

**KÜKÜRT DİOKSİTİN SULU ÇÖZELTİLERİYLE
ÜLEKSİTTEN BORİK ASİT VE SODYUM SÜLFİT
ÜRETİMİNİN İNCELENMESİ**

İbrahim Hakkı KARAKAŞ

Doktora Tezi

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Prof. Dr. M. Muhtar KOCAKERİM

2012

Her Hakkı Saklıdır

ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DOKTORA TEZİ

KÜKÜRT DİOKSİTİN SULU ÇÖZELTİLERİYLE ÜLEKSİTTEN
BORİK ASİT VE SODYUM SÜLFİT ÜRETİMİNİN İNCELENMESİ

İbrahim Hakkı KARAKAŞ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ERZURUM

2012

Her Hakkı Saklıdır



T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



TEZ ONAY FORMU

KÜKÜRT DİOKSİTİN SULU ÇÖZELTİLERİYLE ÜLEKSİTEN BORİK ASİT VE
SODYUM SÜLFİT ÜRETİMİNİN İNCELENMESİ

Prof. Dr. M. Muhtar KOCAKERİM danışmanlığında, İbrahim Hakkı KARAKAŞ tarafından hazırlanan bu çalışma **10/10/2012** tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Doktora tezi olarak **oybirliği/oy çokluğu (.../...)** ile kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. M. Muhtar KOCAKERİM

İmza

Üye : Prof. Dr. Mehmet ÇOPUR

İmza

Üye : Prof. Dr. Recep BONCUKÇUDĞLU

İmza

Üye : Prof. Dr. Sinan YAPICI

İmza

Üye : Prof. Dr. Osman Nuri ŞARA

İmza

Yukarıdaki sonucu onaylıyorum

Prof. Dr. İhsan EFEOĞLU
Enstitü Müdürü

Bu çalışma BAP projeleri kapsamında desteklenmiştir.
Proje No: BAP-2008/152

ÖZET

Doktora Tezi

KÜKÜRT DİOKSİTİN SULU ÇÖZELTİLERİYLE ÜLEKSİTTEN BORİK ASİT VE SODYUM SÜLFİT ÜRETİMİNİN İNCELENMESİ

İbrahim Hakkı KARAKAŞ

Atatürk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. M. Muhtar KOCAKERİM

Üleksit Türkiye’de bol miktarda bulunan bir bor mineralidir ve dünya çapında büyük bir endüstriyel ve ekonomik değere sahiptir. Bu çalışmanın amacı, Taguchi metodunu kullanarak, sulu çözeltilerde kükürt dioksit gazı ile üleksitten borik asit ve sodyum sülfid üretiminde en uygun çalışma şartlarının belirlenmesidir. Sodyum sülfid üretmek için iki farklı çözündürme prosesi uygulanmıştır. İlk proste sıcaklık, katı sıvı oranı, tane boyutu, karıştırma hızı ve zaman parametreler olarak belirlenmiş ve kükürt dioksit ile doyurulmuş sularda borik asit ve sodyum sülfid üretiminin optimum şartları belirlenmiştir. Bu parametreler için sıcaklık (90°C), katı/sıvı oranı (0.25 g/mL), tane boyutu (150 µm), karıştırma hızı (600 dev/dak) ve zaman (30 dak) optimum şartlar olarak belirlenmiştir. Bu şartlarda yapılan üretim çalışmalarında %99 saflıkta borik asit ve %85 saflıkta sodyum sülfid üretilmiştir.

İkinci proste pH, sıcaklık, katı sıvı oranı, tane boyutu, karıştırma hızı ve zaman parametreler olarak belirlenmiş Kükürt dioksit le pH kontrol edilerek borik asit ve sodyum sülfid üretimi denemeleri yapılmıştır. Bu parametreler için pH (4,5), sıcaklık (90°C), katı/sıvı oranı (0.25 g/mL), tane boyutu (150 µm), karıştırma hızı (600 dev/dak) ve zaman (30 dak) optimum şartlar olarak belirlenmiştir. Bu şartlarda yapılan üretim çalışmalarında %99 saflıkta borik asit ve %95 saflıkta sodyum sülfid üretilmiştir.

