma Aldrich borik asit kristal safsızlık konsantrasyonları	64

## SEMBOL VE KISALTMA LİSTESİ

Semboller	Açıklama
°C	Celcius (Santigrad)
pH	Power of Hydrogen (Asit ve Baz Derecesi)
ppm	Parts Per Million (Milyonda Bir Mertebe)
A.Ç	Asitte Çözünen
S.Ç	Suda Çözünen
XRD	X-Ray Diffraction (X-Ray Işınları Kırınımı)
OES	Optical Emission Spectrometry (Optik Emisyon Spektrometrisi)



## ÖZET

### KOLEMANİTTEN BORİK ASİT ÜRETİM PROSESİNİN OPTİMİZASYONU

**Mehtap ÖZEKMEKÇİ**

Bursa Teknik Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Prof. Dr. Mehmet Çopur

Temmuz 2015, 72 sayfa

Kolemanitten borik asit üretiminde en önemli sorun, kolemanit cevheri içerisindeki yan minerallerin reaksiyon ortamında bozunarak safsızlık oluşturmasıdır. Özellikle yüksek çözünürlüklü safsızlıkların çözelti içerisinde konsantrasyonları artmakta ve bu durum ürün kalitesinin düşmesine sebep olmaktadır.

Bu çalışmanın amacı reaksiyonun propiyonik asit katkılı ortamda gerçekleştirerek, uygun proses koşullarının belirlemektir.

Kolemanitin propiyonik asitli ortamda gerçekleşen üretim prosesinin optimizasyonu Taguchi metodu kullanılarak incelenmiştir. Reaksiyon sıcaklığı, reaksiyon süresi, pH ve propiyonik asit konsantrasyonu deney parametreleri olarak seçilmiştir. Optimizasyon deneyleri kesikli reaktörde gerçekleştirilmiş ve optimum çalışma şartları belirlenmiştir. Taguch'nin "daha küçük daha iyi" performans kriteri kullanılarak optimum çalışma koşulları reaksiyon süresi 90 dakika, sıcaklık 80 °C, pH 3,5, ve propionik asit konsantrasyonu %25 olarak bulunmuştur. Borik asit içerisindeki safsızlıklarda azalma gözlemlenmiştir. Optimum şartlarda %99,6 saflıkta borik asit elde edilmiştir.

Optimum çalışma koşulları kullanılarak seri deneyler yapılmıştır. Bu seri deneylerde elde edilen borik asit içerisindeki SO<sub>4</sub> ve Mg safsızlıkları sırasıyla 1. reaktörde 33,4 ve 141,1 ppm, 2. reaktörde 38 ve 148,2 ppm 3. reaktörde 25,8 ve 158,4 ppm ve son olarak 4. Reaktörde 33,3 ve 160,8 ppm olarak bulunmuştur.

Bu çalışmada, propionik asit varlığında, alternatif bir borik asit üretim prosesi geliştirilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Borik asit, Propiyonik asit, Kolemanit, Optimizasyon, Taguchi metodu



## **ABSTRACT**

### **OPTIMIZATION OF BORIC ACID PRODUCTION PROCESS FROM COLEMANITE**

**Mehtap ÖZEKMEKÇİ**

Bursa Technical University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemical Engineering Program

Master of Science Thesis

Prof. Dr. Mehmet ÇOPUR

July 2015, 72 pages

The most important problem for the production of boric acid from colemanite ore is the decomposition of side minerals in colemanite ore in the reaction conditions, which cause impurity problems. Especially, the concentration of soluble impurity is increasing and this situation leads to decreasing product quality.

The aim of this study is by performing the reaction in the presence of propionic acid, to determine proper process conditions.

The taguchi method was used to determine optimum conditions for the production process of boric acid from colemanite ore in propionic acid solutions. Reaction temperature, reaction time, pH and the concentration of propionic acid have been selected as parameters of experiment. The optimization experiments have been carried out two times in a batch reactor and optimum condition was determined. The desired result is to minimize to impurity so that Taguchi's "the smaller the better" performance formula was used. The optimum conditions were found as follows; reaction time 80 min, reaction temperature 90 °C, pH, 3,5 and the concentration of propionic acid 25%. It was observed that, the impurity in boric acid decreased. Under these optimum conditions, it was found that boric acid purity was %99.6.

Series experiment was carried out by using optimum experiment conditions. . In these series experiments the impurity of SO<sub>4</sub> and Mg in the obtained boric acid

repectively was found to be 33,4 and 141,1 ppm for the first reactor, 38 and 148,2 ppm for the second reactor, 25,8 and 158,4 for the third reactor and lastly 33,3 and 160,8 ppm for the fourth reactor.

In this study, an alternative boric acid production process has been developed in the presence of propionic acid.

**Keywords:** Boric acid, Propionic acid, Colemanite, Optimization, Taguchi method



## 1. GİRİŞ

Dünya bor maden yataklarının yaklaşık %72,8'i Türkiye'de bulunmaktadır. Türkiye için önemli yeraltı zenginliklerinden biri olan bor, geniş kullanım alanlarına sahip olması itibariyle gelecek vadeden bir elementtir. B<sup>10</sup> ve B<sup>11</sup> olarak bilinen iki ayrı izotoptan oluşmaktadır. B<sup>10</sup> izotopu, çok yüksek termal nötron tutma özelliği gösterir. Bu sayede nükleer enerji santrallerinde ve nükleer malzemelerde kullanılabilir. Bor elementi doğada serbest halde bulunmadığından birçok farklı formda bor minerali bulunmaktadır [1].

Bor mineralleri yapılarında farklı oranlarda bor oksit (B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) içeren mineraller olup yapısında Ca, Mg, Na ve Sr içermektedir. Doğada 250'den fazla bor minerali mevcut olup bunların ticari öneme sahip olanları kolemanit, tinkal, üleksit, kernit, pandemit, borasit'tir [1, 2]. Çizelge 1.1'de önemli bor minerallerinin kimyasal formülü ve B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içerikleri gösterilmektedir.

Borun çok sayıda bileşiği olmakla beraber teknik olarak büyük miktarlarda üretilen ve uluslararası pazarda söz sahibi olan beş ana bileşiği vardır. Bu bileşikler, borik asit (H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>), boraks dekahidrat (Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>·10H<sub>2</sub>O), boraks pentahidrat (Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>·5H<sub>2</sub>O), susuz boraks (Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>), sodyum perborattır (NaBO<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O) [3].

### 1.1 Başlıca Bor Mineralleri

*Kolemanit:* Ticari öneme sahip en önemli bor minerallerinden biridir. Monoklinik kristal yapıya sahip olan kolemanit cevheri 2CaO·3B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O formülüne sahiptir [4]. Kolemanit yatakları Türkiye'de Bigadiç, Emet ve Kestelek'te bulunmaktadır. Kolemanit cevheri borik asit üretiminde zenginleştirme yöntemiyle konsantre edildikten sonra kullanılmaktadır.

Bigadiç maden işletme tesislerinde; cevher su ile yıkanarak kil minerallerinden uzaklaştırılır ve daha sonra sınıflandırma işlemi yapılarak 3 farklı boyutta konsantre kolemanit elde edilmektedir. Tesiste kullanılan tüvenan cevher tenörü %30-32 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> olup, kaba konsantre tenörü %42 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ince konsantre tenörü %36 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve ara ürün tenörü %29 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> civarında gerçekleşmektedir. Emet işletmesinde bulunan tüvenan cevherini zenginleştirmek için Hisarcık bölgesinde bulunan açık işletmede

konsantratörde yapılan başlıca işlemler; kırma, sınıflandırma ve yıkamadan oluşmaktadır. Bu işlemler sonucunda elde edilen tüvenan cevher tenörü %29 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, konsantratör tesis çıkış tenörü %41'dir. Espey kolemanitin ortalama tenörü %46 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ince konsantre tenörü %44 olarak gerçekleşmektedir [5].

Konsantratör tesislerinden çıkan konsantreler 3 farklı boyuta göre sınıflandırılmaktadır. Bu boyutlar:

- 25-100 mm bölgesindekiler: B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içeriğine en yüksek olup, en kaliteli kolemanit konsantresidir.
- 3-25 mm bölgesindekiler: Yüksek B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içeriğine sahip olup, borik asit için iyi bir ham maddeyi oluşturturlar.
- 0-3 mm bölgesindekiler: En kalitesiz konsantre türü olup, diğer türlerle harmanlanıp borik asit üretiminde kullanılırlar [6].

*Tinkal:* Tabiatta genellikle renksiz ve saydam olarak bulunur. İçeriğinde çeşitli kimyasallar bulundurması sebebiyle pembe, sarı ve gri renkleri de mevcuttur. B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içeriği yaklaşık %36,5 oranındadır. Tinkal, su ile bağ oluşturma ve ayrışma yatkınlığından dolayı, yüksek verimliliğe sahip olup sanayide çok fazla kullanılan bir türevi olan tinkalkonite kolaylıkla dönüşebilmektedir. Dünyada özellikle Türkiye (Kırka, Emet ve Bigadiç) ve ABD'de üretilmektedir [1, 7].

*Üleksit:* Doğada yüzey veya yüzeye yakın bataklık kesimlerde saf halde beyaz ve ipek parlaklığında sahip olarak bulunmaktadır. Genellikle sert, yoğun ve iyi tabakalanmış kolemanit, hidroboraksit ve probertit ile birlikte; görülmektedir. B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içeriği %43 olup, dünyada en fazla Türkiye (Kırka, Bigadiç ve Emet Yataklarında) ve Arjantin'den çıkarılmaktadır [1, 7].

*Kernit:* Doğada renksiz, saydam kristaller halinde bulunmaktadır. Tenör oranı %51 olup, soğuk suda çözünmesi oldukça zordur. Dünyada yoğun olarak Türkiye'de Kırka, ABD ve Arjantin bölgelerinde bulunmaktadır [1, 7].

*Probertit:* Doğada kirlili beyaz veya açık sarımsı renklerde olup lifsi kristaller şeklinde bulunmaktadır. Dünyada, Türkiye'de Kestelek ve Emet'te, ABD'de üretilip tenör oranı %49,6'dır [1, 7].



*Pandermit:* Beyaz renkte ve tek parça halinde olup, şekil olarak kireçtaşına benzemektedir. %49,8 oranında B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içermekle birlikte, dünyada sadece Türkiye’de (Sultançayır ve Bigadiç) rezervi bulunmaktadır [1, 7].

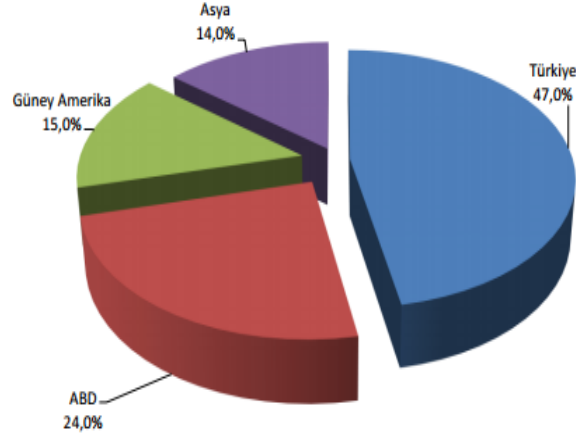
**Çizelge 1.1 Bor mineralleri [8]**

<b>Mineral</b>	<b>Kimyasal Formülü</b>	<b>B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içeriği (%ağırlık)</b>
Sasolit	B(OH)	56,3
Kolemanit	2CaO.3B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .5H <sub>2</sub> O	50,8
İnyoit	2CaO.3B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .13H <sub>2</sub> O	37,6
Meyerhofferit	2CaO.3B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .7H <sub>2</sub> O	46,7
Boraks (Tinkal)	Na <sub>2</sub> O.2B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .10H <sub>2</sub> O	36,5
Kernit	Na <sub>2</sub> O.2B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .4H <sub>2</sub> O	50,9
TinkalKonit	Na <sub>2</sub> O.2B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .4.67H <sub>2</sub> O	48,8
Üleksit	Na <sub>2</sub> O.2CaO.5B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .16H <sub>2</sub> O	43
Probertit	Na <sub>2</sub> O.2CaO.5B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .10H <sub>2</sub> O	49,6
Hidroborasit	CaO.MgO.3B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .15H <sub>2</sub> O	50,5
İnderit	2MgO.3B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .15H <sub>2</sub> O	37,3
Datolit	2CaO.B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .2SiO <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> O	21,8
Hovlit	2CaO.5B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .2SiO <sub>2</sub> .5H <sub>2</sub> O	44,4

## 1.2 Türkiye ve Dünyadaki Bor Yatakları

Dünyada önemli bor yatakları Türkiye, Rusya, ABD ve Çin’de olup, ticari bor rezervleri bu dört bölgede toplanmaktadır [9]. Türkiye’de Emet, Kırka, Bigadiç, Kestelek; ABD’de Kaliforniya; Rusya’da Dal’negorsk önemli bor yataklarındandır. Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü tarafından 2013 yılında yayımlanan bor sektör raporuna göre Dünya bor rezerv miktarları çizelge 1.2’de gösterilmiştir. Türkiye bor rezervi açısından %72,8’lik pay ile ilk sırada yer almaktadır [1].

Dünyada bor üretimi 2013 yılında yaklaşık olarak 4,3 milyon ton (2 milyon ton B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)’dur. Şekil 1.1’de görüldüğü üzere, bor üretiminde (B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bazında); Avrupa (Türkiye) %47’lik pay ile birinci sırada yer alırken, bunu ABD %24, Güney Amerika %15 ve Asya %14 payla takip etmiştir [1].



**Şekil 1.1** Dünya bor üretiminin ülkelere göre dağılımı ( $B_2O_3$  bazında) [1]

**Çizelge 1.2** Dünya bor rezervleri [1]

Ülkeler	Toplam Rezerv (Bin Ton $B_2O_3$ )	Dağılım (%)
Türkiye	955.300	72,8
A.B.D	80.000	6,1
Rusya	100.000	7,6
Çin	47.000	3,6
Arjantin	9.000	0,7
Bolivya	19.000	1,4
Şili	41.000	3,2
Peru	22.000	1,7
Kazakistan	15.000	1,2
Sırbistan	24.000	1,7
<b>Toplam</b>	<b>1.312.300</b>	<b>100</b>

Türkiye hariç diğer ülkelerde, dünyanın 50-60 yıllık bor ihtiyacını karşılayabilecek bor rezervi bulunurken, Türkiye’de tüm dünyanın 450 yıllık ihtiyacını karşılayabilecek rezerv bulunmaktadır [1].

Türkiye geniş bor rezervleriyle üretim açısından avantajları bulunmaktadır. Bor cevherimiz büyük yataklar halinde olup, açık ocak yöntemleriyle üretim yapabilmektedir. Ayrıca bor cevherinin zenginleştirilmesi de nispeten mümkündür [10].

Türkiye’de borat yataklarının tümü Batı Anadolu bölgesinde yer almaktadır. Bor yatakları, Marmara Denizi’nin güneyinde, doğu batı doğrultusunda yaklaşık 300 km’lik ve kuzey güney doğrultusunda ise 150 km’lik alan içerisinde Bigadiç, Sultançayırı, Kestelek, Emet ve Kırka Bölgelerinde yer almaktadır [11]. Türkiye’de

en çok bulunan bor mineralleri kolemanit ve tinkaldir. Türkiye’de bulunan kolemanit yatakları Emet ve Bigadiç’te, tinkal yatakları ise Kırka’da bulunmaktadır. Bunun yanı sıra, Bigadiç’te önemli miktarda üleksit cevheri mevcut olup, Kestelek’te kolemanit yanında üleksit cevheri de üretilmektedir. Rezerv miktarları mineral bazında çizelge 1.3’te verilmektedir.

**Çizelge 1.3** Eti maden işletmeleri genel müdürlüğü rezerv miktarı [1]

<b>Cevher</b>	<b>Toplam (ton)</b>
Emet (Kolemanit)	1.818.264.009
Kırka (Tinkal)	838.152.734
Bigadiç (Kolemanit-Üleksit)	636.287.478
Kestelek (kolemanit)	5.420.009
<b>Toplam</b>	<b>3.298.124.228</b>

### **1.3 Bor Ürünleri ve Kullanım Alanları**

Bor ürünleri endüstride ham, rafine ve uç ürünler şeklinde üç kısma ayrılmaktadır. Ham bor ürünleri bor cevheri zenginleştirildikten sonra öğütülmüş konsantre halinde pazarlanır. Ham bor ürünleri tinkal konsantre, kolemanit konsantre, üleksit konsantredir. Rafine bor ürünleri boraks pentahidrat, boraks dekahidrat, susuz boraks, borik asit ve sodyum perborat gibi bor bileşikleridir. Rafine bor ürünleri borun en çok tüketilen türevlerini oluşturmaktadır. Uç ürünler ham ve rafine ürünlerinden oluşmaktadır. Uç ürünler ileri teknoloji gerektiren yöntemleri içermektedir. Uç ürünler elementer bor, bor karbür, bor nitrür ve bor alaşımları sayılabilir [10].

Eti madenin bor kimyasalları ve eşdeğeri ürün kurulu kapasitesi ürün bazında çizelge 1.4’te verilmiştir.

**Çizelge 1.4** Eti maden bor kimyasalları ve eşdeğeri ürün kurulu kapasiteleri [1]

<b>Ürünler</b>	<b>Bin Ton/Yıl</b>
Boraks Dekahidrat (Bandırma)	115
Borik Asit (Bandırma)	95
Borik Asit (Emet)	240
Sodyum Perborat (Bandırma)	35
Bor Oksit (Bandırma)	2
Boraks Pentahidrat (Kırka)	840
Kalsine Tinkal (Kırka)	5
Öğütülmüş Kolemanit (Bigadiç)	700
Boraks Dekahidrat (Kırka)	80
Susuz Boraks	5
Zirai Bor (Bandırma)	8
Camsı Bor Oksit (Bandırma)	6
<b>Toplam</b>	<b>2.131</b>

Geniş bir kullanım alanına sahip olan borun ana kullanım alanları şu şekilde özetlenebilir.

**Cam ve cam elyafı sanayi:** Günümüzde üretilen borun yaklaşık olarak %40'ı cam ve elyaf sanayisinde kullanılmaktadır. Cam elyafına bor katıldığı zaman malzemenin saydamlığını ve parlaklığını artırır, termal genleşme katsayısının düşürür, lif dayanıklılığını ve neme karşı direncini artırır [10, 12, 13].

**Temizleme ve Beyazlatma Sanayi:** Dünyada üretilen borun yaklaşık % 20'si sabun ve deterjan gibi temizlik ürünlerinin üretiminde kullanılmaktadır. Borun Temizlik malzemelerine güçlü ve beyazlatıcı etki katması, lekeleri çözmesi anti bakteriyel olma özelliklerinden dolayı temizlik ürünlerinde kullanımı son yıllarda artmaktadır. Bu özellikler sayesinde kumaşlar daha az yıpranır ve renklerini soldurmaz [10, 12, 13].

**Seramik ve Emaye Sanayi:** Borun Sinn kıvamlığını ve yüzey gerilimini düşürmesi, parlaklığı ve saydamlığı artırması özelliğinden dolayı seramik sanayisinde kullanılmaktadır [10, 12, 13].

**Tekstil Sanayi:** Borun yanmayı geciktirici özelliğinden dolayı cam elyafı halinde tekstil üretiminde kullanılmaktadır. Aynı zamanda bor, kumaş boyalarını koruma özelliğine sahip olmasından dolayı kumaş boyalarında kullanılır [10, 12, 13].

**Metalurji Sanayi:** Borun, erime sıcaklığını düşürmesi, çeliği sertleştirmesi gibi özelliklerinden dolayı metalürji sanayide geniş bir kullanım alanına sahiptir. Aynı zamanda kaplama sanayinde kullanılan elektrolitlerin oluşturulmasında ve lehimleme işlemlerinde de kullanımı mevcuttur [10, 12, 13].

**Tarım Sanayi:** Bor az miktarda kullanılarak gübre görevi yapmaktadır. Çok fazla kullanıldığı takdirde bitkilerin ölmesine sebep olmaktadır. Bu yüzden tarım sanayisinde yabancı otlar ile mücadelede kullanımı mümkündür [10, 12, 13].

**Nükleer Sanayi:** Bor izotopları nötron adsorplama tesirinin yüksek olmasından dolayı nükleer reaksiyonların denetlenmesine yardımcı olur. Bazı tip güç reaktörlerinde fazla reaktiviteyi önlemek için soğuma suyuna borik asit eklenir. Bu kullanım alanlarının yanı sıra bor, tıpta, antibakteriyel ve dezenfektan olarak, diş macunlarında, antiseptiklerde, parfümlerde, kimya sanayinde, çeşitli tür boyalarda, elektrolit işlemlerde, korozyon önleyicilerin üretiminde kullanılmaktadır [10, 12, 13].

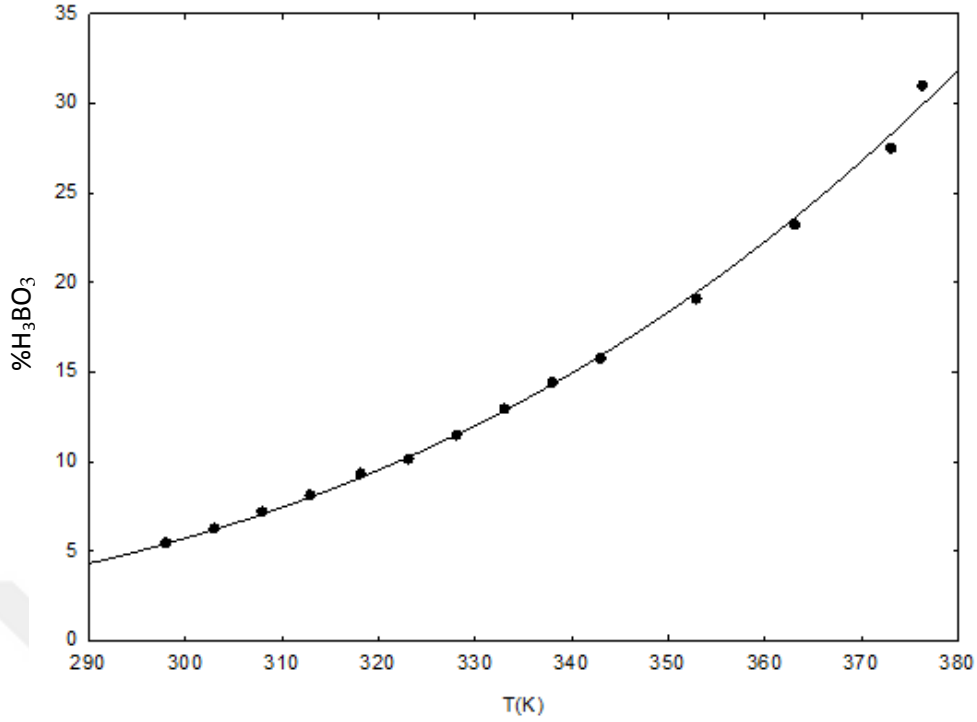
## 1.4 Borik Asit ve Üretim yöntemleri

### 1.4.1 Borik Asit

Borik asit endüstride en çok kullanılan bor ürünlerinden olup; borakstan, kolemanitten, kernitten ve üleksitten üretilip pazarlanmaktadır.