2012, 188 sayfa

Anahtar Kelimeler: Üleksit, borik asit, sodyum sülfid, optimizasyon, kükürt dioksit, taguchi

ABSTRACT

Ph.D. Thesis

INVESTIGATION OF PRODUCTION OF BORIC ACID AND SODIUM SULFITE FROM ULEXITE BY AQUEOUS SULFUR DIOXIDE SOLUTIONS

İbrahim Hakkı KARAKAŞ

Atatürk University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemical Engineering

Supervisor: Prof. Dr. M. Muhtar KOCAKERİM

Ulexite ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$), which is boron mineral, is abundant in Turkey, has a high industrial and economical value in worldwide. The aim of this study is to determine some optimum operating conditions for production of boric acid and sodium sulfite from ulexite by using sulfur dioxide gas in aqueous media by using Taguchi method. Two different dissolution processes were applied to produce boric acid and sodium sulfite. In the first process temperature, solid to liquid ratio, particle size and stirring speed were chosen as parameters and optimum requirements of boric acid and sodium sulfite production were determined in SO_2 saturated water. The optimum conditions for these parameters were determined as reaction temperature (90°C), solid to liquid ratio (0.25 g/mL), reaction time (30 min), stirring speed (600 rpm) and particle size ($150 \mu\text{m}$). In these conditions, boric acid and sodium sulfite are produced in purity of 99 and 85 percent.

In the second process, pH, temperature, solid to liquid ratio, particle size, stirring speed and time were chosen as parameters, and production of boric acid and sodium sulfite attempts have been made by keeping pH under control with dosage of SO_2 . Optimum conditions for these parameters were determined as reaction temperature (90°C), solid to liquid ratio (0.25 g/mL), reaction time (30 min), stirring speed (600 rpm) and particle size ($150 \mu\text{m}$), respectively. In these conditions, boric acid and sodium sulfite are produced in purity of 99 and 95 percent.

2012, 188 pages

Keywords: Ulexite, boric acid, sodium sulfite, optimization, sulphur dioxide, taguchi

TEŞEKKÜR

Doktora tezi olarak sunduğum bu alışmada büyük ilgi ve desteğini grdğm, alışmam boyunca karşılaştığım her problemin çözümünde bilgi birikimi ve tecrübesiyle beni yönlendiren, göstermiş olduğu yakınlıkla destek olan çok değerli danışman hocam Sayın Prof. Dr. M. Muhtar KOCAKERİM'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca doktora tezi çalışması olarak sunduğum çalışmamın her aşamasında, bana maddi manevi destek olan ve her türlü imkanı sağlayan, benden ilgi, yardım ve desteğini esirgemeyen ve değerli görüşleriyle çalışmamda çok büyük katkısı olan çok değerli hocam Sayın Prof. Dr. Mehmet ÇOPUR'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca, göstermiş oldukları anlayış, destek ve özveriden dolayı Bayburt Meslek Yüksekokulu'nun değerli müdürü Sayın Yrd. Doç. Dr. İhsan ÇUBUKÇU ve çok değerli mesai arkadaşlarım Sayın Öğr. Gör. Mahir Can KAÇAR ve Öğr. Gör. M. Barış TABAKIOğLU'na teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca çalışmam boyunca beni çalışmaya yönelten ve gerek deneysel çalışmalarımdaki yardımlarından ve gerekse okul dışındaki zamanlarda bütün çalışmam boyunca gösterdiği anlayış ve özveri için sevgili eşime ve hayatımın her aşamasında bana güvenen ve maddi manevi her türlü desteklerini sürekli arkamda hissettiğim aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İbrahim Hakkı KARAKAş

Ekim, 2012

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	iv
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR.....	vi
SİMGELER DİZİNİ.....	x
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xvii
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	6
2.1. Bor Rezervleri.....	9
2.2. Dünya Bor Rezervleri.....	10
2.3. Türkiye Bor Rezervleri.....	11
2.4. Borun Kullanım Alanları.....	12
2.5. Borik Asit.....	20
2.5.1. Borik asidin fiziksel özellikleri.....	22
2.5.2. Borik asidin kimyasal özellikleri.....	22
2.5.3. Borik asit üretim yöntemleri.....	23
2.5.3.a. Tinkalden borik asit üretimi.....	23
2.5.3.b. Kolemanitten borik asit üretimi.....	24
2.6. Kükürt Dioksit (SO ₂).....	25
2.7. Sodyum Sülfid ve Özellikleri.....	27
2.7.1. Sodyum sülfid kullanım alanları.....	27
2.7.2. Sodyum sülfid üretim yöntemi.....	30
2.8. Deney Tasarımı ve Taguchi Metodu.....	30
2.8.1. Taguchi methodu.....	35
MATERYAL ve YÖNTEM.....	40
3.1. Materyallerin Temini ve Deneyler İçin Hazırlanması.....	40
3.2. Deneysel Çalışmalar İçin Kullanılan Düzenekler.....	41
3.2.1. Çözündürme denemeleri için kullanılan düzenek.....	41
3.2.2. Sıcak filtrasyon için kullanılan düzenek.....	42

3.2.3.	Kristallendirme işlemi için kullanılan düzenek.....	43
3.3.	Optimizasyon Denemelerinin Tasarlanması ve Analizi.....	44
3.4.	Analiz Yöntemleri.....	45
3.4.1.	Bor tayini.....	45
3.4.2.	Kalsiyum tayini.....	46
3.4.3.	Magnezyum tayini.....	46
3.4.4.	Sülfat iyonu tayini.....	47
3.4.5.	Sülfat iyonu tayini	48
3.4.6.	Alev fotometresi ile kalsiyum ve sodyum analizi	49
4.	ARAŞTIRMA BULGULARI	50
4.1.	Kükürt Dioksit ile Doyurulmuş Sularda Üleksitten Borik Asit Üretiminin Optimum Şartlarının Belirlenmesi.....	50
4.1.1.	Çözündürmenin optimum şartlarının belirlenmesi.....	50
4.1.1.a.	Deneylerin yapılışı.....	50
4.1.1.b.	Deney tasarımı ve parametrelerin belirlenmesi.....	51
4.1.2.	B ₂ O ₃ çözündürülmesinin optimizasyonu.....	53
4.1.2.a.	B ₂ O ₃ çözünmesi için varyans analizi.....	57
4.1.3.	Na ₂ O çözündürülmesinin optimum şartlarının belirlenmesi.....	58
4.1.3.a.	Na ₂ O çözündürülmesi için varyans analizi.....	63
4.1.4.	Çözündürme parametrelerinin ve kristallendirme şartlarının ürün borik asitlerin saflıkları üzerindeki etkilerinin incelenmesi.....	63
4.1.4.a.	Ürün borik asitlerin saflıkları üzerindeki etkilerinin belirlenmesi için varyans (ANOVA) analizi.....	71
4.1.5.	Döngü denemeleri.....	71
4.1.5.a.	1.Döngü denemesi.....	72
4.1.5.b.	2.Döngü denemesi.....	83
4.2.	Kükürt Dioksit Gazı İle Üleksitten Borik Asit Üretiminin Optimum Şartlarının Belirlenmesi.....	96
4.2.1.	Çözündürmenin optimum şartlarının belirlenmesi.....	98
4.2.1.a.	Deneylerin yapılışı.....	98
4.2.1.b.	Deney tasarımı ve parametrelerin belirlenmesi.....	99

4.2.2.	Cevherin Na ₂ O içeriğinin çözeltiye alınmasının optimizasyonu.....	101
4.2.3.	B ₂ O ₃ çözüldürülmesinin optimizasyonu.....	107
4.2.3.a.	B ₂ O ₃ çözüldürülmesi için varyans analizi.....	112
4.2.4.	Na ₂ O çözüldürülmesinin optimizasyonu.....	113
4.2.4.a.	Na ₂ O çözüldürülmesi için varyans analizi.....	117
4.2.5.	Katı yıkama aşamasının optimum şartlarının belirlenmesi.....	118
4.2.5.a.	Deney tasarımı ve parametrelerin belirlenmesi.....	118
4.2.5.b.	Deneyin yapılışı.....	119
4.2.5.c.	Katı yıkamanın optimizasyonu.....	119
4.2.6.	Döngü denemeleri.....	122
4.2.6.a.	1.Döngü denemesi.....	123
4.2.6.b.	2.Döngü denemesi.....	132
5.	TARTIŞMA ve SONUÇ.....	146
5.1.	Üleksit ve SO ₂ Gazı Arasında Gerçekleşen Reaksiyonlar.....	146
5.2.	Kükürt Dioksit İle Doyurulmuş Sularda Üleksitten Borik Asit Üretimi.....	147
5.2.1.	Optimizasyon verilerinin değerlendirilmesi.....	147
5.2.2.	Optimum şartlar ve doğrulama deneyleri.....	154
5.2.3.	Döngü denemelerinin değerlendirilmesi.....	158
5.2.3.a.	1.Döngü denemesinin değerlendirilmesi.....	158
5.2.3.b.	2.Döngü denemesinin değerlendirilmesi.....	160
5.3.	Kükürt Dioksit Gazı İle Üleksitten Borik Asit Üretiminin Optimum Şartlarının Belirlenmesi.....	164
5.3.1.	Optimizasyon verilerinin değerlendirilmesi.....	165
5.3.2.	Optimum şartlar ve doğrulama deneyleri.....	170
5.3.3.	Döngü denemelerinin değerlendirilmesi.....	175
5.3.3.a.	1.Döngü denemesinin değerlendirilmesi.....	175
5.3.3.b.	2.Döngü denemesinin değerlendirilmesi.....	178
5.4.	Sonuç.....	183
	KAYNAKLAR.....	185
	ÖZGEÇMİŞ.....	189