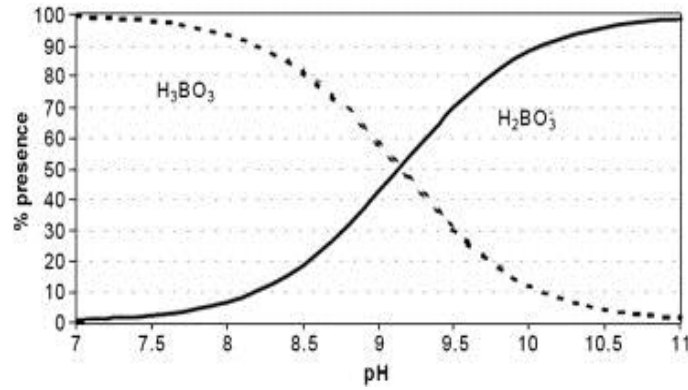
Borik asit, ortoborik asit olarak adlandırılan kokusuz, kristal yapılı, beyaz bir maddedir. Molekül ağırlığı 61,83 g/mol olup, özgül ağırlığı ise 1,44 g/cm<sup>3</sup>'tür. İçeriğinde bulunan B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> miktarı %56.3'tür [8]. Literatürdeki datalar kullanılarak borik asidin sudaki çözünürlüğünü veren bir eşitlik türetilmiş ve bu eşitlik kullanılarak şekil 1.2 elde edilmiştir.

$$\%H_3BO_3 = 19840e^{-2444,71/T} \quad (1.1)$$



**Şekil 1.2** Borik asitin sudaki çözünürlüğü

Borik asit zayıf bir asit olup, 9,2 pKa değerine sahiptir. pH'ın 7'den küçük olduğu değerlerde çözünmeyen formu olan borik asit şeklinde, pH'ın 10,5'ten büyük olduğu değerlerdeyse çözülmüş borat halinde bulunmaktadır. Düşük pH'larda borik asit şekil 1.3'te verildiği gibi nötral formda bulunmaktadır [14].



**Şekil 1.3** pH'nin bir fonksiyonu olarak H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>BO<sub>3</sub> dağılımı [14]

Borik asit ve boratın bir sıvı içerisindeki oranı pH'a bağlıdır. pH'ın yüksek olduğu değerlerde, tek değerlikli borat anyonu B(OH)<sub>4</sub> hakim olurken, pH'ın daha düşük olduğu değerlerdeyse iyonize olmamış borik asit B(OH)<sub>3</sub> baskın bir şekilde bulunmaktadır. Borik asidin suda çözünmesi eşitlik 1.2'deki gibi ifade edilmektedir:



Konsantrasyonun 0,025 Molardan büyük ve pH'ın 6-11 arasında olduğu durumlarda,  $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4^-$ ,  $\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4^-$  ve  $\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4$  gibi yüksek çözünürlüğe sahip poliborat iyonları oluşmaktadır [15].

Çizelge 1.5 farklı derişimlere sahip borik asit çözeltilerinin 90 °C'deki pH değerleri verilmektedir [16]. Konsantre borik asit çözeltilerinin asitlik gücü asetik asitin pH değerlerine yakındır.

**Çizelge 1.5** 90 °C'deki borik asit çözeltilerinin pH değerleri [16]

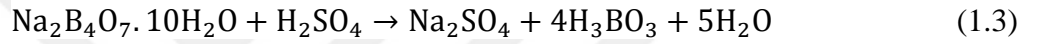
<b>H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> Konsantrasyonu (%ağırlık)</b>	<b>pH</b>
0	6,65
2,38	4,46
3,53	4,11
4,65	3,90
6,82	3,52
8,89	3,23
9,89	3,09
10,87	2,98
12,77	2,78
14,58	2,58
15,46	2,49
16,33	2,42
18.00	2,24

Borik asit, bor minerallerinin kendisinden daha kuvvetli asitlerle reaksiyona girmesi sonucu oluşmaktadır [17]. Borik asit üretim prosesinde cevherin içerisinde bulunan yan mineraller, asitle reaksiyona girerek ürün içerisinde safsızlıklara neden olup, ürün kalitesini düşürmektedir.

### 1.4.2 Tinkalden Borik Asit Üretimi

Tinkalden borik asit üretiminde birçok yöntem uygulanmaktadır. Uygulanan yöntemlerden bir tanesi, tinkal konsantresinin nitrik asit veya klorik asit ile çözünmesiyle borik asit elde edilmesidir [18]. Fakat kullanılan bu yöntemde kuvvetli asidik ortamdan dolayı ekipmanların ömrü kısalmakta ve borik asit maliyeti artmaktadır. Başka bir yöntem ise tinkal konsantresinin 80 °C'deki sulu çözeltisinin elektrolizi ile borik asit üretilmesidir [19]. Bu üretim prosesinde ise enerji sarfiyatının yüksek olmasından dolayı bu üretim şeklinin uygulanması şu an mümkün değildir.

Endüstride, tinkalden borik asit üretim prosesi eşitlik 1.3'te verilen reaksiyon sistemine göre gerçekleşmektedir.



Tinkalden borik asit üretim prosesine göre 4 mol H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> üretmek için 1 mol H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> kullanılması gerekmektedir. Kolemanitten borik asit üretim prosesinde ise 3 mol H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> üretmek için 1 mol H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> kullanılması gerekmektedir. Borik asit üretiminde tinkal kullanımıyla %33 kadar H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tasarrufu sağlanmaktadır. Aynı zamanda bu yöntemde yan ürün olarak ticari değeri olan Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> üretilmektedir. Buna karşılık tinkal kullanılarak yapılan borik asit üretim prosesinde Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oldukça yüksek çözünürlüğe sahiptir. Bu yüzden bu ürünün prosesten uzaklaştırılması zordur. Ülkemizde kolemanit rezervinin tinkal rezervleri kadar fazla olması ve doğal Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> kaynaklarının fazla olmasından dolayı kolemanitten borik asit üretimi yapılmaktadır [20].

Literatürde tinkalden sülfürik asit kullanılarak, borik asit ve sodyum sülfat üretiminde genel olarak iki yöntem uygulanmaktadır. İlk yöntem sodyum sülfatın sıcakta üretimini kapsamaktadır. Bu yöntem borik asidin çözünürlüğünün sıcaklıkla artması (100 °C'ye kadar), sodyum sülfatın çözünürlüğünün ise yaklaşık 33 °C'ye kadar artması, fakat bu sıcaklıktan sonradan hafifçe azalmasına dayanır. Bu yöntemde, yüksek sıcaklıkta (95-99 °C) yürütülen reaksiyonla elde edilen çözeltiden düşük sıcaklıklarda (35-45 °C) borik asit kristallendirilerek alındıktan sonra,

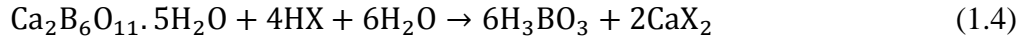


çözeltinin tekrar kaynatılarak suyunun buharlaştırıp sodyum sülfata doymun hale getirilmesinden sonra sodyum sülfat kristallendirilerek elde edilir [21, 22].

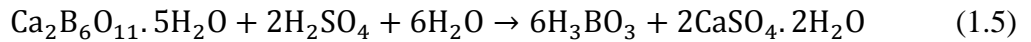
Uygulanan diğere yöntemde ise sodyum sülfatın borik asit çözeltisinden soğukta kristallendirilerek ayrılması işlemidir. Bu yöntemde sodyum sülfat, çözeltide borik asit kristalleri elde edildikten sonra çözeltinin daha düşük sıcaklıklarda soğutulması ile elde edilir. Bu sistemde elde edilen yapı sodyum sülfat dekahidrat halindedir. Sodyum sülfat dekahidratın yüksek sıcaklıklarda ısıtılarak susuz hale getirilmesi bu prosese ek maliyet getirdiğı için dezavantajdır. Aynı zamanda soğukta uygulanan bu yöntemde borik asit elde edildikten sonra, sodyum sülfat elde etmek için kullanılacak çözelti içerisindeki asidin çeşitli ilaveler ile (saf boraks dekahidrat, metaborat, sodyum hidroksit) nötr hale getirilmesi gerekmektedir. Bunun sebebi, sodyum sülfatı ile beraber borik asit kristalizasyonunun engellenmesidir [23].

#### 1.4.3 Kolemanitten borik asit üretimi

Kolemanitten borik asit üretim prosesi eşitlik 1.4'te gösterilen reaksiyona dayanmaktadır. Bu reaksiyonda kolemanit borik asitten daha kuvvetli bir asitle tepkimeye girmektedir.



Ülkemizde borik asit, kolemanitin ( $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) sülfürik asit ile reaksiyonu sonucu üretilmektedir ve bu heterojen katı-sıvı reaksiyonu eşitlik 1.5'te gösterildiğı gibi gerçekleşmektedir [24].



Kolemanitin, sıcak  $\text{H}_2\text{SO}_4$  çözeltisinde gerçekleşen reaksiyon sonucunda oluşan borik asit çözeltide kalırken, düşük çözünürlüğe sahip olan jips ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) çözeltide doymunluk değerine ulaşarak kristallenmekte ve reaksiyon ürünler açısından da heterojen hale gelmektedir. 80-95 °C'lerde gerçekleşen reaksiyonda jips filtrasyon ile sistemden ayrıldıktan sonra, berrak çözelti soğutularak borik asit kristallendirilmektedir. Kolemanitten borik asit üretim prosesinde kalsiyum sülfat hemihidrat ( $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ ) oluşumunun önüne geçmek için 85-90 °C'de gerçekleştirilmesi gerekmektedir. Hemihidratın çözünürlüğü, jipsin çözünürlüğünden

daha yüksek olduğu için, kristalizasyona giren çözeltideki CaSO<sub>4</sub> konsantrasyonunun artmasına ve kristalizasyon sırasında jips halinde çökerek ürünün kirlenmesine sebep olmaktadır. Bu nedenle reaksiyon sıcaklığı hemihidrat oluşumuna izin verilmeyecek kadar düşük olmalıdır [25].

Çizelge 1.6’de farklı sıcaklıklarda jipsin borik asit çözeltilerindeki çözünürlüğü CaSO<sub>4</sub> cinsinden göstermektedir. Jipsin çözünürlüğü çözelti içerisindeki borik asit konsantrasyonu ile pratik olarak değişmediği için, bu tabloda farklı konsantrasyonlu borik asit çözeltilerinde elde edilmiş çözünürlük değerlerinin ortalamaları verilmiştir.

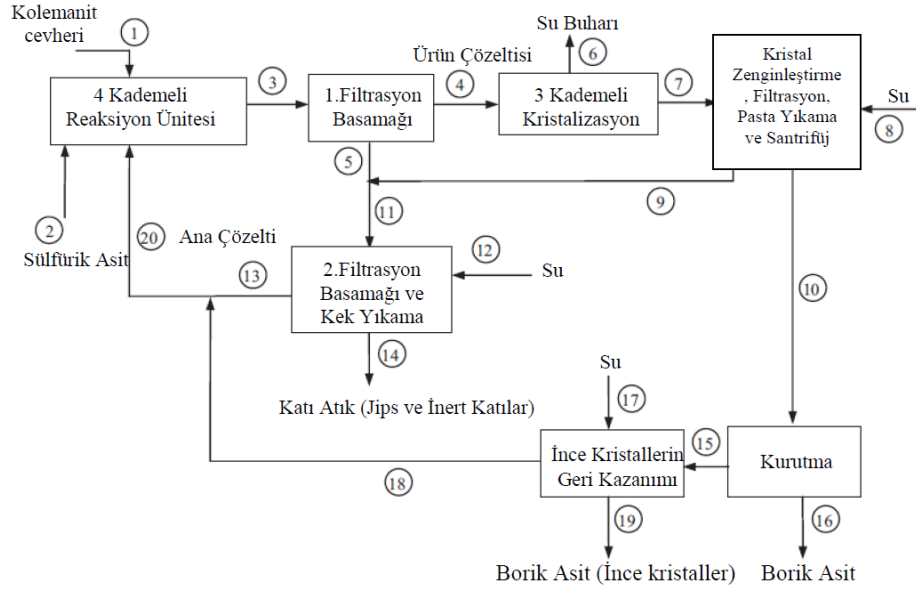
**Çizelge 1.6** Jipsin borik asit çözeltilerindeki ortalama çözünürlüğü [25]

T (°C)	Çözeltilerdeki CaSO <sub>4</sub> Konsantrasyonu (%ağ.)
52	0,218
80	0,198
90	0,197
95	0,192

Kolemanitin sudaki çözünürlüğü çok düşük olmasına rağmen, borik asit çözeltilerindeki çözünürlüğü, borik asit konsantrasyonu artmasıyla artmaktadır. Borik asit çözeltisinde çözünen kolemanit çözeltinin pH’ını değiştirmektedir [25].

Borik asit üretim prosesinin basitleştirilmiş diagramı şekil 1.4’te verilmiştir. Reaksiyon işlemi 4 kademeli reaksiyon sisteminde gerçekleşmektedir. Jipsin aşırı doygunluğunun önüne geçmek ve borik asit kristalizasyonu boyunca çökmesini önlemek için reaksiyon süresi 3-3.5 saat arasında tutulmaktadır. Reaksiyon aşamasından sonra, çöken jips ve inert katılar filtre edilir. Islak kekten (akım 5), borik asiti geri kazanmak için 9. akımla karıştırılıp, ikinci filtrasyona tabi tutulur. İkinci filtrasyondan elde edilen kek yıkanır ve filtrat reaksiyon basamağına geri gönderilir. 4 numaralı ürün çözeltisi (borik asit içeriği yaklaşık olarak %18) son sıcaklığın 35 °C olduğu 3 kademeli kristalizasyon ünitesinde kristalize edilir. 7. Akımın kristal oranı %40’a kadar ulaşır ve filtre edilip yıkanır. Sonuç olarak nem içeriği santrifüj ünitesinde yaklaşık olarak %7’ye kadar düşürülür. %7 nem içeriğine sahip olan 10. akım akışkan yataklı kurutucuda kurutulur. Akışkan yataklı

kurutucudan hava ile kaçan ince kristaller sırasıyla siklon ve gaz yıkayıcıyla geri kazanılır. Gaz yıkayıcıdan alınan çözelti 13 numaralı akımla karıştırılarak, yaklaşık olarak %10 borik asit içeren ana çözelti olarak reaksiyon ünitesine geri dönüş yaptırılır [26].



**Şekil 1.4** Kolemanitten borik asit üretim prosesi [26]

Kolemanitten sülfürik asit varlığında borik asit üretim prosesi için 85-90 °C’de, reaksiyonun tamamlanması için optimum kolemanit tane boyutunun -250 µm’nin altında, jipsin aşırı doygunluğunun giderilmesi için reaksiyon süresinin 3-4 saat olması gerektiği belirlenmiştir [27].

#### 1.4.4 Kolemanitten Borik asit Üretiminde Karşılaşılan Sorunlar

Kolemanit cevherinden borik asit üretimi temelde basit bir proses gözükse de, ham cevher yapısından kaynaklanan safsızlıklar nedeniyle pratikte karmaşık bir yapıya sahiptir. Kolemanit cevheri içerisinde bulunan safsızlığın kaynağı mineraller aşağıda verilmektedir.

- Kil mineralleri
- Borat mineralleri (üleksit ve diğer kompleks boratlar)
- Arsenik
- Kalsit ve dolomit

- e) Demir
- f) Kalsiyum sülfat içeren mineraller (jips, anhidrit, hemihidrat)

Borik asit üretiminde kullanılan sülfürik asit sadece kolemanit mineraliyle değil, aynı zamanda cevher içindeki kil ve diğer minerallerle de reaksiyona girmektedir. Yüksek sıcaklıkta kille meydana gelen reaksiyon sonucunda, bir yandan düşük çözünürlüklü silis jeli oluşurken, diğer yandan yüksek çözünürlüğe sahip ve prosesin herhangi bir kademesinde çöktürülmesi mümkün olmayan Mg, Fe, Al, Na, K geçişi olmaktadır. Bu safsızlıklarla birlikte, arsenikli minerallerden de çözeltiliye arsenik geçişi mümkündür [25].

Çözelti içerisinde bulunan demir iyonları, demir boratlar halinde çökerek hem verim kaybına neden olur hem de borik asit kristalizasyonunu negatif yönde etkilemektedir [28].

Kolemanit cevherinin yapısında bulunan boratların (magnezyum, sodyum ve potasyum), sülfürik asitle reaksiyonunda  $MgSO_4$ ,  $K_2SO_4$  ve  $Na_2SO_4$  çözeltiliye geçer. Magnezyum, aynı zamanda dolomit tuzlarının bozunmasıyla da çözeltiliye geçebilir. Bu safsızlıklar, proses çözeltilisinde artan konsantrasyonlarından dolayı borik asit kristallerinin kirlenmesine neden olurlar.

Borik asit üretiminde karşılaşılan en önemli safsızlıklardan birisi de, borik asit kristallerinde bulunan sülfattır. Bu sülfat iki sebepten kaynaklanmaktadır. Birinci sebep; reaksiyon aşamasında oluşan düşük çözünürlüklü kalsiyum sülfat dihidrat bileşiğinin çökmesini tamamlamayıp aşırı doymun halde kalması, kristalizasyon aşamasında bu doymunluk sebebiyle borik asit kristalleriyle birlikte çökmesidir. Bu sülfat safsızlıklarını, borik asit kristallerinden gidermek oldukça zordur. Bu sebepten dolayı bu çökmenin oluşmasını engellemek gerekmektedir. İkinci sebep ise kolemanit mineralinin, sülfürik asit ile reaksiyonu sırasında oluşan ve çöktürülmesi mümkün olmayan sülfatlı tuzlardır. Bu tuzların en önemlisi magnezyum sülfat olup, aynı zamanda az miktarda potasyum ve sodyum sülfatlardır. Çözelti içerisinde bulunan yüksek çözünürlüklü safsızlıkların oluşmasındaki temel sebep, cevher içerisindeki kil minerallerinin sülfürik asitle bozunmasıdır [25, 29].

Kolemanit cevherinin içerisinde bulunan kil minerallerinin bozunması sonucunda oluşan safsızlıkları kontrol etmek mümkündür. Çözülebilir sülfatlı tuzların oluşmasında en önemli etken kolemanit ile sülfürik asidin reaksiyonu sırasındaki koşullardır. Reaksiyon ortamındaki sülfürik asit konsantrasyonu (ortamda ve lokal olarak) arttıkça kil minerallerinin bozunmasıyla ortama geçen yüksek çözünürlüklü sülfatların miktarı artmaktadır. Reaktördeki karıştırma hızının artırılmasıyla lokal yüksek asit konsantrasyonu engellenebilir. Derişik sülfürik asidi ortama doğrudan vermek yerine prosesteki ana çözeltiyle birlikte verilmesi durumunda ortamdaki yüksek asit konsantrasyonu engellenebilir [25, 29]. Asit konsantrasyonunu düşürebilmek için iki temel yöntem uygulanabilir. Birinci yöntem reaksiyonla oluşturulan borik asit konsantrasyonunu azaltılması ve sirküle olan ana çözelti debisinin artırılmasıdır. İkinci yöntemde ise 1. reaktörden çıkan derişik çözeltinin bir kısmının reaktöre geri beslenmesidir [6].

Ceyhan vd. [30] yapmış olduğu bir çalışmada borik asit konsantrasyonunu düşürmenin, çözeltiye geçen magnezyum debisinde bir değişiklik oluşturmadığını göstermiştir. Aynı zamanda ana çözelti içerisindeki sülfürik asit konsantrasyonunun azalmasıyla da çözeltiye geçen magnezyum miktarında bir değişiklik olmadığı görülmüştür. Borik asit üretiminde  $MgSO_4$  konsantrasyonunun fazla olması ürün saflığını düşürmektedir [31].

Magnezyum iyonunun ana çözeltiden uzaklaştırılması için katyonik iyon değiştirici reçineler kullanılmıştır. Bu hem atık oluşumu açısından hem de çok fazla reçine gerektiren bir işlem olduğu için ekonomik açıdan da uygun bulunmamıştır [32].

Kolemanit cevherinin sülfürik asit ile reaksiyonu sonucunda oluşan düşük çözünürlüğe sahip stronsiyum sülfatın ürün kirliliğine etkisi çok düşüktür. Bu yüzden reaksiyon aşamasında bu aşırı doygunluk kontrol edilip, mümkün oldukça en düşük seviyede tutulmalıdır [30].

Çözünebilir sülfat safsızlıklarının ürün içerisindeki kirliliği belli miktarda su ile giderildiği için ters akımlı çok kademeli yıkama uygulanır. Böylece yıkama ile kaybedilen borik asit miktarı sabit kalırken, yıkama ile giderilen  $MgSO_4$  miktarı artar. Bu yöntem kullanılarak diğer çözünebilir safsızlıkların üründen uzaklaştırılması da mümkün olabilir [25].

Borik asit çözültüsü jips bakımından aşırı doygunsa ya da bu doygunluk kristalizatörde oluşmuşsa, jips çökmesi mümkündür. Fakat çökelen bu jips çok ince taneli olup kısmen serbest olarak bulunurken kısmen de borik asit kristallerinin içerisine girebilir. Serbest haldeki jipsi ayırmak kolay olup kristalizatörle santrifüj arasındaki hidrosiklon ile ayrılabilir. Hidrosiklon ünitesinden kaçan ve yıkama ile giderilemeyen jips kristallerini gidermek için kurutucu kullanılmalıdır. Kurutmada ek bir şaflştırma yapılarak partiküller boyutlarına göre sınıflandırılır. Buradaki amaç düşük boyutlu jips kristallerinin gaz fazı ile birlikte daha kolay uçurulmasıdır. Bu faktörün etkili olması için bu koşulları sağlayan en iyi kurutucu akışkan yataklı tiptir [25].

Borik asit üretiminde karşılaşılan safsızlık probleminin önüne geçerek yan minerallerin azaltılıp maksimum çözünmenin sağlandığı şartların araştırılması için asetik asit ve propiyonik asit sülfürik asitle birlikte kullanılmıştır [29].

Propiyonik asit daha zayıf asit olması ve kaynama noktasının asetik asitten yüksek olmasından dolayı daha avantajlıdır. Propiyonik asidin daha zayıf asit olması kil minerallerinin daha az bozunmasını sağlarken, kaynama noktasının yüksek olması ise buharlaşma kayıplarının önüne geçer. Bu çalışmada propiyonik asitin sülfürik asitten önce kolemanit cevheriyle reaksiyona sokulmasındaki amaç sülfürik asidin doğrudan kolemanitle temas ettirmemek ve böylece çözültüye geçen safsızlık miktarını azaltmaktır. Yüksek pH'larda yapılan deneylerde amaç Ca ve Mg safsızlıklarının çözünmesini engellemektir.

Bu çalışmada propiyonik asit varlığında, kolemanitten borik asit üretim prosesinin optimizasyonu çalışılmıştır. Çalışmanın amacı safsızlıkları minimize edecek ve çözünmeyi maksimum yapacak reaksiyon şartlarının tespit edilmesidir. Sıcaklık, pH, reaksiyon süresi ve propiyonik asit konsantrasyonu parametre olarak seçilmiştir. Taguchi deney planı (faktörler ve seviyelerine göre) L16 ortogonal düzen seçilmiştir. Borik asit üretim için alternatif bir proses geliştirilmesi hedeflenmiştir.

### **1.5 Taguchi Metodu**

Deney tasarım yöntemleri, 1930'lu yılların başlarında Fisher tarafından tarımsal araştırmalarda kullanılmak üzere geliştirilmiştir. Sistemi etkileyen faktörlerin sayısı

arttıkça gerekli olan deney sayısı da arttığı için bu klasik deney tasarım yöntemlerinin kullanılması endüstriyel açıdan çok da verimli olmadı [33].

Genichi Taguchi değişken sayısını azaltılmasını deneysel tasarıma ilk uygulayan kişidir. Geliştirdiği bu deneysel tasarım sayesinde, deney öncesinde yapılan analizlerle deney sayısını önemli ölçüde düşürülebileceğini göstermiştir. Taguchi metodu bir deney tasarım tekniği olmanın ötesinde yüksek kalitede sistem tasarımı için son derece faydalı bir tekniktir [34,35].

Endüstriyel şartlar göz önünde bulundurulduğunda deneyleri ekonomik şartlar ve zamansal kısıtları gözeterek en verimli şekilde gerçekleştirebilmek, hem de sonuçları doğru yorumlayabilmek için deney tasarımı yöntemlerinin uygulanması son derece verimli ve önemli bir yaklaşımdır. Aynı zamanda kalite ve verimliliği artırmak için uygulanan tüm diğer metotları destekleyici ve yönlendirici rolü vardır. Bu çerçevede Taguchi Deney Tasarım Metodu optimizasyon problemlerinin çözümünde başarılı bir metot olarak ortaya çıkmıştır. Taguchi metodu çözümün sadece az deneyle elde edilmesini sağlamakla kalmaz, aynı zamanda yüksek kalitede ürün ve proses geliştirmesini destekler [33].

Taguchi metodu temel olarak üç temel aşamadan meydana gelmektedir bunlar; sistem tasarımı, parametre tasarımı ve tolerans tasarımıdır.

Sistem tasarımı bu metodun ilk aşamasıdır. Bu aşamada eldeki tüm materyaller değerlendirilerek sistemde kullanılabilirliği üzerine fizibilitesi yapılır [36].

Parametre tasarımı: ürün kalitesini iyileştirmede en belirleyici çalışmaların yapılabileceği aşama parametre tasarımıdır. Geliştirilecek ya da üretilecek olan ürünün en iyi seviyeye getirilebilmesi için üretimde kullanılan parametrelerin iyileştirilmesini sağlar [36]. Parametre tasarımında ortogonal dizinler ve sinyal/gürültü (S/N) oranı olmak üzere 2 önemli araç vardır.

Ortogonal dizinlerin temel özelliği, deneye tüm faktörlerin eşit deneme sayılarıyla katılmalarıdır. Ortogonal dizinler Taguchi tarafından  $LX(Y^Z)$  şeklinde kodlanmıştır. Bu kodlamada; L latin kare tabanlı anlamındadır. X: tasarımdaki deney sayısı, Y: deneydeki seviye sayısı, Z: deneyde kullanılan faktör sayısı'dır. Ortogonal dizinler

tam faktöriyel tasarım gereği çok sayıda yapılması gereken denemeleri büyük oranda azaltmaktadır [36].

Taguchi yöntemine göre elde edilen sonuçlar sinyal/gürültü (S/N) oranına dönüştürülmektedir. Toplamda S/N oranı 60'ın üzerindedir. Fakat bunların en çok üç tanesi yaygın olarak kullanılmaktadır. En çok bilinen üç tanesi daha küçük daha iyi, daha büyük daha iyi, nominal daha iyidir. Üçünde de amaç S/N oranını maksimize etmektir. Taguchi'ye göre S/N oranlarının maksimize edilmesi, bir yandan sinyali artırırken, diğer yandan varyasyonu azaltmaktır [37]. S/N oranları eşitlik 1.6, 1.7 ve 1.8'de verilen formüllere göre hesaplanmaktadır [38].

Daha büyük daha iyi durum için:

$$SN_L = -10 \text{Log} \left[ \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{1}{Y_i^2} \right] \quad (1.6)$$

Daha küçük daha iyi durum için:

$$SN_S = -10 \text{Log} \left[ \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n Y_i^2 \right] \quad (1.7)$$

Hedef değer daha iyi:

$$SN_T = -10 \text{Log} \left[ \sum_{i=1}^n \frac{Y_i^2}{S^2} \right] \quad (1.8)$$

n: deney sayısı

Y<sub>i</sub> :deneysel veriler

M: olması istenen değer

S: standart sapma

Tolerans tasarımı: parametre tasarımının değişkenliği azaltmada yeterli olmadığı durumlarda kullanılır.



### 1.5.1 Varyans Analizi

Varyans analizi metodu, test edilen parça gruplarının ortalama performansları arasındaki farklılığı ortaya koymak için kullanılan istatistiksel bir metottür.

Deney sonuçlarının toplamı her deney için elde edilen sonuçların ( $Y_i$ ) toplanmasıyla eşitlik 1.9'daki gibi belirlenir.

$$T = Y_1 + Y_2 + Y_3 + \dots + Y_n \quad (1.9)$$

Eşitlik 1.10 kullanılarak düzeltme faktörü hesaplanır. Burada N yapılan deneylerin veya gözlemlerin toplam sayısıdır [39].

$$C.F = T^2/N \quad (1.10)$$

Toplam varyasyon belirlenirken eşitlik 1.11 kullanılır.

$$S_T = Y_1^2 + Y_2^2 + Y_3^2 + Y_4^2 + \dots + Y_n^2 - C.F \quad (1.11)$$

$S_T$  optimizasyon da dikkate alınan tüm faktörlerin ve hatanın kareler toplamına eşittir (eşitlik 1.12) [39].

$$S_T = S_A + S_B + S_C + S_D + S_e \quad (1.12)$$

Faktörlerin ve hataların kareler toplamı için 1.13, 1.14, 1.15, 1.16 ve 1.17 eşitlikleri kullanılır.

$$S_A = A_1^2/n_{A1} + A_2^2/n_{A2} + A_3^2/n_{A3} + A_4^2/n_{A4} - C.F \quad (1.13)$$

$$S_B = B_1^2/n_{B1} + B_2^2/n_{B2} + B_3^2/n_{B3} + B_4^2/n_{B4} - C.F \quad (1.14)$$

$$S_C = C_1^2/n_{C1} + C_2^2/n_{C2} + C_3^2/n_{C3} + C_4^2/n_{C4} - C.F \quad (1.15)$$

$$S_D = D_1^2/n_{D1} + D_2^2/n_{D2} + D_3^2/n_{D3} + D_4^2/n_{D4} - C.F \quad (1.16)$$

$$S_e = S_T - (S_A + S_B + S_C + S_D) - C.F \quad (1.17)$$

Burada;

$S_A$  = A faktörüne ait kareler toplamı

$S_B$  = B faktörüne ait kareler toplamı

$S_C$  = C faktörüne ait kareler toplamı

$S_D$  = D faktörüne ait kareler toplamı

$S_e$  = Hata kareler toplamı

$S_T$  = Toplam kareler toplamı

$A_i$  = A faktörünün i. seviyedeki deney sonuçlarının toplamı

$B_i$  = B faktörünün i. seviyedeki deney sonuçlarının toplamı

$C_i$  = C faktörünün i. seviyedeki deney sonuçlarının toplamı

$D_i$  = D faktörünün i. seviyedeki deney sonuçlarının toplamı

$n_{Ai}$  = A faktörünün i. seviyedeki deneylerinin sayısı

$n_{Bi}$  = B faktörünün i. seviyedeki deneylerinin sayısı

$n_{Ci}$  = C faktörünün i. seviyedeki deneylerinin sayısı

$n_{Di}$  = D faktörünün i. seviyedeki deneylerinin sayısı

Serbestlik derecesi, bir sonuca varabilmek için yapılması gereken bağımsız karşılaştırmaların sayısıdır [39].

Serbestlik dereceleri aşağıdaki eşitliklerle hesaplanır. Burada n, deneme sayısı, r, Tekrar sayısını ifade eder.

$$f_T = nxr - 1 \quad (1.18)$$

Aynı zamanda  $f_T$  eşitlik 1.19'daki gibi de ifade edilebilir.

$$f_T = f_A + f_B + f_C + f_D + f_e \quad (1.19)$$

Burada;

$f_T$  = Toplam serbestlik derecesi

$f_A$  = A faktörünün serbestlik derecesi

$f_B$  = B faktörünün serbestlik derecesi

$f_C$  = C faktörünün serbestlik derecesi

$f_D$  = D faktörünün serbestlik derecesi

$f_e$  = Hata serbestlik derecesi

$$f_A = k_A - 1 \quad (1.20)$$

$$f_B = k_B - 1 \quad (1.21)$$

$$f_e = f_T - f_A - f_B - f_C - f_D \quad (1.22)$$

Hata varyansı hata (kontrol edilemeyen) faktörlerden kaynaklanan değişimin ölçüsü olup deneylerdeki ölçüm hatalarını da kapsamaktadır. Faktörlerin ( $V_x$ ) ve hataların varyansı ( $V_e$ ) aşağıdaki eşitlikler kullanılarak hesaplanır [39].

$$V_i = S_i / f_i \quad (1.23)$$

$$V_e = S_e / f_e \quad (1.24)$$

Eşitlik 1.23 kullanılarak  $V_A$ ,  $V_B$ ,  $V_C$  ve  $V_D$  hesaplanır.

Varyans oranı ( $F_x$ ), hata terimi dahil tüm faktörlerin ayrı ayrı etkilerinin anlamlılığını belirlemede kullanılır.

$$F_i = V_i / V_e \quad (1.25)$$

Eşitlik 1.25 kullanılarak  $F_A$ ,  $F_B$ ,  $F_C$  ve  $F_D$  hesaplanır.

Herhangi faktörün etkisinin anlamlılığını görmek için  $F$  değerinin, belirli bir güven seviyesindeki standart  $F$  tablo değerleriyle karşılaştırılması gerekmektedir. Tablo değerinden büyük  $F$  değerine sahip olan faktörlerin performans karakteristiği üzerine etkisinin anlamlı, küçük olanların ise anlamsız olduğu kabul edilir.

## 2. LİTERATÜR ÖZETİ

Kolemanitten borik asit üretimiyle ilgili literatürde birçok çalışma yer almaktadır.

Özmettin vd. (1996) kolemanit mineralinin asetik asit çözeltisindeki çözünme davranışının kinetiğini incelemiştir. Sıcaklığın artmasıyla, katı-sıvı oranının ve tane boyutunun azalmasıyla, çözünme hızının arttığını tespit etmişlerdir. Çözünme davranışında sıcaklıktan sonra en etkili parametre tane boyutunun olduğu bulunmuştur. Karıştırma hızının hiçbir etkisi olmadığı gözlemlenmiştir. Sıcaklık, tane boyutu, dönüşüm oranı ve katı-sıvı oranına bağlı bir matematiksel model türetilmiştir [40].

Ata vd. (2000) Taguchi metodunu kullanarak, arsenik içeren kolemanit mineralinden CO<sub>2</sub> ile doyurulmuş sulardaki çözünürlüğünün optimum çalışma şartlarını iki aşamada incelemiştir. Deneyler iki kere tekrarlanmış olup, birinci seri deneylerde optimum çalışma koşulları sıcaklık 70 °C, katı-sıvı oranı 0.091, gaz akışı 711 ml/min, tane boyutu 100 mesh, karıştırma hızı 500 rpm ve son olarak reaksiyon süresi 90 dakika olarak tespit edilmiş ve çözünürlük yaklaşık olarak %99,95 olarak bulunmuştur. İlk seri deneylerin şartları göz önüne alınarak ikinci seri deneylerdeki optimum şartlar ise; reaksiyon sıcaklığı 70 °C, katı-sıvı oranı 0,1 g/ml, reaksiyon zamanı 120 dakika olarak belirlenmiş ve çözünürlük yaklaşık olarak %99,5 olarak bulunmuştur [41].

Kalafatoğlu vd. (2000) Hisarcık kolemanitin sülfürik asitle çözünme davranışını inceleyerek, safsızlıkların mümkün olduğunca az çözerek borun tamamının çözüldüğü, üründe safsızlık sorunu yaratmayacak en uygun sülfürik asit derişimini belirlenmişlerdir. %5 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> derişiminin üstünde, çözeltinin Mg, Fe ve Al içeriklerinin arttığı gözlemlenmiştir. Bu durumda asit derişimi %5 civarında tutulduğunda kilin ve diğer safsızlıkların çözünmesi en aza indirilmiş olacaktır. Proses koşullarında bu durum kolaylıkla ayarlanabilir [42].

Temur vd. (2000) fosforik asit çözeltilerinde kolemanitin çözünme kinetiğini incelemiştir. Tane boyutu, sıcaklık, asit konsantrasyonu, katı-sıvı oranı ve karıştırma hızının çözünme üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Çözünme hızı; tane boyutunun ve katı-sıvı oranının düşmesiyle, sıcaklığın artmasıyla arttığı gözlemlenmiştir, fakat karıştırma hızının hiçbir etkisi olmadığı belirlenmiştir.

Kolemanitin çözünme kinetiği homojen ve heterojen reaksiyon modellerine göre incelenmiş ve çözünme hızı yüzey reaksiyon tarafından kontrol edildiği bulunmuştur [43].

Bay (2002) asetik asit kullanarak, kolemanitten borik asit üretiminde çözeltiye magnezyum geçişini azaltmayı amaçlamıştır. %38 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içeren kolemanit cevherinin asetik asitle dört saat süreyle yürütülen kesikli reaksiyon deneylerinde çözeltiye, geçen magnezyum konsantrasyonu %0,02 seviyesine kadar düşürüldüğü bulunmuştur. Sülfürik asit-asetik asit karışımları ile yapılan deneysel çalışmalarda Mg iyonunun çözeltiye geçişinin azalması, asetik asidin kalsiyum asetatla tampon oluşturarak, pH'ı yükselterek kil minerallerinin bozunmasını azaltmasıyla açıklanmıştır [6].

Çetin vd. (2001) sülfürik asitte kolemanitin çözünmesi süresince jipsin oluşumu ve büyümesinin kinetiğini incelemişlerdir. Bu çalışma kesikli reaktörde farklı sıcaklık, farklı karıştırma hızlarında ve farklı reaktant konsantrasyonlarında gerçekleştirilmiştir. 150-400 rpm aralığındaki karıştırma hızının çözünme üzerine etkisi olmadığı gözlemlenmiştir. CaO/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> molar oranı 0,85 olduğunda kalsiyum iyonunun minimum doyma konsantrasyonu 80 °C'de elde edilmiştir. Çözeltideki borik asit konsantrasyonu sülfürik asitin ilk konsantrasyonunun azalmasıyla azalmıştır. Jips kristalizasyon reaksiyonunun hızı doyma seviyesine göre ikinci dereceden olduğu saptanmıştır. Aktivasyon enerjisi Arrhenius eşitliğinden faydalanılarak hesaplanmıştır [44].

Küçük vd. (2002) kükürdioksit ile doyurulmuş sularda kil mineralleri içeren kolemanitin çözünürlüğünü incelemişlerdir. Bu çalışmada sülfürik asit yerine kükürdioksit kullanılarak filtrasyon aşamasında meydana gelen problemler kaldırılmıştır. Bu çalışmada tane boyutu, katı-sıvı oranı, karıştırma hızı ve reaksiyon sıcaklığı parametreleri incelenmiştir. Kolemanitin çözünme hızının, tane boyutunun ve katı-sıvı oranının azalmasıyla, sıcaklığın artmasıyla arttığı gözlemlenmiştir [45].

Alkan vd. (2004) kolemanit mineralinin okzalik asit çözeltilerindeki çözünme davranışını incelemişlerdir. Çözünme hızının; sıcaklık artmasıyla ve tane boyutunun azalmasıyla arttığı bulunmuştur. Karıştırma hızının hiçbir etkisi olmadığı gözlemlenmiştir. Kolemanitin çözünme kinetiği heterojen ve homojen reaksiyon

modellerine göre incelenmiş ve çözünme hızı difüzyon prosesi tarafından kontrol edildiği bulunmuştur [46].

Taylan vd. (2004) sulu ortamda kolemanitin sülfürik asit ile reaksiyon kinetiğini incelemiştir. Sıcaklığın artması ve tanecik boyutunun azalması, reaksiyon hızının artmasına neden olmuştur. Kullanılan sülfürik asit miktarının artması reaksiyon hızını artırmıştır. İletkenliğin sürekli olarak ölçülmesi ile reaksiyonun ilerleyişi başlangıçtan itibaren belirlenebilmiş ve deneysel veriler başlangıç hızları yöntemiyle değerlendirilmiştir. Karıştırma hızı belli bir değere geldikten sonra reaksiyonu etkilemediği saptanmıştır. Reaksiyon aktivasyon enerjisi Arrhenius denklemi kullanılarak hesaplanmıştır [24].

Çakal vd. (2004) sürekli karıştırmalı borik asit reaktörlerinde kolemanit-sülfürik asit besleme oranının, ürün safsızlığına etkisini incelemiştir. Bu çalışmada, sürekli sistemde, kolemanit sülfürik asitin besleme oranlarını değiştirilerek elde edilen borik asit bileşimi incelenmiştir. Borik asit içerisinde bulunan kalsiyum, sülfat ve magnezyum iyonlarının analizleri yapılmıştır. Deneyler iki farklı  $\text{CaO}/\text{SO}_4^{2-}$  oranı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu oran 1.37 olduğunda çözelti içerisindeki sülfat ve magnezyum iyon derişimlerinin azaldığı görülmüştür. Kolemanit besleme hızı arttığı zaman ise çözeltide safsızlık derişimlerinde azalma görülmüştür [47].

Erdoğdu vd. (2004) iki farklı tane boyutuna sahip kolemanit mineralinin sülfürik asitte çözünme kinetiğini incelemiştir. Borik asit derişiminin zamana bağlı derişiminden elde edilen verilere göre kolemanitin sülfürik asitte çözünmesinde üç aşamalı davranış gösterdiği saptanmıştır. Bu aşamalara göre kolemanit minerali ilk 15 dakika içerisinde hızlı çözüldüğü, ilerleyen yarım saat içerisinde çözünmenin durduğu ve son zaman diliminde kolemanit mineralinin tekrar çözülmeye başladığı, ancak çözünme hızı ilk aşamaya göre yavaş gerçekleştiği saptanmıştır. Kullanılan farklı tane boyutlarının etkisi reaksiyonun ilk 5 dakikasında ortaya çıkmıştır. Küçük tane boyutunda daha kısa sürede çözünme yüzde yüz tamamlanmıştır [48].

Yeşilyurt (2004) Taguchi metodu kullanarak kolemanitten nitrik asit ile borik asit eldesini incelemiştir. Optimum çalışma koşulları, 2.2 mm tane boyutunda, 2.2 M asit konsantrasyonunda, 500 rpm karıştırma hızında 11 dk reaksiyon süresinde

bulunmuştur. Bu koşullar altında kolemanitten borik asit %99,66 verimle elde edilmiştir [49].

Erdoğdu vd. (2004) kesikli reaktörde borik asit üretimi süresince jips kristallerinin tane boyutu ve kolemanit mineralinin çözünmesinde karıştırma hızının etkisini incelemişlerdir. Deneyler  $\text{CaO}/\text{SO}_4^{-2}$  mol oranı 1 ve reaksiyon gerçekleşme sıcaklığı 85 °C' de sabit tutularak yapılmıştır. Karıştırma hızının artmasıyla sıvıdan katıya kütle transfer hızı kolemanitin çözünme hızını artırıcı bir etki yaptığı ve jips kristallerinin hacimce ortalama parça boyutunun karıştırma hızı ile arttığı belirtilmiştir [50].

Ertekin (2005) propyionik asit varlığında, borik asit üretimini kesikli reaksiyon deneylerinde magnezyumun çözeltiliye geçiş hızını incelemiştir. %44,1  $\text{B}_2\text{O}_3$  içeren kolemanit cevherinin farklı oranlarda sülfürik asit-propyionik asit kullanılarak gerçekleşen reaksiyonlarda çözeltideki borik asit konsantrasyonunun zamanla değişimini incelemiştir. Bu çalışmada propyionik asit oranının artmasıyla birlikte çözeltiliye geçen magnezyum oranı azaldığı belirlenmiştir. Propyionik asit oranının %70 olduğunda gerçekleşen reaksiyonda çözeltideki magnezyum oranı, %100 sülfürik asitle elde edilenin 1/6'sı kadar olduğu ifade edilmiştir. Fakat propyionik asit miktarının artmasıyla birlikte kalsiyum borat çökmesi artacağı ve bu durum bor kaybına neden olacağı için tercih edilmemiştir [51].

Ceyhan ve Bulutcu (2006) düşük tenörlü kolemanit cevherinin borik asit üretiminde kullanılabilirliğini incelemişlerdir. Deneyler laboratuvar ölçeğinde toplam hacmi 16 litre olan dört kademeli sürekli borik asit üretim sisteminde gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon sonucu elde edilen süspansiyonlarda jips açısından aşırı doygunluğa rastlanmamıştır. Kil minerallerinin bozunması neticesinde ortama geçen silis ve magnezyum miktarı daha yüksek  $\text{B}_2\text{O}_3$  içerikli cevherle aynı seviye olduğu tespit edilmiştir. Oluşan süspansiyonun filtrasyonu polielektrolit katkılı ortamda gerçekleştirilmiş, ancak polielektrolit harcaması yükselmiştir. Filtrasyon hızı %38  $\text{B}_2\text{O}_3$ 'lü cevherdekine göre daha düşük bulunmuştur. Oluşan kek yıkanıp borik asit yüksek oranda geri kazanılabilmektedir. Yapılan bu çalışma düşük tenörlü cevherlerin doğrudan borik asit üretiminde kullanılabilirliğini göstermiştir [52].