SİMGELER DİZİNİ

$\Omega(\text{db})$	Çözünme yüzdesinin omega dönüşümü karşılığı
dF	Serbestlik derecesi
e_i	Deneysel hata
$F_{\alpha;1;SD}$	F tablosu değeri
X_{ij}	Bir parametrenin i seviyesindeki çözünme kesri
n	i seviyesindeki deney sayısı
i	Parametre seviyesi
j	i seviyesindeki deney numarası
M	Molarite
MS_e	Hata kareler ortalaması
N	Normalite
n_i	i. deney için tekrar sayısı
p	Deneysel olarak elde edilen yüzde değer
SD	Serbestlik derecesi
S_e	Tahmin hatası için güven aralığı
SN	Performans istatistiği
SS_i	Kareler toplamı
X_i	i. deneyde kullanılan parametre seviyelerinin toplam etkinlik boyutu
y	Performans değeri
Y_i	i. deneyin tahmin edilen performans değeri
Y_m	Marjinal ortalama

Kısaltmalar

dev/dak	Devir/dakika
KH	Karıştırma hızı
KS	Katı/sıvı oranı
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
AAS	Atomik Absorbsiyon Spektrofotometresi
TB	Tane boyutu

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1.	Türkiye’de bor cevherlerinin bulunduğu alanlar.....	15
Şekil 2.2.	Borik asitin sudaki çözünürlüğü (Linke and Seidell 1965).....	21
Şekil 2.3.	Borik asit üretim şeması.....	25
Şekil 3.1.	Denemelerde kullanılan üleksit mineralinin X-Ray Difraktogramı...	41
Şekil 3.2.	Çözündürme denemeleri için kullanılan deney düzeneği.....	42
Şekil 3.3.	Sıcak süzme işlemi için kullanılan düzenek.....	42
Şekil 3.4.	Kristallendirme işlemleri için kullanılan deney düzeneği.....	43
Şekil 3.5.	Ürün borik asitlerin süzülmesi için kullanılan düzenek.....	43
Şekil 4.1.	Optimizasyon denemelerinde uygulanan deneysel prosedürün şematik gösterimi.....	51
Şekil 4.2.	Reaksiyon sıcaklığının B_2O_3 ’ün çözünürlüğü üzerine etkisi.....	55
Şekil 4.3.	Katı/sıvı oranının B_2O_3 ’ün çözünürlüğü üzerine etkisi.....	55
Şekil 4.4.	Reaksiyon süresinin B_2O_3 ’ün çözünürlüğü üzerine etkisi.....	56
Şekil 4.5.	Karıştırma hızının B_2O_3 ’ün çözünürlüğü üzerine etkisi.....	56
Şekil 4.6.	Tane boyutunun B_2O_3 ’ün çözünürlüğü üzerine etkisi.....	57
Şekil 4.7.	Reaksiyon sıcaklığının Na_2O ’in çözünürlüğü üzerine etkisi.....	60
Şekil 4.8.	Katı/Sıvı oranının Na_2O ’in çözünürlüğü üzerine etkisi.....	61
Şekil 4.9.	Reaksiyon süresinin Na_2O ’in çözünürlüğü üzerine etkisi.....	61
Şekil 4.10.	Karıştırma hızının Na_2O ’in çözünürlüğü üzerine etkisi.....	62
Şekil 4.11.	Tane boyutunun Na_2O ’in çözünürlüğü üzerine etkisi.....	62
Şekil 4.12.	Kristallendirme pH’ının ürün borik asitlerin saflığı üzerine etkisi....	67
Şekil 4.13.	Çözündürme sıcaklığının ürün borik asitlerin saflığı üzerine etkisi...	67
Şekil 4.14.	Çözündürme katı/sıvı oranının ürün borik asitlerin saflığı üzerine etkisi.....	68
Şekil 4.15.	Çözündürme zamanının ürün borik asitlerin saflığı üzerine etkisi.....	68
Şekil 4.16.	Çözündürme karıştırma hızının ürün borik asitlerin saflığı üzerine etkisi.	69
Şekil 4.17.	Çözündürme tane boyutunun ürün borik asitlerin saflığı üzerine etkisi.....	69