Çakal vd. (2006) borik asit üretim prosesinde oluşan jips kristallerinin boyut dağılımını sürekli karıştırmalı seri reaktör ve kesikli reaktörde incelemiştir. Deneyler hem kesikli hem de sürekli karıştırmalı reaktörlerde 85 °C' de, 400 rpm karıştırma hızında yapılmıştır. CaO/ SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> mol oranı 1 olup kullanılan kolemanitin tane boyutu 150 µm den düşüktür. Sürekli sistemde, jips kristallerinin tane boyutu katının alıkonma süresiyle birlikte arttığı tespit edilmiştir [53].

Taylan vd. (2007) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinde kolemanitin çözünürlüğü ve reaksiyon süresince jipsin çökmesi üzerine ultrason'un etkisini incelemiştir. Deneyler karıştırmalı kesikli reaktörde 85 °C'de hem ultrason varlığında hem de ultrason olmadan yapılmıştır. Reaksiyon boyunca homojen bir karışım sağlamak için karıştırma hızı, 500-600 µm tane boyutu için 600 rpm, 1000-1180 µm tane boyutu için 800 rpm seçilmiştir. Deney sonuçlarına göre ultrason 1 saat sonra kolemanitin çözünme hızı ve çözeltideki jipsin çökmesini artırmıştır. Ultrason kullanımı jips kristallerinin boyutunu azalttığı saptanmıştır [54].

Ekinci vd. (2007) SO<sub>2</sub> ve CO<sub>2</sub> ile doyurulmuş kolemanitten borik asit üretiminin optimizasyon ve modellemesini incelemiştir. Optimum çalışma koşulları sıcaklık için 41 °C, katı-sıvı oranı için 0,0685 g/ml, ortalama tane boyutu için 0,2835 mm, karıştırma hızı için 266 rpm ve son olarak reaksiyon süresi için 7 dakika olduğu tespit edilmiştir. Optimum çalışma koşulları kullanılarak sistemin modeli belirlenmiştir. Optimum çalışma koşullarında kolemanitten borik asit üretimi %99,9 verimlilikte gerçekleşmiştir [55].

Gür (2008) kolemanitin amonyum klorür çözeltisindeki çözünme davranışını incelemiştir. Çözünme hızı; sıcaklık ve çözelti konsantrasyonu arttıkça, tane boyutu ve katı-sıvı oranı azaldıkça arttığı tespit edilmiştir. Ayrıca karıştırma hızının çözünme davranışında hiçbir etkisi olmadığı gözlemlenmiştir. Bu çalışmanın en önemli avantajı kolemanit cevherinin amonyum klorür çözeltilerinde %100 çözünmesidir [56].

Bulutucu vd. (2008) propyionik asit varlığında kolemanitten borik asit üretim prosesinde safsızlık kontrolünü incelemiştir. Bu çalışmada propyionik asit kullanılarak kil minerallerin bozunmasının engellenebileceği görülmüştür. Kesikli olarak yürütülen reaksiyon deneylerinde propyionik asit oranının artmasıyla



reaksiyon süresinde artış olduğu, safsızlıklarda ise azalış olduğu tespit edilmiştir [57].

Korucu vd. (2010) konsantre kolemanitin SO<sub>2</sub> ile doyrulmuş sulardaki çözünürlüğünün optimizasyonunu taguchi metodu kullanılarak incelemiştir. Optimizasyon deneyleri iki aşamalı olarak gerçekleştirilmiştir. İlk aşamada elde edilen sonuçlara göre karıştırma hızı için en iyi değer 300 rpm/dak olarak bulunmuş ve ikinci aşamada karıştırma hızı sabit tutulmuştur. Bu çalışma ya göre optimum şartlar; reaksiyon sıcaklığı 50°C'de, tane boyutu -212+150 µm, katı-sıvı oranı 0,25 g/ml alınarak yapılan deneylerde çözeltiliye geçen B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> %98,5 olarak bulunmuştur [58].

Çopur vd. (2010) basınç altında karbondioksitin sulu ortamda kolemanitle reaksiyon kinetiğini incelemiştir. Bu çalışmada kolemanitle H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> asitten borik asit üretimine çevre dostu alternatif bir metodun geliştirilmesi hedeflenmiştir. Reaksiyon sırasında karbondioksit gazı kalsiyum karbonat olarak tutulmaktadır. Deneylerde sıcaklık, basınç, tane boyutu, katı sıvı oranı ve karıştırma hızı gibi parametreler incelenmiştir. Kolemanitten CO<sub>2</sub> ile gerçekleşen reaksiyon sistemi için dönüşümü veren hız eşitliği bulunmuştur [59].

Kuşkay ve Bulutcu (2011) propyionik asit ve kalsiyum propyionat varlığında gerçekleşen alternatif üç farklı borik asit üretim prosesini incelemiştir. En iyi proses olarak kalsiyum propyionatın sisteme geri beslendiği proses seçilmiş ve modellenmiştir En iyi prosesin seçilmesinde bazı dizayn parametreleri göz önünde bulundurulmuştur. 25 °C, 35 °C ve 75 °C de kalsiyum propyionat varlığında borik asit çözünürlük değişimi, kalsiyum propyionat içeren konsantre borik asit çözeltilerinde kalsiyum borat bileşiklerinin çökme riski ve serbest sülfürik asit konsantrasyonuna göre çözelti pH'ı üzerine kalsiyum propyionatın etkisi parametreleri göz önünde bulundurarak en iyi alternatif proses seçilmiştir [26].

### 3.0 MATERYAL VE YÖNTEM

#### 3.1 Materyal Temini ve Özellikleri

Deneyleerde kullanılan sülfürik asit ve propiyonik asit Merck firmasından, kolemanit ise Eti Maden Bandırma Borik Asit İşletmelerinden temin edilmiş olup, yaklaşık olarak %86 saflıktadır.

Kolemanit cevherinin içerisinde bulunan bileşimler ve yüzdeleri çizelge 3.1’de verilmiştir.

**Çizelge 3.1** Deneyleerde kullanılan kolemanitin bileşimi

B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	% 43,49
Ca	% 18.02
Mg	% 0,6858
Na	% 0,1037
K	% 0,08176
Al	% 0,0749
Si	% 0,1886
S	% 0,1686

Deneyleerde kullanılan propiyonik asit (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>COOH) bir karboksilli asittir. Keskin kokulu, renksiz ve koroziif bir sıvıdır. Sulu çözeltilerinden tuz eklenerek ayrılabilen, ilk yağ asidi olmasından dolayı Latince “ilk yağ” anlamına gelen propiyonik asit adı verilmiştir [60]. Su ve birçok organik solventle her oranda karışabilir. Bu çalışmada propiyonik asitin kullanılmasının sebebi; zayıf asit olması, yüksek kaynama noktasına sahip olması ve kalsiyum ile çözünebilir bir tuz oluşturmasıdır. Zayıf bir asit olması yan minerallerinin daha az bozunmasını sağlarken, yüksek kaynama noktasına sahip olması buharlaşma kayıplarının düşük olmasını sağlar. Sülfürik asit çok güçlü bir asit olup, suda her konsantrasyonda çözünebilir. Renksiz yağimsı bir sıvıdır. Konsantre sülfürik asit, kütlece %96-98 oranında H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> içerir. Konsantre sülfürik asit, birçok organik maddeden suyu çeker ve ekzotermik bir tepkime oluşturur [61].

## 3.2 Kimyasal Analizler

### B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Mg, Ca, Fe ve SO<sub>4</sub> Tayinleri

Çözelti veya katıdan hazırlanan numunelerdeki tayinlerde Perkin Elmer Optima 8000 model ICP-OES (Şekil 3.1) cihazı kullanılarak analizler yapılmıştır. Numuneleri seyreltmek için %1'lik HNO<sub>3</sub> çözeltisi kullanılmıştır.



Şekil 3.1 Perkin Elmer Optima 8000 model ICP-OES cihazı

Deneilerde katı ve sıvı olmak üzere iki farklı numune analizi yapılmıştır. Sıvı numuneler için; 5 ml alınıp 50 mL'ye seyreltildikten sonra, 50 ml'den 1 ml alınıp %1'lik HNO<sub>3</sub> çözeltisi kullanılarak 50 ml'ye seyreltilip analizleri yapılmıştır.

Deney sonunda reaktör muhtevasının filtrasyonundan elde edilen katının içerisinde asitte ve suda çözünen bileşenlerin tayini yapılmıştır. Bunun amacı kolemanit ile reaktiflerin arasındaki reaksiyonun ne ölçüde tamamlandığını ve safsızlığa neden olan yan minerallerin çözünme derecelerini belirlemektir. Süspansiyon filtre edildikten sonra elde edilen katı numunelerden belli bir miktar alınarak kurutulmuş, bu katıdan 0,5 gramlık örnekler alınarak 100 ml suda ve 100 ml %1'lik HCl çözeltisinde çözülmüştür. Bu çözeltilerde B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ca, Mg, Fe ve SO<sub>4</sub> analizleri yapılmıştır.

Borik asit kristallerinden 0,5 gram alınarak 100 ml'lik saf suda çözülmüş ve hazırlanan bu çözeltilerden 5 ml alınıp % 1'lik HNO<sub>3</sub> çözeltisi kullanılarak seyreltilip B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ca, Mg, Fe ve SO<sub>4</sub> analizleri yapılmıştır.

### 3.3 DeneYlerin Yapılması

#### 3.3.1 Deney Düzeneği

DeneYlerde çift cidarlı, pH kontrol sistemiyle donatılmış, mekanik karıştırıcılı 1 litre hacminde bir cam reaktör kullanılmıştır. DeneYler yapıldığı düzenek Şekil 3.2’de verilmiştir. Reaktör kesikli ve izotermal çalışmaktadır. Reaktörün sıcaklığını sabit tutmak için Julabo model ısıtmalı sirkülatör kullanılmıştır.



Şekil 3.2 Deney düzeneği

DeneY sonucunda elde edilen çözeltinin süzülmesi için Şekil 3.3’te gösterilen filtre düzeneği kullanılmıştır. Borik asitin süzme aşamasında kristallenmesini önlemek için çift cidarlı nüce hunisi kullanılmış olup, bir termostat yardımıyla huni muhtevasının belirlenen sıcaklıkta sabit kalması sağlanmıştır. Etkin bir süzme gerçekleştirmek için 100 mbar vakum altında filtrasyon işlemi gerçekleştirilmiştir.



**Şekil 3.3** Filtrasyon deney düzeneği

### **3.3.2 Optimizasyon Deneylerinin Yapılması**

Kesikli çalıştırılan reaktöre belirlenen miktarda propiyonik asit çözeltisi eklenmiş ve düzenek çalıştırılarak çözeltinin belirlenen sıcaklığa gelmesi sağlanmıştır. Sıcaklık istenen değere ulaştıktan sonra kolemanit cevheri eklenmiş, pH'nın belirlenen değerde sabit kalması için bir pH kontrol cihazı vasıtasıyla %48'lik sülfürik asit çözeltisi beslenmiştir. Belirlenen sürenin sonunda reaktör içerisindeki çözeltinin sıcaklığı 10 dakikalık sürede 90°C'ye getirildikten sonra süzümüştür. Elde edilen süzüntünün pH'ı %48'lik sülfürik asit çözeltisiyle 2'ye getirilmiş ve oluşan  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 'nun ayrılması için süzümüştür. Süzüntünün sıcaklığı 35°C'ye kadar soğutularak borik asit kristallendirilmiştir. Kristal-çözelti karışımı filtre edilerek borik asit kristalleri ayrılmıştır. Deneylerin her safhasında çözeltilerden ve katılardan numuneler alınarak gerekli analizler yapılmıştır.

Deneylerde incelenen parametreler ve seviyeleri çizelge 3.2’de verilmiştir. L16 ortogonal dizisine göre deney planı ise çizelge 3.3’te verilmiştir.

**Çizelge 3.2** Deneylerde kullanılan parametre ve seviyeleri

Seviye	A (Sıcaklık)	B (Süre)	C (pH)	D (Propionik Asit Konsantrasyonu)
1	75	30	2	0,1
2	80	45	2,50	0,15
3	85	60	3	0,20
4	90	90	3,50	0,25

**Çizelge 3.3** L16 ortogonal düzene göre borik asit üretim prosesinin deney planı

D.No	A	B	C	D
1	1	1	1	1
2	1	2	2	2
3	1	3	3	3
4	1	4	4	4
5	2	1	2	3
6	2	2	1	4
7	2	3	4	1
8	2	4	3	2
9	3	1	3	4
10	3	2	4	3
11	3	3	1	2
12	3	4	2	1
13	4	1	4	2
14	4	2	3	1
15	4	3	2	4
16	4	4	1	3

Borik asit üretim prosesi üzerine kontrol edilemeyen parametrelerin etkisini gözlemleyebilmek için her deney farklı zamanlarda olmak üzere iki kez tekrarlanmıştır.

### 3.3.3. Seri Deneylerin Yapılması

Seri deneyler, borik asit kristallendirildikten sonra elde edilen zayıf çözeltinin bir sonraki deneylerde çözündürme aşamasında tekrar kullanıldığı deneylerdir. Deneylerde kullanılan kolemanit miktarı çözme işlemi sonunda elde edilen çözeltinin

borik asit konsantrasyonu 170 g/l olacak şekilde belirlenmiştir. Deneyle, optimizasyon deneylerinin yapıldığı şekilde yapılmıştır.

Seri deneyler optimizasyon deneylerinde elde edilen optimum çalışma koşullarında yapılmış olup, deneylerin yapıldığı şartlar çizelge 3.4'te verilmiştir.

**Çizelge 3.4** Seri deneylerin yapıldığı deney şartları

Sıcaklık	Süre (dk)	pH	Propionik asit konsantrasyonu
80 °C ±2	90	3,5	%25

Seri deneylerde kullanılan zayıf çözelti bileşimi çizelge 3.5'te verilmiştir.

Optimum şartlarda elde edilen çözülden borik asitin kristallendirilmesi sonucunda oluşan zayıf çözelti I. deneyde reaktöre konulmuş ve istenen sıcaklığa gelmesi sağlanmıştır. Daha sonra miktarı belirlenen kolemanit cevheri sisteme beslenmiştir. Sistemin pH değerini sabit tutmak için pH kontrol cihazı vasıtasıyla reaktöre % 48'lik sülfürik asit çözeltisi beslenmiştir. 1. deneyde reaktörden alınan süspansiyon filtre edilerek, çözeltinin pH'ı %48'lik sülfürik asit çözeltisiyle 2'ye getirildikten sonra kalsiyum sülfatın ayrılması için süzölmüştür. Süzütünün sıcaklığı 35 °C'ye kadar soğutularak borik asit kristallendirilmiştir. Karışım filtre edilerek borik asit kristalleri ayrılmış ve kristaller 50 ml suyla püskürme yöntemiyle yıkanmıştır. Kristalizasyon aşamasında elde edilen zayıf çözelti, %25'lik propionik asit içermektedir. Bu zayıf çözelti 2. deneyde reaktöre beslenerek 1. deneyde yapılan prosedürün aynısı uygulanmıştır. 4 deney aynı şekilde yapılmış olup deneylerden alınan numunelerde B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ca, Mg, Fe, SO<sub>4</sub> analizleri ICP-OES cihazı kullanılarak tayin edilmiştir.

**Çizelge 3.5** Seri Deneylerde kullanılan ana çözelti bileşimi (ppm)

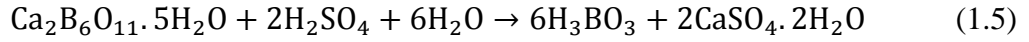
	<b>Deney I</b>	<b>Deney II</b>	<b>Deney III</b>	<b>Deney IV</b>
<b>B<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	11807	13237	11535	12130
<b>Mg</b>	655	750	852	882
<b>Ca</b>	138	122	126	119
<b>Fe</b>	20	16	15	17
<b>SO<sub>4</sub></b>	2080	2338	2673	2782



## 4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

### 4.1 Deneysel bulgular

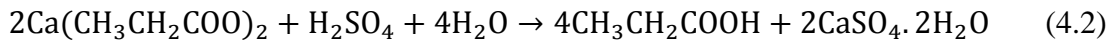
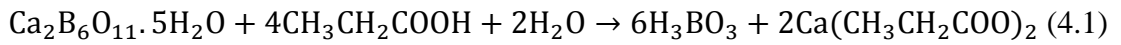
Kolemanitten borik asit genel olarak aşağıda verilen eşitlik esas alınarak üretilir.



Reaksiyon 85-90 °C de gerçekleştirilir. Kolemanitin ile H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> arasında gerçekleşen reaksiyon sonucunda oluşan borik asit çözeltide kalırken, düşük çözünürlüğünden dolayı jips (CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O) çözeltide kristallenmektedir. Jips filtrasyon ile sistemden ayrıldıktan sonra, berrak süzüntü 35 °C'ye kadar soğutularak borik asit kristallendirilmektedir.

Kolemanitten borik asit üretim prosesinde kalsiyum sülfat hemihidrat (CaSO<sub>4</sub>·1/2H<sub>2</sub>O) oluşumunun önüne geçmek için reaksiyon 85-90 °C'de gerçekleştirilir. Hemihidratın çözünürlüğü, jipsin çözünürlüğünden daha yüksek olduğu için, kristalizasyona giren çözeltideki CaSO<sub>4</sub> konsantrasyonunun artmasına ve kristalizasyon sırasında jips halinde çökerek ürünün kirlenmesine sebep olmaktadır [7].

Kolemanitten borik asit üretim prosesinde, borik asit içerisindeki safsızlık konsantrasyonlarını düşürmek, proses verimini artırmak amacıyla propiyonik asitli ortamda borik asit üretimi için optimizasyon deneyleri yapılmıştır. Deneylerde gerçekleşen reaksiyonlar aşağıda verilmiştir.



Birinci reaksiyon sonucunda oluşan kalsiyum propiyonat yüksek çözünürlüğe sahiptir. İkinci reaksiyonda kalsiyum propiyonat sülfürik asitle reaksiyona girerek jips oluşur ve propiyonik asit serbest hale geçer, çözme işleminde yeniden kullanılır. Bu proseste sülfürik asit ortamdaki kalsiyum iyonunu çöktürmeye yetecek kadar eklenir.

Kolemanitin çözündürülmesi deneylerinde L16(4<sup>4</sup>) ortogonal deney planı kullanılmış olup her deney farklı zamanlarda iki defa yapılmıştır. Deneylerde elde edilen katıda, borik asit kristallerinde ve bütün sıvı numunelerde B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ca, Mg, Fe ve SO<sub>4</sub> analizleri yapılmıştır. Proseste elde edilen çözeltilerin analizleri çizelge 4.1’de ve üretilen borik asit kristallerinin analizi de yapılmış olup sonuçlar çizelge 4.2’de verilmiştir. Burada (1) çözünme aşamasında elde edilen çözeltiyi, (2) çözünme aşamasında elde edilen çözeltinin pH’ının 2’ye getirilip süzdükten sonra elde edilen çözeltiyi ve (3) borik asit kristallendirildikten sonra elde edilen çözeltiyi göstermektedir.



**Çizelge 4.1** Optimizasyon deneylerinden elde edilen sıvı numunelerin analiz sonuçları (ppm)

<b>B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1)</b>	<b>B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2)</b>	<b>B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (3)</b>	<b>Ca (1)</b>	<b>Ca (2)</b>	<b>Ca (3)</b>	<b>Mg (1)</b>	<b>Mg (2)</b>	<b>Mg (3)</b>	<b>Fe (1)</b>	<b>Fe (2)</b>	<b>Fe (3)</b>	<b>SO<sub>4</sub> (1)</b>	<b>SO<sub>4</sub> (2)</b>	<b>SO<sub>4</sub> (3)</b>
92845,5	92845,5	41618,2	575,0	575,0	597,5	522,5	522,5	568,0	15,0	15,0	16,5	1440,0	1440,0	1584,0
92193,2	93895,5	36400,0	3010,5	559,0	559,5	578,0	585,5	611,5	10,5	11,0	12,0	702,0	1290,0	1251,0
87786,3	92877,3	32343,2	10905,0	851,0	840,5	544,0	596,5	584,0	5,5	5,0	5,5	784,5	1029,0	817,5
66070,4	67454,5	31690,9	26755,0	987,0	856,0	544,0	533,5	455,5	4,0	4,0	3,5	795,0	1234,5	838,5
90952,3	91875,0	34618,2	4329,0	797,5	798,0	559,5	564,0	563,5	6,5	7,0	6,5	520,5	690,0	691,5
86656,8	86656,8	34713,6	1293,5	1293,5	1581,5	508,5	508,5	566,5	12,5	12,5	17,5	420,0	420,0	405,0
81136,3	86656,8	35906,8	12700,0	483,0	523,5	453,0	495,0	529,5	2,5	2,5	2,5	1060,5	1569,0	1710,0
88900,0	92209,1	35190,9	7645,0	590,0	621,0	519,5	552,2	524,5	5,0	5,5	5,5	649,5	1005,0	1038,0
89059,1	92463,6	35159,1	13560,0	1380,5	1577,5	548,0	581,5	557,0	6,0	6,5	6,5	481,5	666,0	396,0
72084,1	84604,5	37545,4	28000,0	931,0	980,0	402,5	494,5	473,0	3,0	3,5	3,0	651,0	861,0	538,5
90156,8	94277,3	41506,8	274,5	269,5	289,0	785,0	795,0	932,0	58,5	58,5	69,0	4468,5	5082,0	5827,5
93640,9	94738,6	40297,7	370,5	360,0	426,5	625,0	657,5	708,5	36,5	37,5	42,0	3076,5	4309,5	3450,0
93115,9	94213,6	39406,8	4097,0	242,5	260,5	544,5	568,5	540,0	12,5	13,0	12,0	532,5	3460,5	3703,5
93990,9	96075,0	42015,9	685,5	537,5	571,5	516,0	548,0	594,5	21,0	21,5	24,5	1479,0	4069,5	4405,5
85129,5	86418,2	37561,4	106,0	80,5	88,0	598,5	590,0	655,0	31,0	30,5	33,0	1957,5	3601,5	3864,0
92288,6	92288,6	38213,6	127,0	127,0	141,0	832,0	832,0	870,0	6,5	6,5	7,05	4878,0	4878,0	5287,5

Çizelge 4.2 Optimizasyon deneylerinde elde edilen borik asit kristallerinin analiz sonuçları

D.No	Parametreler				Ca(1) (ppm)	Ca (2) (ppm)	Mg(1) (ppm)	Mg (2) (ppm)	Fe (1) (ppm)	Fe (2) (ppm)	SO <sub>4</sub> (1) (ppm)	SO <sub>4</sub> (2) (ppm)
	A	B	C	D								
1	1	1	1	1	207,4	208,6	261,2	262	5,4	5	648	646,8
2	1	2	2	2	672	671,2	280	276	4	3,6	1680	1656
3	1	3	3	3	263,6	260,8	195,2	195,2	4,2	3,8	312	309,6
4	1	4	4	4	2940	2772	67	66,6	1,58	1,62	6180	6324
5	2	1	2	3	237,8	237	226	227,6	2,56	2,64	268,8	273,6
6	2	2	1	4	650	646,4	112	117,2	2	2,4	1092	1090,8
7	2	3	4	1	228,4	226	126,4	124,4	1,36	1,44	726	728,4
8	2	4	3	2	259	259,4	85,2	86,4	1,62	1,58	612	614,4
9	3	1	3	4	436	437,2	164	166,4	2,6	2,2	333,6	336
10	3	2	4	3	145,8	149	115,6	110,8	1,62	1,58	201,6	199,2
11	3	3	1	2	378	379,2	306,8	315,2	18	17,6	2424	2446,8
12	3	4	2	1	67,2	62,4	170	171,2	7,6	8,4	1218	1243,2
13	4	1	4	2	103	105,4	228	227,6	5,4	5,4	1770	1821,6
14	4	2	3	1	192,4	193,2	136	144	4,6	4,2	1319,4	1437
15	4	3	2	4	62,8	65,6	214	213,2	9,2	8,8	1380	1387,2
16	4	4	1	3	40,4	41,2	172,8	178,4	11,8	12,2	1122	1058,4

## 4.2 Varyans Analizi

Optimizasyon deneylerinin tasarımında seçilen sıcaklık, reaksiyon süresi, pH ve propiyonik asit konsantrasyonu faktörlerinden, hangisinin safsızlıklar üzerine etkisinin anlamlı olduğunu görmek için F testi yapılmıştır. Bir faktör için hesaplanan F değerinin tablodan okunan F değerinden büyük olması faktör etkisinin anlamlı olduğunun ifadesidir.

### 4.2.1 Çözeltiye Geçen Safsızlıklardaki Varyans Analizi

Ca safsızlığı için varyans analizi

$$T = Y_1 + Y_2 + Y_3 + \dots + Y_n$$

$$T = 576 + 3003 + 10900 + \dots + 112 + 142 = 228867$$

$$\bar{T} = T/N$$

$$\bar{T} = 228867/32 = 7152$$

$$S_T = \sum_{i=1}^n y_i^2 - C.F$$

$$C.F = T^2/N$$

$$C.F = 228867^2/32 = 1636878240$$

$$S_T = Y_1^2 + Y_2^2 + Y_3^2 + Y_4^2 + \dots + Y_n^2 - C.F$$

$$S_T = 576^2 + 3003^2 + 10900^2 + \dots + 142^2 - 1636878240 = 2502443956$$

$$S_A = A_1^2/n_{A1} + A_2^2/n_{A2} + A_3^2/n_{A3} + A_4^2/n_{A4} - C.F$$

$$S_A = [(576 + 3003 + 10900 + 26730 + 574 + 3018 + 10910 + 26780)^2/8] \\ + (4258 + 1297 + 12650 + 7645 + 4400 + 1290 + 12750 \\ + 7640)^2/8 + (13520 + 28000 + 269 + 366 + 13600 + 28000 \\ + 280 + 375)^2/8 + (4080 + 660 + 100 + 112 + 4114 + 710 \\ + 112 + 142)^2/8] - 1636878240 = 454081556$$

$S_B, S_C, S_D$  eşitlik 1.14, 1.15 ve 1.16 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$S_B = 58344534$$

$$S_C = 1493859900$$

$$S_D=388853820$$

$$\begin{aligned} S_e &= S_T - (S_A + S_B + S_C + S_D) \\ S_e &= 2502443956 - (454081556 + 58344534 + 1493859900 + 388853820) \\ &= 107304147 \end{aligned}$$

Her faktörün serbestlik derecesi seviye sayısının bir eksiğidir. Toplam serbestlik derecesi ise yapılan deney sayısının bir eksiğidir.

$$f_T = n \times r - 1$$

$$f_T = 16 \times 2 - 1$$

$$f_A=3; f_B=3; f_C=3; f_D=3$$

$$f_T = f_A + f_B + f_C + f_D + f_e$$

$$f_e = f_T - (f_A + f_B + f_C + f_D)$$

$$f_e = 31 - (3+3+3+3)$$

$$f_e = 19$$

$$V_A = \frac{S_A}{f_A}$$

$$V_A = \frac{454081556}{3} = 151360519$$

$V_B, V_C, V_D$  eşitlik 1.23  $V_e$  ise 1.24 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$V_B=19448178$$

$$V_C=497953300$$

$$V_D=129617940$$

$$V_e=5647587$$

$$F_A = \frac{V_A}{V_e}$$

$$F_A = \frac{151360519}{5647587} = 26,80$$

$F_B, F_C, F_D$  eşitlik 1.25 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$F_B = 3,44$$

$$F_C = 88,17$$

$$F_D = 22,95$$

Ca için yapılan varyans analizi sonucunda elde edilen veriler toplu olarak çizelge 4.3'te verilmiştir.

**Çizelge 4.3** Çözeltiye geçen Ca için varyans analizi

Faktör	Serbestlik Derecesi (f)	Kareler Toplamı (S)	Varyans (V)	Hesaplanan F Değerleri
Sıcaklık	3	454081556	151360519	26,80
Süre	3	58344534	19448178	3,44
pH	3	1493859900	497953300	88,17
Propiyonik Asit Konsantrasyonu	3	388853820	129617940	22,95

F testi, hesaplanan F değerlerinin % 95 güven seviyesi için F(3,19) tablo değerleriyle karşılaştırılmak suretiyle yapılmıştır. Bir faktör için hesaplanan F değerinin tablodan okunan F değerinden büyük olması faktör etkisinin anlamlı olduğunun ifadesidir. Bütün faktörler için hesaplanan F değerleri, Ek 1'de yer alan %95 güven seviyesinde F(3,19) tablo değerleri ile karşılaştırılarak anlamlı olan faktörler aşağıda belirlenmiştir.

Ca safsızlığı için sıcaklık, reaksiyon süresi, pH ve propiyonik asit oranı faktörleri anlamlıdır.

Mg, Fe, SO<sub>4</sub> safsızlıkları ve B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> için varyans analizi, kalsiyum safsızlığı varyans analizine benzer şekilde yapılmış olup sonuçlar çizelge 4.4, 4.5 ve 4.6 ve 4.7'de verilmiştir.

**Çizelge 4.4** Çözeltiye geçen Mg için varyans analizi

Faktör	Serbestlik Derecesi (f)	Kareler Toplamı (S)	Varyans (V)	Hesaplanan F Değerleri
Sıcaklık	3	58172	19391	8,02
Süre	3	77153	25718	10,64
pH	3	138874	46291	19,16
Propiyonik Asit Konsantrasyonu	3	28938	9646	3,99

Mg safsızlığı için çizelge 4.4'deki F değerleri, %95 güven seviyesinde sıcaklık, süre, pH ve propiyonik asit konsantrasyonu faktörlerinin anlamlı olduğunu göstermektedir.

**Çizelge 4.5** Çözeltiye geçen Fe için varyans analizi

Faktör	Serbestlik Derecesi (f)	Kareler Toplamı (S)	Varyans (V)	Hesaplanan F Değerleri
Sıcaklık	3	1901	634	11,08
Süre	3	1018	339	5,93
pH	3	1802	601	10,50
Propiyonik Asit Konsantrasyonu	3	1224	408	7,14

Fe safsızlığı için çizelge 4.5'deki F değerleri, %95 güven seviyesinde sıcaklık, süre, pH ve propionik asit oranı faktörlerinin anlamlı olduğunu göstermektedir.

**Çizelge 4.6** Çözeltiye geçen SO<sub>4</sub> için varyans analizi

Faktör	Serbestlik Derecesi (f)	Kareler Toplamı (S)	Varyans (V)	Hesaplanan F Değerleri
Sıcaklık	3	15841225	5280408	33,69
Süre	3	16706559	5568853	35,53
pH	3	21363454	7121151	45,44
Propiyonik Asit Konsantrasyonu	3	3717993	1239331	7,91



SO<sub>4</sub> safsızlığı için çizelge 4.6'daki F değerleri, %95 güven seviyesinde sıcaklık, süre, pH ve propiyonik asit oranı faktörlerinin anlamlı olduğunu göstermektedir.

**Çizelge 4.7** Çözeltiye geçen B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> için varyans analizi

Faktör	Serbestlik Derecesi (f)	Kareler Toplamı (S)	Varyans (V)	Hesaplanan F Değerleri
Sıcaklık	3	180719232	60239744	6,67
Süre	3	196620947	65540316	7,25
pH	3	894397399	298132466	33,01
Propiyonik Asit Konsantrasyonu	3	458799041	152933014	16,93

B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> için çizelge 4.7'deki F değerleri, %95 güven seviyesinde pH, propiyonik asit oranı, süre ve sıcaklık faktörlerinin anlamlı olduğunu göstermektedir.

#### 4.2.2 Borik Asit Kristallerine Geçen Safsızlıklardaki Varyans Analizi

Borik asit kristallerine geçen Ca, Mg, Fe ve SO<sub>4</sub> safsızlıkları için varyans analizi kalsiyum safsızlığı gibi yapılmış olup sonuçlar çizelge 4.8, 4.9, 4.10 ve 4.11'de yer almaktadır.

**Çizelge 4.8** Borik asit kristallerinde Ca için varyans analizi

Faktör	Serbestlik Derecesi (f)	Kareler Toplamı (S)	Varyans (V)	Hesaplanan F Değerleri
Sıcaklık	3	3762332	1254111	8,79
Süre	3	1706730	568910	3,98
pH	3	1796275	598758	4,19
Propiyonik Asit Konsantrasyonu	3	3717025	1239008	8,68

Ca safsızlığı için çizelge 4.8'deki F değerleri %95 güven seviyesinde sıcaklık, reaksiyon süresi, pH ve propiyonik asit oranı faktörlerinin anlamlı olduğunu göstermektedir.

**Çizelge 4.9** Borik asit kristallerinde Mg için varyans analizi

Faktör	Serbestlik Derecesi (f)	Kareler Toplamı (S)	Varyans (V)	Hesaplanan F Değerleri
Sıcaklık	3	18815	6272	65,17
Süre	3	48070	16023	166,49
pH	3	50865	16955	176,17
Propiyonik Asit Konsantrasyonu	3	29723	9908	102,94

Mg safsızlığı için çizelge 4.9'daki F değerleri %95 güven seviyesinde sıcaklık, süre, pH ve propiyonik asit oranı faktörlerinin anlamlı olduğunu göstermektedir.

**Çizelge 4.10** Borik asit kristallerinde Fe için varyans analizi

Faktör	Serbestlik Derecesi (f)	Kareler Toplamı (S)	Varyans (V)	Hesaplanan F Değerleri
Sıcaklık	3	194	65	51,37
Süre	3	120	40	31,76
pH	3	231	77	61,22
Propiyonik Asit Konsantrasyonu	3	48	16	12,67

Fe safsızlığı için çizelge 4.10 F değerleri %95 güven seviyesinde sıcaklık, süre, pH ve propiyonik asit oranı faktörlerinin anlamlı olduğunu göstermektedir.

**Çizelge 4.11** Borik asit kristallerinde SO<sub>4</sub> için varyans analizi

Faktör	Serbestlik Derecesi (f)	Kareler Toplamı (S)	Varyans (V)	Hesaplanan F Değerleri
Sıcaklık	3	10431501	3477167	3,84
Süre	3	10637771	3545924	3,92
pH	3	10572783	3524261	3,89
Propiyonik Asit Konsantrasyonu	3	14544156	4848052	5,36

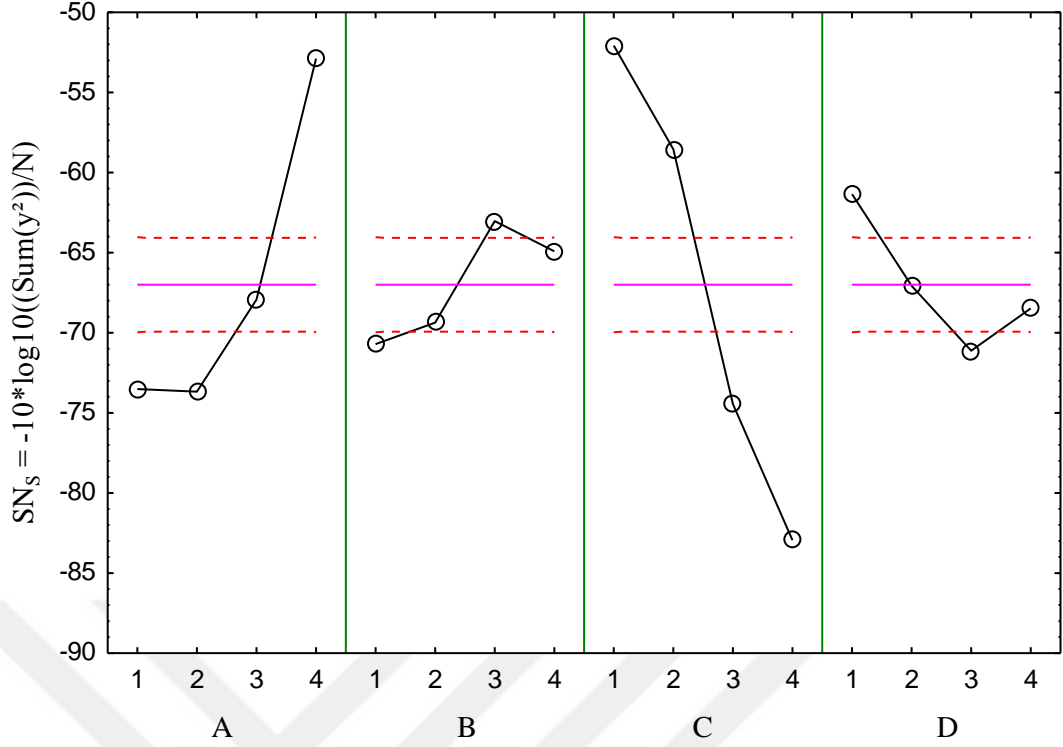
SO<sub>4</sub> safsızlığı için çizelge 4.11'deki F değerleri %95 güven seviyesinde sıcaklık, süre, pH ve propiyonik asit oranı faktörlerinin anlamlı olduğunu göstermektedir.

### 4.3 Optimum Çalışma Şartlarının Belirlenmesi

Optimizasyon deneyleri için parametre seçiminde borik asit üretiminde kullanılan proses parametreleri dikkate alınmıştır. Bu bağlamda borik asit üretim prosesinde kullanılacak parametrelerden; sıcaklık, pH, reaksiyon süresi ve propiyonik asit konsantrasyonu parametre olarak seçilmiştir. Çizelge 4.1 ve 4.2'deki veriler bir PC yardımıyla analiz edilmiştir.

Kolemanitten borik asit üretim prosesinde safsızlıkları minimum yapan parametre seviyelerini belirlemek için “daha küçük daha iyi (SN<sub>S</sub>)” performans kriteri kullanılmıştır. Elde edilen değerlerle, faktörlerin seviyelerine karşı grafikleri çizilmiştir. Grafiklerdeki en tepe noktalar temsil ettiği bileşik açısından faktörlerin en iyi seviyelerini göstermektedir.

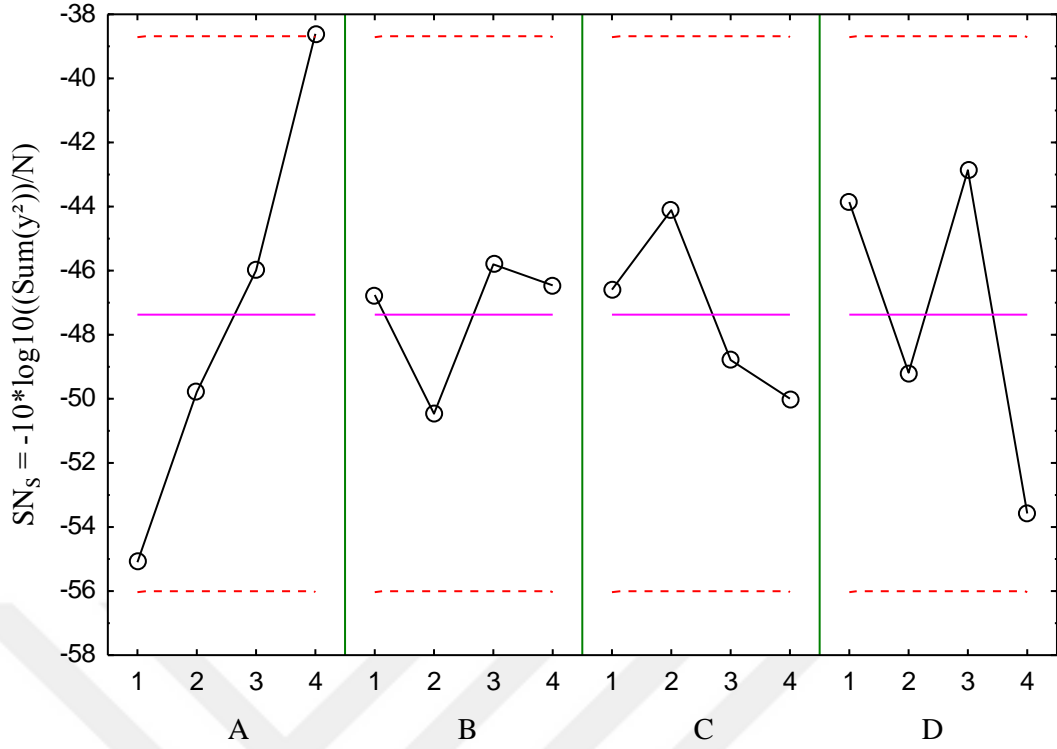
Şekil 4.1'de çözeltiliye geçen Ca için kontrol faktörlerinin SN<sub>S</sub> değerleri ve çizelge 4.3'te varyans analizi verilmiştir. Şekil 4.1'e göre çözeltiliye geçen Ca safsızlığı için optimum şartlar A4, B3, C1 ve D1'dir. Bu şartlara karşılık gelen parametre değerleri sırasıyla sıcaklık 90 °C, reaksiyon süresi 60 dakika, pH 2 ve propiyonik asit konsantrasyonu ise %10 dur. Şekil 4.1 ve çizelge 4.3 incelendiğinde Ca safsızlığı üzerine en etkili parametrenin pH olduğu görülmektedir. Diğer faktörlerin etkinlik sıralaması sıcaklık, propiyonik asit konsantrasyonu ve süredir. pH 2'de çözeltiliye geçen Ca, CaSO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O olarak çökmüş olup böylece çözeltideki Ca safsızlığı minimum değerdedir.



**Şekil 4.1** Çözeltiye geçen Ca konsantrasyonu için kontrol faktörlerinin  $SN_S$  değerleri

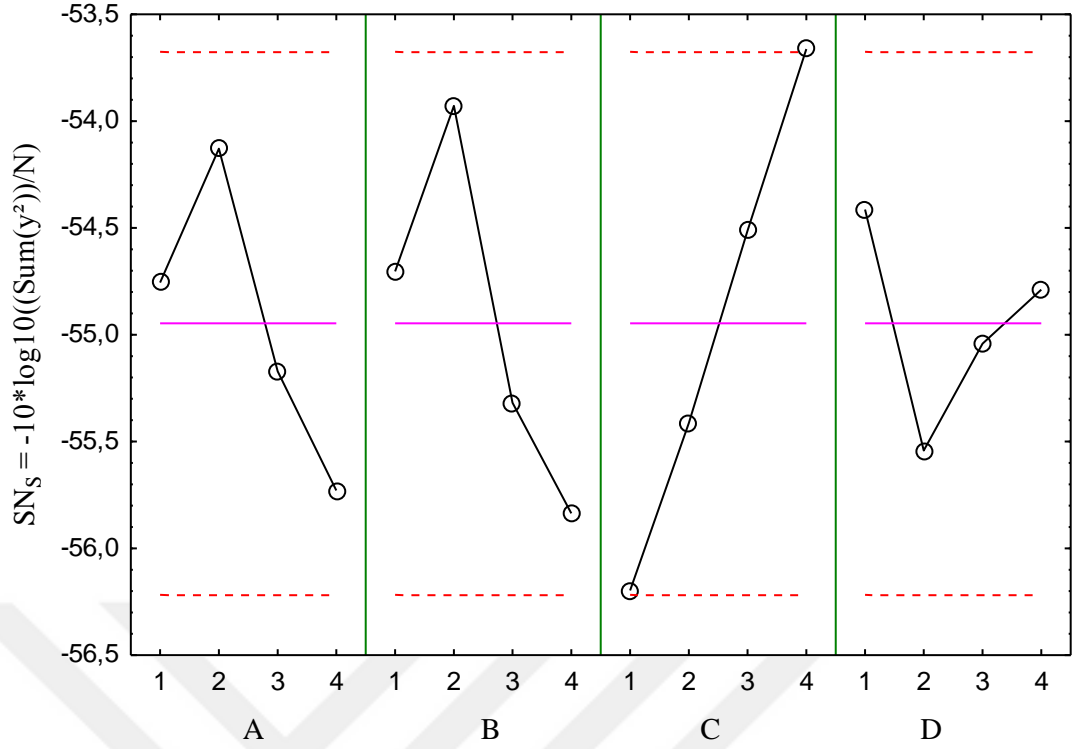
Şekil 4.2’de borik asit kristallerinde bulunan Ca için kontrol faktörlerinin  $SN_S$  değerleri ve çizelge 4.8’de varyans analizi verilmiştir. Şekil 4.2 ‘ye göre Ca safsızlığı için optimum şartlar A4, B3, C2 ve D3’tür. Bu şartlara karşılık gelen parametre değerleri sırasıyla sıcaklık 90 °C, reaksiyon süresi 60 dakika, pH 2,5 ve propiyonik asit konsantrasyonu ise %20 dir. Şekil 4.2 ve çizelge 4.8 incelendiğinde Ca safsızlığı üzerine en etkili parametrenin sıcaklık olduğu görülmektedir. Diğer faktörlerin etkinlik sıralaması propiyonik asit konsantrasyonu, pH ve süredir. Bu sonuç jipsin borik asit çözeltilerinde çözünürlüğünün sıcaklıkla düşmesi ile açıklanabilir.