Şekil 4.18.	Kristallendirme sıcaklığının ürün borik asitlerin saflığı üzerine etkisi.....	70
Şekil 4.19.	Kristallendirme karıştırma hızının ürün borik asitlerin saflığı üzerine etkisi.....	70
Şekil 4.20.	Döngü denemesi için uygulanan deneysel prosedürün şematik gösterimi.....	73
Şekil 4.21.	Döngü sayısı ile katı atıkta kalan Na_2O , CaO ve B_2O_3 'ün değişimi..	74
Şekil 4.22.	Döngü sayısı ile B_2O_3 , Na_2O ve MgO 'ün çözünme değerlerinin değişimi.....	75
Şekil 4.23.	Ana çözeltilerde B_2O_3 , Na_2O , MgO ve CaO konsantrasyonlarının döngü sayısı ile değişimleri.....	76
Şekil 4.24.	Ana çözeltilerde SO_3^{-2} ve SO_4^{-2} konsantrasyonlarının döngü sayısı ile değişimi.....	77
Şekil 4.25.	pH değerlerine göre çeşitli borat türlerinin stokiometrik oranları (Ingri 1963)	78
Şekil 4.26.	Ürün borik asitlerin Na_2O , MgO ve CaO safsızlıklarının döngü sayısı ile değişimi.....	79
Şekil 4.27.	Ürün borik asitlerin SO_4^{-2} ve SO_3^{-2} safsızlıklarının döngü sayısı ile değişimi.....	80
Şekil 4.28.	Zayıf çözeltilerde B_2O_3 , Na_2O , MgO ve CaO konsantrasyonlarının döngü sayısı ile değişimleri.....	81
Şekil 4.29.	Zayıf çözeltilerde SO_3^{-2} ve SO_4^{-2} konsantrasyonlarının döngü sayısı ile değişimi.....	82
Şekil 4.30.	Uygulanan deneysel prosedürün şematik gösterimi.....	84
Şekil 4.31.	Döngü sayısı ile katı maddede Na_2O , CaO , MgO ve B_2O_3 miktarlarının değişimi.....	85
Şekil 4.32.	Döngü sayısı ile çözeltilere geçen Na_2O , CaO , MgO ve B_2O_3 miktarlarının değişimi.....	86
Şekil 4.33.	Döngü sayısı ile ana çözeltideki Na_2O , CaO , MgO ve B_2O_3 konsantrasyonlarının döngü sayısı ile değişimi.....	87
Şekil 4.34.	Döngü sayısı ile ana çözeltideki SO_3^{-2} ve SO_4^{-2}	