Optimum şartlar incelendiğinde hem çözeltideki ve hem de borik asitteki Ca safsızlığı için optimum değerlerin birbirine yakın olduğu gözükmemektedir. Ca safsızlığı için en iyi değerler, yüksek sıcaklık, uzun süre, düşük pH ve düşük propiyonik asittir. Propiyonik asitli ortamda çözelti katıdan ayrıldıktan sonra pH’ın 2’ye getirilmesi düşük Ca açısından avantaj sağlayabilir. Yüksek pH’larda yapılan deneylerde çözelti katıdan ayrıldıktan sonra pH’ın 2’ye getirilmesi aşamasında yeteri kadar süre gerekir ve aşırı kristal gerekebilir.



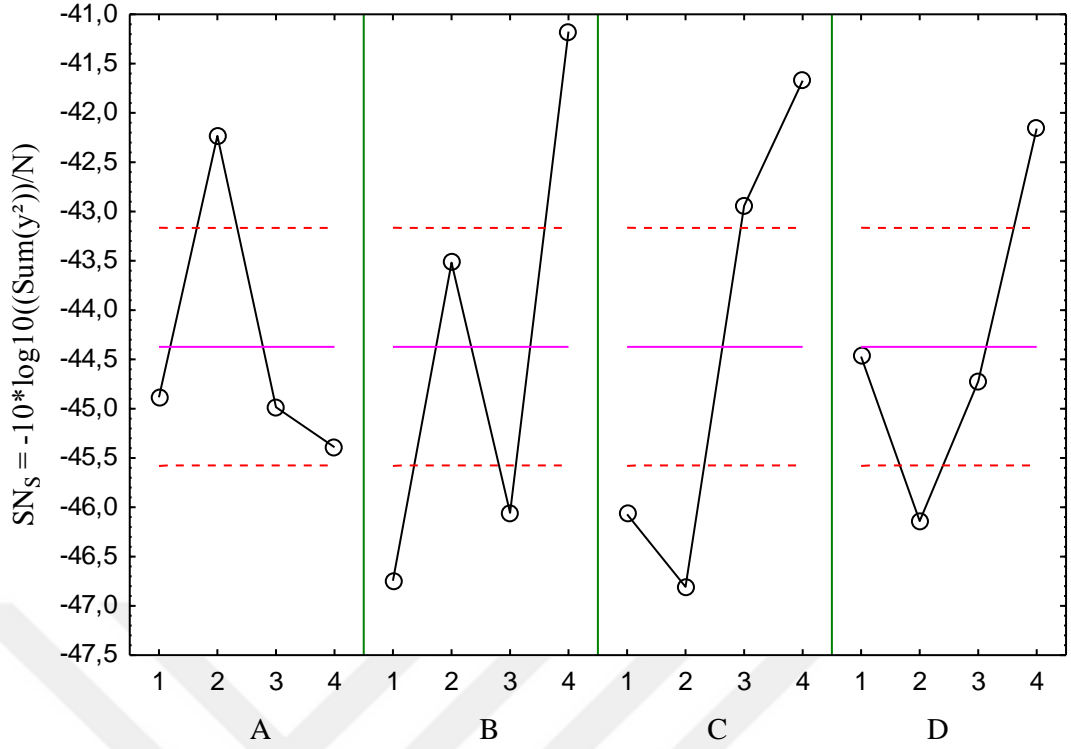
**Şekil 4.2** Borik asit kristallerinde Ca konsantrasyonu için kontrol faktörlerinin  $SN_S$  değerleri

Şekil 4.3'te çözeltiye geçen Mg için kontrol faktörlerinin  $SN_S$  değerleri ve çizelge 4.4'te varyans analizi verilmiştir. Şekil 4.3'e göre Mg safsızlığı için optimum şartlar A2, B2, C4 ve D1'dir. Bu şartlara karşılık gelen parametre değerleri sırasıyla sıcaklık 80 °C, reaksiyon süresi 45 dakika, pH 3,5 ve propiyonik asit konsantrasyonu ise %10 dur. Şekil 4.3 ve çizelge 4.4 incelendiğinde Mg safsızlığı üzerine en etkili parametrenin pH olduğu görülmektedir. Diğer faktörlerin etkinlik sıralaması süre, sıcaklık, propiyonik asit konsantrasyonudur.



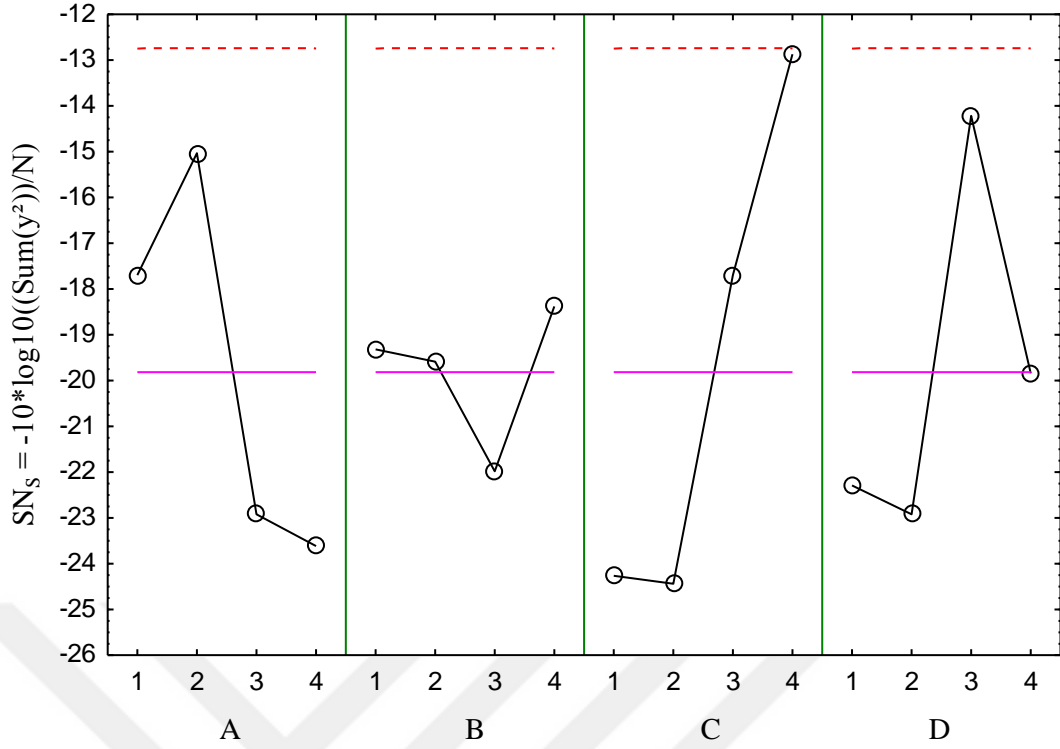
**Şekil 4.3** Çözeltiyeye geçen Mg konsantrasyonu için kontrol faktörlerinin SN<sub>S</sub> değerleri

Şekil 4.4'te borik asit kristallerinde bulunan Mg için kontrol faktörlerinin SN<sub>S</sub> değerleri ve çizelge 4.9'da varyans analizi verilmiştir. Şekil 4.4'e göre Mg safsızlığı için optimum şartlar A2, B4, C4 ve D4'tür. Bu şartlara karşılık gelen parametre değerleri sırasıyla sıcaklık 80°C, süre 90 dk, pH 3,5 ve propiyonik asit konsantrasyonu ise %25'dir Şekil 4.4 ve çizelge 4.9 incelendiğinde Mg safsızlığı üzerine en etkili parametrenin pH olduğu görülmektedir. Diğer faktörlerin etkinlik sıralaması ise süre, propiyonik asit konsantrasyonu ve sıcaklıktır. Borik asit üretiminde sülfat safsızlığı önemli bir paya sahiptir. Mg safsızlığı da sülfat safsızlığıyla doğrudan ilişkilidir. Bu sebepten dolayı Mg safsızlığının azaltılması çözünabilir sülfat safsızlığını da azaltacaktır. Seri denemelerde Mg safsızlığı için bulunan optimum şartlar kullanılmıştır. Şekil 4.3 ve 4.4 birlikte değerlendirildiğinde düşük sıcaklık, düşük süre, yüksek pH, ve düşük propiyonik asit konsantrasyonu Mg çözünürlüğünü minimum yapan şartlardır. Borik asit kristallerinde Mg safsızlığı için sürenin yüksek gözükmesi filtrasyon şartlarından kaynaklandığı düşünülmektedir.



**Şekil 4.4** Borik asit kristallerinde Mg konsantrasyonu için kontrol faktörlerinin  $SN_S$  değerleri

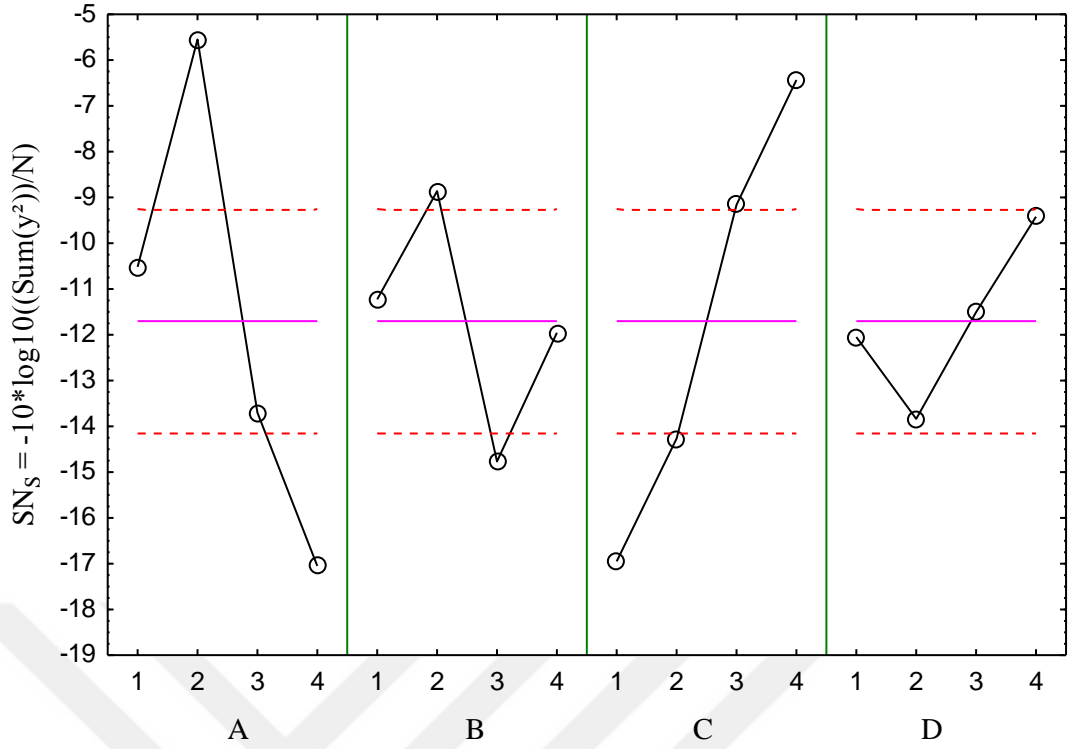
Şekil 4.5'te çözeltiliye geçen Fe için kontrol faktörlerinin  $SN_S$  değerleri ve çizelge 4.5'te varyans analizi verilmiştir. Şekil 4.5'e göre Fe safsızlığı için optimum şartlar A2, B4, C4 ve D3'tür. Bu şartlara karşılık gelen parametre değerleri sırasıyla sıcaklık 80 °C, reaksiyon süresi 90 dakika, pH 3,5 ve propionik asit konsantrasyonu ise %20'dir. Şekil 4.5 ve çizelge 4.5 incelendiğinde Fe safsızlığı üzerine en etkili parametrenin sıcaklık olduğu görülmektedir. Diğer faktörlerin etkinlik sıralaması pH, propiyonik asit konsantrasyonu ve süredir. Fe üzerinde sürenin önemli bir etkisinin olmadığı şekilden görülmektedir. Çalışma şartları kısa süreler olarak belirlenebilir.



**Şekil 4.5** Çözeltiye geçen Fe konsantrasyonu için kontrol faktörlerinin  $SN_S$  değerleri

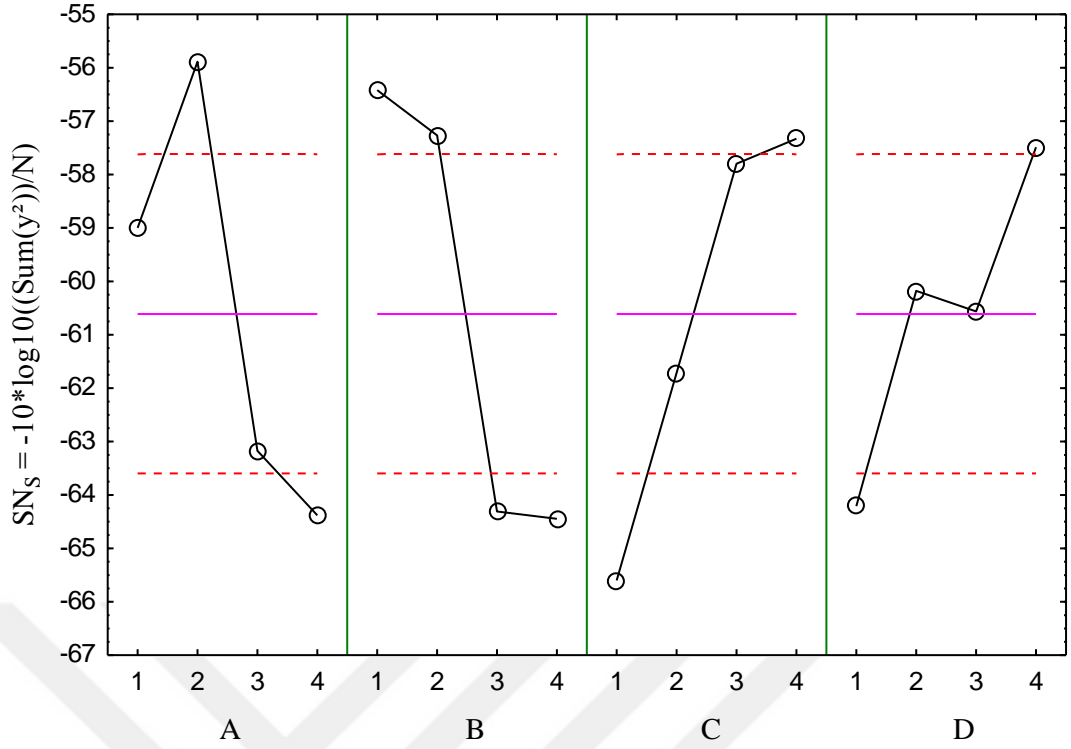
Şekil 4.6'da borik asit kristallerinde bulunan Fe için kontrol faktörlerinin  $SN_S$  değerleri ve çizelge 4.10'da varyans analizi verilmiştir. Şekil 4.6'ya göre Fe safsızlığı için optimum şartlar A2, B2, C4 ve D4'tür. Bu şartlara karşılık gelen parametre değerleri sırasıyla sıcaklık 80°C, süre 45 dk, pH 3,5 ve propionik asit konsantrasyonu ise %25 dir. Şekil 4.6 ve çizelge 4.10 incelendiğinde Fe safsızlığı üzerine en etkili parametrenin pH olduğu görülmektedir. Diğer faktörlerin etkinlik sıralaması sıcaklık, süre ve propiyonik asit konsantrasyonudur. Düşük sıcaklık ve yüksek pH demirin çözeltiye geçmesini azaltan şartlardır.





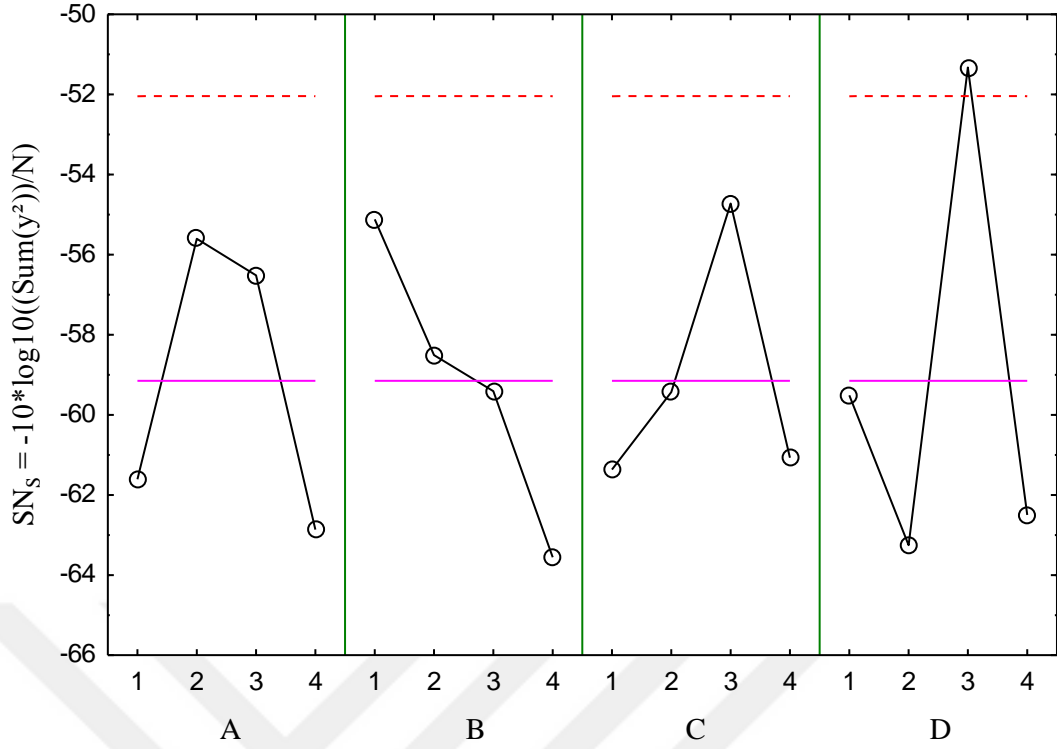
**Şekil 4.6** Borik asit kristallerinde Fe konsantrasyonu için kontrol faktörlerinin  $SN_S$  değerleri

Şekil 4.7'de çözeltiliye geçen  $SO_4$  için kontrol faktörlerinin  $SN_S$  değerleri ve çizelge 4.6'da varyans analizi verilmiştir. Şekil 4.7'ye göre  $SO_4$  safsızlığı için optimum şartlar A2, B1, C4 ve D4'tür. Bu şartlara karşılık gelen parametre değerleri sırasıyla sıcaklık  $80\text{ }^\circ\text{C}$ , reaksiyon süresi 30 dakika, pH 3,5 ve propiyonik asit konsantrasyonu ise %25'tir. Şekil 4.7 ve çizelge 4.6 incelendiğinde  $SO_4$  safsızlığı üzerine en etkili parametrenin pH olduğu görülmektedir. Diğer faktörlerin etkinlik sıralaması süre, sıcaklık, propiyonik asit konsantrasyonudur.



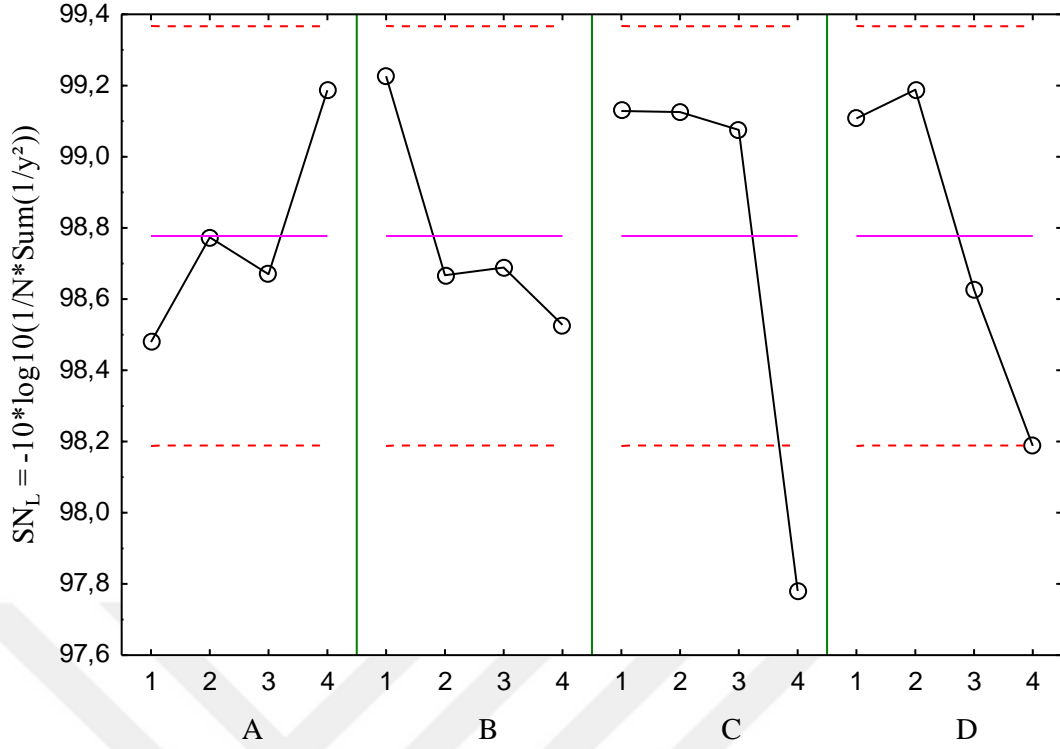
**Şekil 4.7** Çözeltiye geçen  $SO_4$  konsantrasyonu için kontrol faktörlerinin  $SN_S$  değerleri

Şekil 4.8’de borik asit kristallerinde  $SO_4$  için kontrol faktörlerinin  $SN_S$  değerleri ve çizelge 4.11’de varyans analizi verilmiştir. Şekil 4.8 ‘e göre  $SO_4$  safsızlığı için optimum şartlar A2, B1, C3 ve D3’tür. Bu şartlara karşılık gelen parametre değerleri sırasıyla sıcaklık  $80^\circ C$ , süre 30 dk, pH 3 ve propiyonik asit konsantrasyonu ise %20’dir. Şekil 4.8 ve çizelge 4.11 incelendiğinde  $SO_4$  safsızlığı üzerine en etkili parametrenin propiyonik asit konsantrasyonu olduğu görülmektedir. Diğer faktörlerin etkinlik sıralaması süre, pH ve sıcaklıktır.  $SO_4$  safsızlığını minimum yapmak için düşük sıcaklık, kısa süre, yüksek pH ve yüksek propiyonik asit konsantrasyonunda çalışmak gerekmektedir. Yüksek propiyonik asit konsantrasyonu çözme ortamında daha az sülfürik asit gerektireceğinden  $SO_4$  için uygun bir şart olması normaldir.



**Şekil 4.8** Borik asit kristallerinde  $SO_4$  konsantrasyonu için kontrol faktörlerinin  $SN_S$  değerleri

Bu çalışmada amaç borik asit kristallerindeki safsızlıkları minimize ederken borik asit çözünmesindeki  $B_2O_3$  konsantrasyonunu maksimum yapmak olduğundan  $B_2O_3$  için “daha büyük daha iyi ( $SN_L$ )” performans kriteri kullanılmıştır. Şekil 4.9’da çözeltiliye geçen  $B_2O_3$  için kontrol faktörlerinin  $SN_L$  değerleri ve çizelge 4.7’de varyans analizi verilmiştir. Şekil 4.9’a göre  $B_2O_3$  için optimum şartlar A4, B1, C1 ve D2’dir. Bu şartlara karşılık gelen parametre değerleri sırasıyla sıcaklık 90 °C, reaksiyon süresi 30 dakika, pH 2 ve propiyonik asit konsantrasyonu ise %15’tir. Şekil 4.9 ve çizelge 4.7 incelendiğinde  $B_2O_3$  üzerine en etkili parametrenin pH olduğu görülmektedir. Diğer faktörlerin etkinlik sıralaması propiyonik asit konsantrasyonu, süre ve sıcaklıktır.



**Şekil 4.9** Çözeltiye geçen B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> konsantrasyonu için kontrol faktörlerinin SN<sub>L</sub> değerleri

#### 4.4 Suda ve Asitte Çözünen B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ca, Mg, Fe ve SO<sub>4</sub>

Deney sonunda cevher içerisinde bulunan B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'ün suda çözünebilir hale gelen miktarının tespiti için, filtre sonrası elde edilen katı içerisinde kalan, suda ve asitte çözünen B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> analizleri yapılmıştır. Asitte ve suda çözünen % B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> değerleri, eşitlik 4.1. ve 4.2 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\text{Katı içinde A. Ç. \% B}_2\text{O}_3 = \frac{\text{Katı içinde A. Ç. B}_2\text{O}_3 \text{ (g)}}{\text{Cevherde Bulunan B}_2\text{O}_3 \text{ (g)}} \times 100 \quad (4.1)$$

$$\text{Katı içinde S. Ç. \% B}_2\text{O}_3 = \frac{\text{Katı içinde S. Ç. B}_2\text{O}_3 \text{ (g)}}{\text{Cevherde Bulunan B}_2\text{O}_3 \text{ (g)}} \times 100 \quad (4.2)$$

Eşitlikler kullanılarak hesaplanan %B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> değerleri çizelge 4.12'de verilmiştir.

Reaksiyonlarda çözünmeden kalan B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oranı eşitlik 4.3 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\begin{aligned} & \text{Çözünmeden Kalan } B_2O_3 & (4.3) \\ & = \text{Katı içinde A. Ç. } \% B_2O_3 \\ & - \text{Katı içinde Suda Çözünen } \% B_2O_3 \end{aligned}$$

**Çizelge 4.12** Suda ve asitte çözünen  $\% B_2O_3$

<b>B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(1) SUDA</b>	<b>B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1) ASİTTE</b>	<b>B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2) SUDA</b>	<b>B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2) ASİTTE</b>
30,14	29,84	30,15	29,82
19,78	18,77	19,86	19,03
24,38	22,27	24,72	23,33
32,46	33,94	32,46	33,97
33,70	33,80	33,66	33,35
32,52	32,86	32,42	33,45
32,62	33,50	32,65	33,45
29,96	29,32	30,07	27,73
23,78	25,03	23,67	29,20
23,42	24,70	23,48	24,43
31,62	29,28	31,46	28,82
36,25	33,60	36,24	33,97
30,62	30,17	30,58	30,20
33,09	33,60	32,96	33,92
35,80	38,92	35,78	42,46
39,58	38,64	39,58	38,26

Çizelge 4.12 incelendiğinde suda ve asitte çözünen  $B_2O_3$  değerlerinin birbirine çok yakın değerler olduğu görülmektedir. Burada  $B_2O_3$ 'ün tamamının çözeltiliye geçebileceği tespit edilmiştir. Deneyler 2 defa tekrarlandığı için 1 ve 2 bunun ifadesidir.

Reaksiyon sonunda çözeltili filtre edildikten sonra, elde edilen katıda aynı zamanda Ca, Mg, Fe ve  $SO_4$  safsızlıklarının suda ve asitte çözünen miktarlarını belirlemek için analizler yapılmıştır. Çizelge 4.13'te katı atıktaki bileşenlerin suda çözünen  $\%$  miktarları, çizelge 4.14'de bileşenlerin asitte çözünen  $\%$  miktarları verilmiştir.

**Çizelge 4.13** Optimizasyon deneylerinde elde edilen katı atıktaki bileşenlerin suda çözünen % miktarları

Ca	Mg	Fe
55,38	21,43	0,75
38,80	12,88	15,35
49,49	12,74	0,39
42,73	6,25	0,28
49,05	19,34	3,15
55,66	16,58	28,90
51,40	10,74	2,40
68,66	10,77	1,07
49,10	9,44	0,37
52,19	7,22	0,75
56,12	26,31	11,64
36,08	24,49	0,72
65,75	15,75	0,46
53,54	14,85	29,32
56,07	21,20	0,77
38,12	31,63	21,58

**Çizelge 4.14** Optimizasyon deneylerinde elde edilen katı atıktaki bileşenlerin asitte çözünen % miktarları

Ca	Mg	Fe
89,22	27,30	21,80
75,22	55,96	60,13
68,25	21,56	21,08
44,73	26,16	24,95
64,54	16,80	1,21
95,54	24,55	25,20
75,42	15,61	20,04
91,12	16,98	22,78
80,88	44,97	52,22
52,78	15,00	23,82
93,41	24,75	26,00
93,56	57,84	93,65
89,69	19,01	24,77
98,04	19,53	18,01
102,06	22,82	17,20
83,27	32,57	28,45

Çizelge 4.13 ve 4.14 incelendiğinde katı atıktaki bileşenlerin asitte çözünen miktarları ile suda çözünen miktarları arasında ciddi bir fark olduğu görülür. Bu fark, deney şartlarında propiyonik asit tarafından çözünmeyen ancak kuvvetli asit tarafından çözünen yan minerallerin olduğunu göstermektedir. Dolayısıyla bu durum asitte çözünebilir bir kısım minerallerin deney şartlarında çözeltiye geçmediğini, bu prosesin safsızlıkları minimize etmesi anlamında etkin olduğunu göstermektedir.

#### **4.5 Parametrelerin Etkilerinin İncelenmesi**

Bu deneyler sonucunda çözeltiye geçen Ca, Mg, Fe ve SO<sub>4</sub> safsızlıkları ve B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> çözünmesine göre çizilen performans istatistiği grafikleri şekil 4.1, 4.3, 4.5, 4.7 ve 4.9'da verilmiş olup, bu grafikler kullanılarak sıcaklık, reaksiyon süresi, pH ve propiyonik asit konsantrasyonu parametrelerinin etkisi ayrı ayrı incelenmiştir.

##### **4.5.1 Sıcaklığın Etkisi**

Sıcaklığın B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> konsantrasyonu üzerine etkisini incelemek için şekil 4.9 kullanılmıştır. Deneysel veriler incelendiğinde sıcaklığın artmasıyla beraber B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ün çözeltiye geçen miktarında az da olsa bir artış görülmektedir. Bu artış nispeten çözünürlüğü az olan bor tuzlarının sıcaklığın artmasıyla çözünmesinden kaynaklanabilir.

Kolemanitten borik asit üretiminde reaksiyon sıcaklığının artması ile reaksiyon hızı da artmaktadır. Ancak yüksek sıcaklıklarda, jipsin borik asit çözeltilerindeki çözünürlüğü çizelge 1.6'da da verildiği gibi azalmaktadır. Yani yüksek sıcaklıklarda jipsin düşük çözünürlüğe sahip olması çözeltilerden kolayca ayrılmasını sağlayarak kalsiyumdan kaynaklanan safsızlık probleminin önüne geçilmiş olacaktır. Deneylerde elde edilen sonuçlara göre şekil 4.1 incelendiğinde sıcaklığın artmasıyla beraber kalsiyum safsızlığının azaldığı görülmektedir.

Yüksek çözünürlüğe sahip olan Mg'un, sıcaklığın artmasıyla beraber çözünürlüğü artmakta ve çöktürülmesi mümkün olmayacaktır. Mg ve SO<sub>4</sub> için çizilen performans istatistiği grafikleri (şekil 4.3 ve 4.7) incelendiğinde sıcaklığın artmasıyla beraber Mg ve SO<sub>4</sub> safsızlıklarında artış görülmüştür.

Mevcut bilgiler  $MgSO_4$  varlığının kalsiyum sülfatın kristalizasyon süresini kısalttığı, filtrasyon hızının artırdığı ve borik asit kristallerinin şeklini düzelttiği yönündedir. Ancak bu safsızlık borik asit kristallerindeki çözünebilir sülfat içeriğini arttırmakta ve yıkama suyunun artırılması gerektirmektedir.

#### 4.5.2 Reaksiyon Süresinin Etkisi

Kolemanitten borik asit üretim prosesinde reaksiyon süresinin  $B_2O_3$  çözünmesine etkisi şekil 4.9 görülmektedir. Çalışılan deneysel şartlar aralığında sürenin  $B_2O_3$  ün çözünmesi üzerine bir etkisi yoktur. Şekilde (4.3 ve 4.7) görüldüğü üzere reaksiyon süresinin artmasının genelde Mg ve  $SO_4$  konsantrasyonlarında bir artışın olduğu görülmektedir. Ca ve Fe konsantrasyonuna önemli bir etkisi yoktur.

#### 4.5.3 pH'ın Etkisi

Bu çalışmada 2-3,5 pH arasında reaksiyonlar incelenmiş olup, pH'ın safsızlıklar üzerine etkisi şekil 4.1, 4.3 ve 4.5'te verilmiştir. Şekil 4.3'te yer alan magnezyum safsızlığında, pH'ın artmasıyla beraber safsızlığın azaldığı görülmüştür. pH'ın düşmesi demek ortama eklenen  $H_2SO_4$  miktarının artması demektir. Fazla sülfürik asit, cevherde bulunan Mg iyonun sülfürik asitle reaksiyona girip  $MgSO_4$  oluşturması demektir. Bu durumda, sülfürik asidin fazla olduğu ortamda gerçekleşen reaksiyonda elde edilen çözeltildeki Mg konsantrasyonunun fazla olması beklenir. Reaksiyon ortamındaki sülfürik asit konsantrasyonu arttıkça yan mineraller daha çok bozunur ve  $MgSO_4$  ve diğer yüksek çözünürlüklü sülfatların ortama geçişi artar.

Şekil 4.1'de verilen Ca için performans istatistiği grafiği incelendiğinde, pH'ın artmasıyla Ca safsızlığında artış, kalsiyumun iyonun kalsiyum propiyonat şeklinde çözeltiliye geçişinden kaynaklanmaktadır.

Kolemanitten borik asit üretiminde çözeltiliye geçen demir safsızlıklarını azaltmak için ortam pH'ının 3'ün üzerinde olması ve bu durumda demir iyonlarının çözeltiliye geçişi azaltılarak safsızlık probleminin önüne geçilebilir [16]. Şekil 4.5 Fe safsızlığının pH'la değişimi verilmektedir. Ortamın pH'ının artmasıyla birlikte Fe safsızlığı azalmış olup, beklenen bir sonuçtur. Ortama eklenen sülfürik asit miktarının artmasıyla pH düştüğü için demir iyonları çözünür hale gelir ve çözeltildeki konsantrasyon artarak kristallerin kirlenmesine sebep olur.



#### 4.5.4 Propiyonik Asit Konsantrasyonunun Etkisi

Borik asit üretiminde, çözeltiliye geçen safsızlıkları azaltmak için en etkin yöntem, reaksiyonun cevherde bulunan yan minerallere etki etmeyecek ortamda yürütülmesidir. Bu durum yan mineralleri etkilemeyecek kadar zayıf, fakat borik asitten daha kuvvetli asitlerle kolemanitin reaksiyonuyla sağlanabilir. Bu şartlar için en etkili asitler asetik asit ve propiyonik asittir. Daha önceden de bahsedildiği gibi propiyonik asidin asetik aside tercih edilmesinin sebebi, kaynama noktasının asetik asitten yüksek olmasından dolayıdır [6]. Daha önceden yapılan çalışmalar incelendiğinde, farklı oranlarda propiyonik asit ve sülfürik asit karışımları kullanıldığında, propiyonik asit oranının artmasıyla, çözeltiliye geçen Mg konsantrasyonunun azaldığı tespit edilmiştir. %70 propiyonik asit içeren karışımlarda gerçekleşen reaksiyon sonucunda oluşan çözeltideki Mg konsantrasyonu oldukça düşük bulunmuştur. Ancak bu durum kalsiyum borat çökmesiyle bor kayıplarına neden olacağı için tercih edilmemelidir [57]. Bu çalışmada propiyonik asit oranı bor kayıplarına sebep olmayacak şekilde seçilmiştir.

Literatür verilerine göre propiyonik asit konsantrasyonu arttıkça reaksiyon hızı yavaşlamakta ancak tüm koşullar için reaksiyon 120 dakika civarında tamamlanmaktadır. Reaksiyondaki bu gecikme jipsin aşırı doygunluğunun giderilmesi için gerekli minimum 2.5 tercihen 4 saatlik bekleme süresinden düşük olduğu için önemli bir sorun yaratmamaktadır [16]. Ancak %50 propionik asit varlığında çözeltideki borik asit konsantrasyonu diğerlerinde olduğu gibi %18 olarak programlanmasına rağmen %17.4 seviyesinde kalmıştır. Bunun muhtemel nedeni, yüksek kalsiyum ve borik asitli ortamda goverit yapısındaki bir kalsiyum borat bileşiğinin çökmesidir [6]. Bu sonuç, propionik asitli ortamda yürütülmesi öngörülen proseste %50'nin altında olması gerektiğini göstermektedir. Şekil 4.9 incelendiğinde %15 lik propiyonik asit konsantrasyonundan daha yüksek konsantrasyonlarda çözeltiliye geçen  $B_2O_3$  değerlerinde düşmenin olduğu görülmektedir.

Optimizasyon deneylerinin tasarlanmasında ilk önce propiyonik asitin cevherle temas etmesi ve çözeltiliye geçen kalsiyumun sülfürik asitle çöktürülmesi üzerine kurgulanmıştır. Propiyonik asit konsantrasyonunun etkisi Şekil 4.1, 4.3, 4.5 ve 4.7'deki grafiklerinde görülmektedir. Bu grafiklerde propiyonik asit konsantrasyonunun artması Fe ve  $SO_4$  azalmasında etkin olduğu gözlenmektedir.

Propiyonik asit konsantrasyonu Mg safsızlığı üzerine etkisi şekil 4.3 kullanılarak incelenmiştir. Grafikten elde edilen sonuca göre propiyonik asit miktarının artmasıyla birlikte Mg safsızlığı artmaktadır. Burada, başlangıçtaki propiyonik asitin konsantrasyonundaki artış Mg içeren bileşenlerin daha fazla çözünmesine sebep olmaktadır. Bununla birlikte, propiyonik asit konsantrasyonu Mg safsızlığı üzerine etkisi diğer tüm parametrelerin etkisinden daha azdır. Başlangıç propiyonik asit konsantrasyonunun düşük tutulması ve ortamda ki Ca'nın çökmesi için sülfürik asitin eklenmesi safsızlığı azaltabilir.

Kolemanit cevherinin farklı sülfürik asit propiyonik asit karışımlarıyla reaksiyon sonucunda çözeltiliye geçen demir iyonun konsantrasyonu daha önceden de incelenmiştir. Propiyonik asitli ortamda demir doygun hale geldikten sonra çökerek 1 ppm'in altındaki konsantrasyonlara düşmektedir. Yani ortamdaki propiyonik asit miktarının artmasıyla, Fe safsızlığı azalmaktadır. Fe safsızlığına göre çizilen performans istatistiği grafiği incelendiğinde kullanılan propiyonik asit miktarının artmasıyla birlikte Fe safsızlığının azaldığı tespit edilmiştir.

#### **4.5 Seri Deneyler**

Optimizasyon deneylerinde elde edilen %25'lik propiyonik asit içeren zayıf çözelti kullanılarak seri deneyler gerçekleştirilmiştir. Seri deneylerde, optimizasyon deneylerinde olduğu gibi 3 ayrı aşamada sıvı numune alınarak, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ca, Mg, Fe ve SO<sub>4</sub> analizleri yapılmıştır. Çizelge 4.15'te sıvı numune sonuçları verilmiştir. pH 2'ye getirilmesi aşamasında eklenen sülfürik asit, Ca ile reaksiyona girmiş ve CaSO<sub>4</sub> çökerek ana çözeltiliden ayrılmıştır. Bu yüzden Ca konsantrasyonu azalmıştır. Sülfürik asit eklenmesinden dolayı sülfat konsantrasyonunda artış olmuştur. Mg, Fe ve B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> konsantrasyonları artmış, fakat çözelti içerisindeki miktarlarında bir değişiklik olmamıştır.

**Çizelge 4.15** Seri deneyler sıvı numune sonuçları

	<b>B<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> <b>(ppm)</b>	<b>Ca</b> <b>(ppm)</b>	<b>Mg</b> <b>(ppm)</b>	<b>Fe</b> <b>(ppm)</b>	<b>SO<sub>4</sub></b> <b>(ppm)</b>
Deney1-N1	83698	1516	1138	10	888
N2	84541	117	1143	10	7144
N3	34873	121	1082	11	7105
Deney2-N1	77159	1230	1068	9	1113
N2	78193	133	1076	9	7438
N3	31357	132	1052	9	7462
Deney3-N1	82823	1171	1151	9,5	1197
N2	84811	140	1173	9,5	7952
N3	37180	143	1072	9,5	7931
Deney4-N1	84620	876	1159	8,5	1551
N2	88375	158	1213	9	9054
N3	37386	151	1256	11	8864

(N1:Kolemanitin çözündürülmesinden elde edilen çözelti N2:Çözündürme çözeltisinin sülfürik asitle pH nın 2 ye getirilmesinden elde edilen çözelti N3: Kristallendirmeden gelen zayıf çözelti)

Seri deneyler de elde edilen borik asit kristalleri, 50 ml saf su ile yıkanarak safsızlıkların ne ölçüde giderilebileceği belirlenmeye çalışılmıştır. Borik asit kristallerinin yıkama öncesi ve yıkama sonrası B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ca, Mg, Fe ve SO<sub>4</sub> konsantrasyonları çizelge 4.16'da verilmiştir. Yıkama sonrası elde edilen borik asitler ortalamama %99.6 saflıktadır. Borik asit içerisinde bulunan Ca, Mg ve Fe safsızlıkları oldukça düşük bulunmuştur. Sülfat safsızlığı ise 141-161 ppm arasında bulunmuştur.

**Çizelge 4.16** Seri deneyler borik asit kristal sonuçları (ppm)

		<b>Deney I</b>	<b>Deney II</b>	<b>Deney III</b>	<b>Deney IV</b>
Yıkama Öncesi	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	548546	558091	550455	549182
	Ca	55	60	52	85
	Mg	443	435	297	420
	Fe	3,8	5,2	3,0	4,4
	SO <sub>4</sub>	1380	1488	1507	1527
Yıkama Sonrası	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	562546	561910	560636	561909
	Ca	3,0	4,2	4,6	7,2
	Mg	33	38	26	33
	Fe	1,2	1,6	1,2	1,2
	SO <sub>4</sub>	141	148	158	161

Seri deneyler sonucunda elde edilen borik asit kristalleri, çizelge 4.17’de verilen eti maden kristal borik asit safsızlık miktarlarıyla kıyaslandığında Ca ve Fe safsızlıkları için oldukça düşük bulunduğu görülmektedir. Sülfat safsızlığı ise hemen hemen düşük sülfat safsızlığına denk düşmektedir. Seri deneylerde üretilen borik asit içerisinde Mg safsızlık konsantrasyonu normal sülfat üretimindeki Mg safsızlığına denk düşmektedir.

**Çizelge 4.17** Eti maden 2015 yılı aylık ortalama kristal borik asit safsızlık miktarları

	Düşük Sülfat (0-130 ppm)	Normal Sülfat (130-500 ppm)	Yüksek Sülfat (500 ppm üstü)
Ca	11,42	27,1	27,8
Mg	14,40	25,8	126
Fe	2	4	13
SO <sub>4</sub>	114	196	1000

Seri deneyler sonunda süspansiyon filtre edildikten sonra, elde edilen katıda aynı zamanda Ca, Mg, Fe ve SO<sub>4</sub> safsızlıklarının suda ve asitte çözünen miktarlarını belirlemek için analizler yapılmıştır. Çizelge 4.18’de katı atıktaki bileşenlerin suda çözünen yüzde miktarları, çizelge 4.19’de katı atıktaki bileşenlerin asitte çözünen yüzde miktarları verilmiştir.

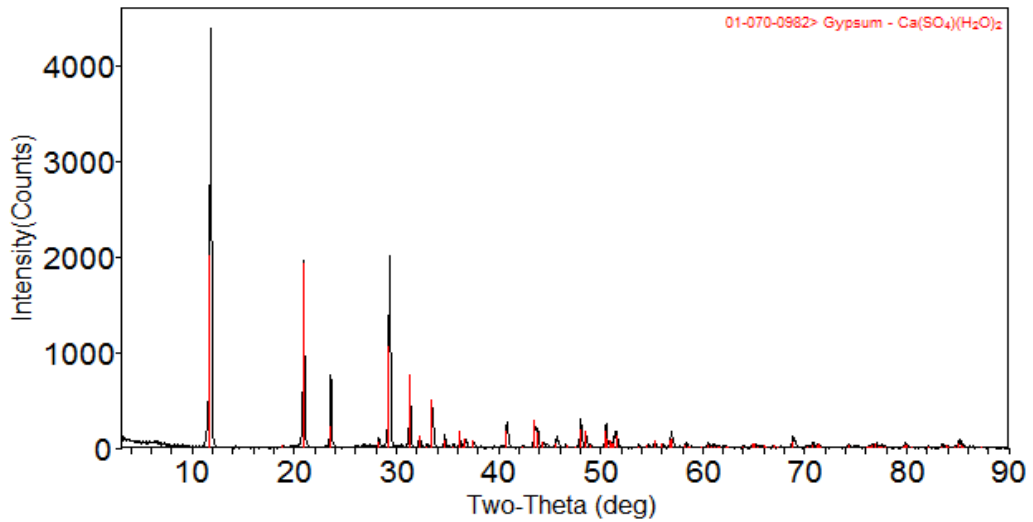
**Çizelge 4.18** Seri deneylerde elde edilen katı atıktaki bileşenlerin suda çözünen % miktarları

B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ca	Mg	Fe
19,73	35,73	13,99	1,33
23,34	60,40	28,13	1,83
23,75	53,82	15,73	0,99
18,80	55,84	16,03	0,94

**Çizelge 4.19** Seri deneylerde elde edilen katı atıktaki bileşenlerin asitte çözünen % miktarları

B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ca	Mg	Fe
19,41	85,26	18,27	92,50
23,80	83,45	20,48	47,83
22,35	85,95	20,11	32,42
19,61	88,28	20,92	64,82

Seri deneylerde 2. deneyden alınan katı atık yıkanarak XRD analizi yapılmış olup, şekil 4.10'de verilmiştir. Analiz sonucuna göre katı atığın CaSO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O olduğu gözükmektedir. Buradan da bu bileşiklerin tamamen çözünebildiğini, çözünmeden kalanın ise kalsiyum sülfat olduğu tespit edilmiştir.



**Şekil 4.10** Katı atığın XRD analizi

Seri deneylerde 1. ve 4. deneylerde elde edilen borik asit kristalleri tekrar çözdürüp kristallendirilerek safsızlık analizleri yapılmıştır. Bu işlem 4 defa tekrarlanmış olup

1. deneyden elde edilen borik asitler 25 °C'ye kadar soğutulup kristallendirilmiş, 4. deneyden elde edilen kristaller ise 35 °C'ye kadar soğutulup kristallendirilmiştir. Kristallendirme sonucunda elde edilen borik asitlerin konsantrasyon sonuçları çizelge 4.20'de verilmiştir.

**Çizelge 4.20** Çözdürme sonrası borik asit kristali analiz sonuçları

<b>I.Reaktör Borik Asit Kristalleri</b>	<b>B<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	562546	564455	564455	563818
	<b>Ca</b>	2,8	2,4	2,2	2,2
	<b>Mg</b>	2,4	2,2	1,8	1,2
	<b>Fe</b>	1,0	1,0	1,0	0,8
	<b>SO<sub>4</sub></b>	91	78	65	56
<b>IV. Reaktör Borik Asit Kristalleri</b>	<b>B<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	562736	564455	564073	564455
	<b>Ca</b>	6,6	4,0	3,6	3,2
	<b>Mg</b>	2,8	2,4	1,8	1,2
	<b>Fe</b>	1,0	1,0	1,0	0,8
	<b>SO<sub>4</sub></b>	68	61	44	42

Elde edilen sonuçlara göre çözdürülüp kristallendirme sonucunda Ca, Mg ve SO<sub>4</sub> safsızlıkları oldukça azaltılmış olup yüksek saflıkta borik asit kristalleri elde edilmiştir. Yapılan seri deneylerde ve çözülüp kristallendirme aşamasından sonra elde edilen borik asit safsızlıkları çizelge 4.21'de verilen Sigma Aldrich %99,5 saflıktaki borik asitle kıyaslandığında; seri reaksiyon deneylerinde elde edilen borik asitlerde Ca ve Fe konsantrasyonunun daha düşük olduğu tespit edilmiştir. Çözülüp kristallendirme aşamasında elde edilen borik asit kristalleri ise tüm safsızlıklar açısından Sigma Aldrich borik asite göre daha düşük olduğu tespit edilmiştir.

**Çizelge 4.21** Sigma Aldrich borik asit kristal safsızlık konsantrasyonları

Safsızlıklar	Konsantrasyon (ppm)
Ca	50
Mg	5
Fe	10
SO <sub>4</sub>	100

## 5. SONUÇLAR

Kolemanitten, ürün içerisindeki safsızlıkları azaltmak için, propiyonik asit katkılı ortamda borik asit üretimi için Taguchi metodu kullanarak optimum şartlar belirlenmiştir.

Bu çalışmalarda sıcaklık, pH, propiyonik asit konsantrasyonu ve reaksiyon süresi parametre olarak incelenmiştir.

Deneyleerde Espey kolemaniti kullanılmış olup,  $B_2O_3$  ün maksimum oranda çözeltiye alınması ve Ca, Mg, Fe,  $SO_4$ 'ün minimum oranda çözeltiye geçmesi için hangi şartlarda çalışılması gerektiği ortaya konmuştur.

Deneyleerde elde edilen numunelerden, çözeltiye geçen ve borik asit kristallerinde bulunan safsızlıkların analizleri yapılmış, elde edilen sonuçlarla varyans analizi yapılarak her bir parametrenin safsızlıklar üzerine etkisi incelenmiştir.

Deneyleerde elde edilen süspansiyon filtre edildikten sonra oluşan katı atık suda ve asitte çözülerek  $B_2O_3$ , Ca, Mg, Fe ve  $SO_4$  analizleri yapılmıştır. Yapılan analiz sonucunda  $B_2O_3$ 'ün tamamının çözeltiye geçebildiği tespit edilmiştir. Safsızlıkların asitte çözünen miktarının suda çözünen miktarından fazla olması, yan minerallerin yapılan deney şartlarında kuvvetli asite göre daha az çözdüğünü göstermektedir. Dolayısıyla uygulanan bu prosesin safsızlıkları minimize etmesi anlamında etkin olduğunu göstermektedir.

Optimum çalışma şartları magnezyum safsızlığına göre belirlenmiş olup, sıcaklık 80 °C, reaksiyon süresi 90 dakika, pH 3,5 ve propiyonik asit konsantrasyonu ise % 25'tir.

Optimum deney şartları kullanılarak yürütülen seri deneyleerde %99,6 saflıkta borik asit elde edilmiştir.

Seri deneyleerde üretilen borik asit kristallerinin çözdürülüp tekrar kristallendirilmesiyle safsızlıkların azaltılığı tespit edilmiştir. Bu işlem 4 kere yapılmış olup, sonuçta Sigma Aldrich firmasınınki ile eşdeğer saflıkta borik asit üretildiği kristal analiz sonuçlarıyla belirlenmiştir.

## 6. KAYNAKLAR

- [1] Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü, Bor Sektörü Raporu, Ankara, 2013.
- [2] Tübitak, Vizyon 2023 Bilim ve Teknoloji Stratejileri Teknoloji Öngörü Projesi, Bor Raporu, 2003.
- [3] Bilal C., Kolemanitin Sülfürik Asit ile Reaksiyon Kinetiğinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi-Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul,2003.
- [4] Garret, D.E., 1998. Borates, Academic Press Ltd., New York, 1998.
- [5] T.C. Başbakanlık Devlet Planlama Teskilatı Müstesarlığı, Yayın No: DPT: 2414-ÖİK:474, Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu Kimya Sanayi Hammaddeleri Grubu Raporu, Bor Mineralleri-Trona-Sodyum Sülfat-Stronsiyum Mineralleri-Tuz, Ankara, 1995.
- [6] Bay K., Kolemanitten Zayıf Asitlerle Borik Asit Üretimi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi-Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2002.
- [7] Buluttekin M. B., Bor Madeni Ekonomisi: Türkiye'nin Dünya Bor Piyasasındaki Yeri, ' . Ulusal İktisat Kongresi, İzmir, 2008.
- [8] Smith R.A. ve McBroom, R.B., Boron Oxides, Boric Acid and Borates in Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1992.
- [9] Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü, 10 Soruda Bor, 2012.
- [10] Acarken N., Bor Ürün Çeşitleri ve Kullanım Alanları, 1. Uluslararası Bor Sempozyumu Kitabı, İtü Maden Fakültesi Cevher ve Kömür Hazırlama Anabilim Dalı, 1-5, İstanbul, 2002.
- [11] Helvacı, C., Türkiye Borat Yatakları: Jeolojik Konum, Mineraloji ve Depolanma Ortamları, Türkiye Borat Yatakları Çalıştayı, İstanbul Teknik Üniversitesi-Maden Fakültesi, İstanbul, 2001.
- [12] Woods W.G., An Introduction to Boron History, Sources, Uses and Chemistry, Enviromental Health Perspectives, 1994, 102, 5.
- [13] Yenialaca Ç., Bor ve Kullanım Alanları, Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi-Ortaöğretim Fen ve Matematik Alanları Eğitimi Bölümü, Fizik Eğitimi Anabilim Dalı, Ankara, 2009.
- [14] Kabay N., Guler E., Bryjak M., "Boron in seawater and methods for its separation-a review", Desalination 261 (3), 212, 2010.



- [15] Cotton F.A, Wilkinson G., Advanced Inorganic Chemistry, A Comprehensive Text, 3rd Edition, F. A. Cotton and G. Wilkinson, editors, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1972.
- [16] Bulutcu A.N., Gürbüz H., Özcan Ö., Yavasoglu N., Gür G., Sayan P., Borik Asit Tesisi Arastırma ve Danışmanlık Hizmetleri, Proje Raporu, İstanbul Teknik Üniversitesi-Kimya-Metalurji Fakültesi, İstanbul,1997.
- [17] Coleman, D.A., Encyclopedia of Chemical Processing and Design, Eds. Mc Ketta J.J., Cunningham,5,57-66, Marcel Dekker, 1977.
- [18] Balkan A., Sayın I., Kalafatoğlu E., Kayası N., Karakale B., Tolun R., Tinkal Konsantresinden Sodyum Nitrat ve Borik Asit Üretimi Prosesi, Tübitak Ön Raporu, 1979.
- [19] Tolun R., Emir B.D., Kalafatoğlu E., Kocakuşak E., Yalaz N., Tinkal konsantresinden elektroliz yöntemiyle sodyum hidroksit ve borik asit üretimi, Tübitak Raporu,1981.
- [20] Bulutcu A.N., Civelekoglu H., Tolun R., İnorganik Teknolojiler 1, İstanbul Teknik Üniversitesi Maden Fakültesi, 1987.
- [21] Newman A., Process of Preparing Boric Acid. ABD Patenti (1,888,391),1932
- [22] Taylor D. S., Production and Separation of Anhydrous Alkali metal Sulfate and Boric Acid, ABD Patenti (2,637,626), 1953.
- [23] Bedri D.E., Tolun R., Tinkal Konsantresinden Borik Asit ve Sodyum Sülfat Üretimi. Tübitak Raporu, 1979.
- [24] Taylan N., Gürbüz H., Bilal C., Bulutcu A.N., Sulu Ortamda Kolemanitin Sülfürik Asit ile Reaksiyon Kinetiğinin İncelenmesi, Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, İzmir,2004.
- [25] Çelikoyan B.K., Kolemanitten Propionik Asit Varlığında Borik Asit Üretim Prosesinin Geliştirilmesi, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi-Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2008.
- [26] Kuskay B., Bulutcu A.N., Design Parameters of Boric Acid Production Process from Colemanite Ore in the Presence of Propionic Acid, Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 2011,50, 377.
- [27] Sarı M., Değişik Minerallerin Borik Asit Çözeltilerinde Çözünme Kinetiği, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi-Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2008.
- [28] Bulutcu A. N., Rafine Bor Ürünlerinin Üretimindeki Teknolojik Sorunlar, Balıkesir Bor Sempozyumu,2002.

- [29] Çelikoyan B.K., Bulutcu A.N., Kolemanitten Yeni Bir Yöntemle Borik Asit Üretim Prosesinin Geliştirilmesi, İtü Dergisi, 2010, 9, 15.
- [30] Ceyhan A., Kolemanit Cevherinden Borik Asit Üretiminde Magnezyum ve Silisyumun Etkileri, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi-Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2000.
- [31] Özgen B., Kolemanit Cevherinden Borik Asit Üretiminde MgSO<sub>4</sub> Safsızlığının Etkileri, Yüksek Lisans tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi-Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 1999.
- [32] Kalafatoglu I.E., Örs N., Konukman A.E., Özdemir S.S., Increase of Product Purity in Boric Acid Production by Ion exchanger, in: Boz I., et al. (Eds.), Proceedings of IV National Chemical Engineering Conference, Istanbul, Turkey, 2000.
- [33] Sarpkaya. Ç., Taguchi Metoduna Dayalı Gri İlişkiler Analizi ile Haşıl Prosesinin Optimizasyonu, Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi-Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 2014.
- [34] Aytaç A., Yılmaz B., Deniz V., Kord Bezi Üretiminde Büküm Yönünün Etkilerinin Farklı Deney Tasarımı Yöntemleri ile İncelenmesi, İşletme Fakültesi Dergisi, 2008,9(1), 61.
- [35] Savaşkan M., Taptık Y., Ürgen M., Deney Tasarımı Yöntemi ile Matkap Uçlarında Performans Optimizasyonu, İTÜ Dergisi Mühendislik, 2004,3 (6), 117.
- [36] Kara V., Taguchi Metodu Yardımıyla GS 24Mn5 N Malzemelerin Frezleme Operasyonunda, İşleme Parametrelerinin Yüzey Kalitesine Etkisinin Optimizasyonu, Yüksek Lisan Tezi, Mersin Üniversitesi-Fen Bilimleri Enstitüsü, 2012, Mersin.
- [37] Hamzaçebi C., Kutay F., Taguchi Metodu: Bir Uygulama, Teknoloji Dergisi, 2003,6,7.
- [38] Cheng J.C., Lai W.T., Chou, C.Y., Lin H.H., Determination Of Sizing Conditions For E Class Glass Fibre Yarn Using Taguchi Parameter Design, Materials Science and Technology, 2007, 23(6), 683.
- [39] Devor R.E., Chang T., Sutherland J.W., Statistical quality desing and control, Contemporary concepts and methods, 1992.
- [40] Özmettin C., Kocakerim M. M., Yapıcı S., Yartaşı A., A Semiempirical Kinetic Model for Dissolution of Colemanite in Aqueous CH<sub>3</sub>COOH Solutions, Industrial & Engineering Chemistry Research, 1996, 35,2355.
- [41] Ata O. N., Çolak S., Çopur M., Çelik C., Determination of the Optimum Conditions for Boric Acid Extraction with Carbon Dioxide Gas in Aqueous Media from Colemanite Containing Arsenic, Industrial & Engineering Chemistry Research, 2000, 39, 488.

- [42] Kalafatoğlu İ.E., Örs N., Özdemir S.S., Hisarcık Kolemanitinin Sülfürik Asitle Çözünme Davranışı, 4. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, İstanbul, 2000.
- [43] Temur H., Yartaşı A., Çopur M., Kocakerim M.M., The kinetics of Dissolution of Colemanite in  $H_3PO_4$  Solutions, Industrial & Engineering Chemistry Research, 2000, 39, 4114.
- [44] Çetin E., Eroğlu İ., Özkar S., Kinetics of Gypsum Formation and Growth during the Dissolution of Colemanite in Sulfuric Acid, Journal of Crystal Growth, 2001, 231, 559.
- [45] Küçük Ö., Kocakerim M.M., Yartaşı A., Çopur M., Dissolution of Kestelek's Colemanite Containing Clay Minerals in Water Saturated with Sulfur Dioxide, Industrial & Engineering Chemistry Research, 2002, 41, 2853.
- [46] Alkan M., Doğan M., Dissolution Kinetics of Colemanite in Oxalic Acid Solutions, Chemical Engineering and Processing, 2004, 43, 867.
- [47] Çakal G.Ö., Özkar S., Eroğlu İ., Sürekli Akışlı Karıştırmalı Borik Asit Reaktörlerinde Kolemanit-Sülfürik asit Besleme Oranının Ürün Safsızlığına Etkisi, 6. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, 2004, İzmir.
- [48] Erdoğdu A., Çakal G.Ö., Özkar S., Eroğlu İ., Kolemanit Mineralinin Sülfürik Asitte Çözünme Kinetiğinin İncelenmesi, 6. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, 2004, İzmir.
- [49] Yeşilyurt M., Determination of the Optimum Conditions for the Boric Acid Extraction from Colemanite Ore in  $HNO_3$  Solutions, Chemical Engineering and Processing, 2005, 43, 1189.
- [50] Erdoğdu A., Çakal G. Ö., Eroğlu I., The Effect of Stirring Rate on the Dissolution of Colemanite and Particle Size of Gypsum Crystals during the Boric Acid Production in a batch Reactor, 2. Uluslararası Bor Sempozyumu, 2004, Eskişehir.
- [51] Ertekin Ö., Kolemanitten Propionik Asitle Borik Asit Üretimi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi-Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2005.
- [52] Ceyhan A.A., Bulutcu A.N., Düşük Tenörlü Kolemanit Cevherin Borik Asit Üretiminde Kullanılabilirliğinin İncelenmesi, Yedinci Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, 2006, Eskişehir.
- [53] Çakal G. Ö., Eroğlu İ., Özkar S., Gypsum Crystal Size Distribution in Four Continuous Flow Stirred Slurry Boric Acid Reactors in series Compared with the Batch, Journal of Crystal Growth, 2006, 290, 197.
- [54] Taylan N., Gürbüz H., Bulutcu A.N., Effects of Ultrasound on the Reaction Step of Boric Acid Production Process from Colemanite, 2007, 14, 633.

[55] Ekinci Z., Şayan E., Beşe A.V., Ata O.N., Optimization and Modeling of Boric Acid Extraction from Colemanite in Water Saturated with Carbon Dioxide and Sulphur Dioxide Gases, International Journal of Mineral Processing, 2007, 82, 187.

[56] Gür A., a Semiempirical Kinetics Model for Dissolution of Colemanite in Ammonium chloride Solutions, Rasayan Journal of Chemistry, 2008,1, 149.

[57] Bulutcu A.N., Ertekin C.O., Celikoyan B.K, Impurity Control in the Production of Boric Acid from Colemanite in the Presence of Propionic Acid, Chemical Engineering and Processing,2008, 47, 2270.

[58] Korucu H., Küçük Ö., Kocakerim M.M., SO<sub>2</sub> ile Doyurulmuş Sularda Kolemanitin Çözünürlüğünün Optimizasyonu, 9. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, 2010, Ankara.

[59] Çopur M., Kocakerim M.M., Karagöz S., Basınç altında Karbon Dioksitin Sulu Ortamda Kolemanitle Reaksiyon Kinetiğinin İncelenmesi, 9. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, 2010, Ankara.

[60] Üstün D., Sulu Çözeltilerinden Propiyonik Asitin Seçimli Olarak Ekstraksiyonu için Uygun Solvent Seçiminde Etkin Parametrelerin İncelenmesi, Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi-Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2002.

[61] <https://tr.wikipedia.org/wiki/Magnezyum> (12.07.2015)

## EKLER

Ek 1. %95 güven seviyesi için F tablo değerleri

df1\df2	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	15	20	24	30	40	60	120	INF
1	161,448	199,500	215,707	224,583	230,162	233,986	236,768	238,883	240,543	241,882	243,906	245,950	248,013	249,052	250,095	251,143	252,196	253,253	254,314
2	18,513	19,000	19,164	19,247	19,296	19,330	19,353	19,371	19,385	19,396	19,413	19,429	19,446	19,454	19,462	19,471	19,479	19,487	19,496
3	10,128	9,552	9,277	9,117	9,014	8,941	8,887	8,845	8,812	8,786	8,745	8,703	8,660	8,639	8,617	8,594	8,572	8,549	8,526
4	7,709	6,944	6,591	6,388	6,256	6,163	6,094	6,041	5,999	5,964	5,912	5,858	5,803	5,774	5,746	5,717	5,688	5,658	5,628
5	6,608	5,786	5,410	5,192	5,050	4,950	4,876	4,818	4,773	4,735	4,678	4,619	4,558	4,527	4,496	4,464	4,431	4,399	4,365
6	5,987	5,143	4,757	4,534	4,387	4,284	4,207	4,147	4,099	4,060	4,000	3,938	3,874	3,842	3,808	3,774	3,740	3,705	3,669
7	5,591	4,737	4,347	4,120	3,972	3,866	3,787	3,726	3,677	3,637	3,575	3,511	3,445	3,411	3,376	3,340	3,304	3,267	3,230
8	5,318	4,459	4,066	3,838	3,688	3,581	3,501	3,438	3,388	3,347	3,284	3,218	3,150	3,115	3,079	3,043	3,005	2,967	2,928
9	5,117	4,257	3,863	3,633	3,482	3,374	3,293	3,230	3,179	3,137	3,073	3,006	2,937	2,901	2,864	2,826	2,787	2,748	2,707
10	4,965	4,103	3,708	3,478	3,326	3,217	3,136	3,072	3,020	2,978	2,913	2,845	2,774	2,737	2,700	2,661	2,621	2,580	2,538
11	4,844	3,982	3,587	3,357	3,204	3,095	3,012	2,948	2,896	2,854	2,788	2,719	2,646	2,609	2,571	2,531	2,490	2,448	2,405
12	4,747	3,885	3,490	3,259	3,106	2,996	2,913	2,849	2,796	2,753	2,687	2,617	2,544	2,506	2,466	2,426	2,384	2,341	2,296
13	4,667	3,806	3,411	3,179	3,025	2,915	2,832	2,767	2,714	2,671	2,604	2,533	2,459	2,420	2,380	2,339	2,297	2,252	2,206
14	4,600	3,739	3,344	3,112	2,958	2,848	2,764	2,699	2,646	2,602	2,534	2,463	2,388	2,349	2,308	2,266	2,223	2,178	2,131
15	4,543	3,682	3,287	3,056	2,901	2,791	2,707	2,641	2,588	2,544	2,475	2,403	2,328	2,288	2,247	2,204	2,160	2,114	2,066
16	4,494	3,634	3,239	3,007	2,852	2,741	2,657	2,591	2,538	2,494	2,425	2,352	2,276	2,235	2,194	2,151	2,106	2,059	2,010
17	4,451	3,592	3,197	2,965	2,810	2,699	2,614	2,548	2,494	2,450	2,381	2,308	2,230	2,190	2,148	2,104	2,058	2,011	1,960
18	4,414	3,555	3,160	2,928	2,773	2,661	2,577	2,510	2,456	2,412	2,342	2,269	2,191	2,150	2,107	2,063	2,017	1,968	1,917
19	4,381	3,522	3,127	2,895	2,740	2,628	2,544	2,477	2,423	2,378	2,308	2,234	2,156	2,114	2,071	2,026	1,980	1,930	1,878
20	4,351	3,493	3,098	2,866	2,711	2,599	2,514	2,447	2,393	2,348	2,278	2,203	2,124	2,083	2,039	1,994	1,946	1,896	1,843

## **ÖZGEÇMİŞ**

### **KİŞİSEL BİLGİLER**

**Adı SOYADI** : Mehtap ÖZEKMEKÇİ  
**Doğum Tarihi ve Yeri** : 08/10/1989, GÜMÜŞHANE  
**Yabancı Dili** : İngilizce  
**E-posta** : mehtap.ugur@btu.edu.tr  
: ugurmehtap89@gmail.com

### **ÖĞRENİM DURUMU**

<b><u>Derece</u></b>	<b><u>Alan</u></b>	<b><u>Üniversite adı</u></b>	<b><u>Mezuniyet</u></b>
<b><u>Lisans</u></b>	Kimya Mühendisliği	Ege Üniversitesi	<b><u>Yılı</u></b> 2012