	konsantrasyonlarının döngü sayısı ile değişimi.....	87
şekil 4.35.	Ürün borik asitlerin içerdikleri Na ₂ O, CaO ve MgO safsızlıklarının döngü sayısı ile değişimi.....	88
şekil 4.36.	Ürün borik asitlerin içerdikleri SO ₃ ⁻² ve SO ₄ ⁻² safsızlıklarının döngü sayısı ile değişimi.....	89
şekil 4.37.	Rafine borik asit ürünlerin içerdikleri Na ₂ O, CaO ve MgO safsızlıklarının döngü sayısı ile değişimi.....	90
şekil 4.38.	Rafine borik asit ürünlerin içerdikleri SO ₃ ⁻² ve SO ₄ ⁻² safsızlıklarının döngü sayısı ile değişimi.....	90
şekil 4.39.	Zayıf çözeltinin içerdęi Na ₂ O, CaO, MgO ve B ₂ O ₃ 'ün konsantrasyonlarının döngü sayısı ile değişimi.....	91
şekil 4.40.	Zayıf çözeltinin içerdęi SO ₃ ⁻² ve SO ₄ ⁻² konsantrasyonlarının döngü sayısı ile değişimi.....	92
şekil 4.41.	2. Döngü denemesinde NaOH ilavesi olmadan elde edilen örneklerin yüzde bileşimlerinin döngü sayısı ile değişimi.....	93
şekil 4.42.	2. Döngü denemesinde NaOH ilavesi ile elde edilen örneklerin yüzde bileşimlerinin döngü sayısı ile değişimi.....	94
şekil 4.43.	2. Döngü denemesinde NaOH ilavesi olmadan elde edilen örneklerin metanol ile yıkandıktan sonra yüzde bileşimlerinin döngü sayısı ile değişimi.....	95
şekil 4.44.	2. Döngü denemesinde NaOH ilavesi ile elde edilen örneklerin metanol ile yıkandıktan sonra yüzde bileşimlerinin döngü sayısı ile değişimi.....	96
şekil 4.45.	Deneysel prosedürün şematik gösterimi.....	99
şekil 4.46.	pH değerinin Na ₂ O'in çözünürlüğü üzerine etkisi.....	103
şekil 4.47.	Katı/sıvı oranının Na ₂ O'in çözünürlüğü üzerine etkisi.....	104
şekil 4.48.	Tane boyutunun Na ₂ O'in çözünürlüğü üzerine etkisi.....	104
şekil 4.49.	Reaksiyon sıcaklığının Na ₂ O'in çözünürlüğü üzerine etkisi.....	105
şekil 4.50.	Karıştırma hızının Na ₂ O'in çözünürlüğü üzerine etkisi.....	105
şekil 4.51.	Reaksiyon zamanının Na ₂ O in çözünürlüğü üzerine etkisi.....	106
şekil 4.52.	pH değerinin B ₂ O ₃ 'ün çözünürlüğü üzerine etkisi.....	109

Şekil 4.53.	Katı/Sıvı oranının B_2O_3 'ün çözünürlüğü üzerine etkisi.....	110
Şekil 4.54.	Tane boyutunun B_2O_3 'ün çözünürlüğü üzerine etkisi.....	110
Şekil 4.55.	Reaksiyon sıcaklığının B_2O_3 'ün çözünürlüğü üzerine etkisi.....	111
Şekil 4.56.	Karıştırma hızının B_2O_3 'ün çözünürlüğü üzerine etkisi.....	111
Şekil 4.57.	Reaksiyon zamanının B_2O_3 'ün çözünürlüğü üzerine etkisi.....	112
Şekil 4.58.	pH değerinin Na_2O 'in çözünürlüğü üzerine etkisi.....	114
Şekil 4.59.	Katı/Sıvı oranının Na_2O 'in çözünürlüğü üzerine etkisi.....	115
Şekil 4.60.	Tane boyutunun Na_2O 'in çözünürlüğü üzerine etkisi.....	115
Şekil 4.61.	Karıştırma hızının Na_2O 'in çözünürlüğü üzerine etkisi.....	116
Şekil 4.62.	Reaksiyon sıcaklığının Na_2O 'in çözünürlüğü üzerine etkisi.....	116
Şekil 4.63.	Reaksiyon zamanının Na_2O 'in çözünürlüğü üzerine etkisi.....	117
Şekil 4.64.	Katı/Sıvı oranının B_2O_3 'ün çözeltiliye alınması üzerine etkisi.....	121
Şekil 4.65.	Sıcaklığın B_2O_3 'ün çözeltiliye alınması üzerine etkisi.....	121
Şekil 4.66.	Karıştırma hızının B_2O_3 'ün çözeltiliye alınması üzerine etkisi.....	121
Şekil 4.67.	Zamanın B_2O_3 'ün çözeltiliye alınması üzerine etkisi.....	122
Şekil 4.68.	Döngü denemesinin şematik gösterimi.....	124
Şekil 4.69.	Döngü denemesinde katı atıkta kalan Na_2O , CaO , MgO ve B_2O_3 miktarlarının değişimi.....	125
Şekil 4.70.	Döngü sayısı ile çözeltiliye geçen Na_2O , MgO ve B_2O_3 miktarlarının değişimi.....	126
Şekil 4.71.	Ana çözeltilerdeki Na_2O , CaO , MgO ve B_2O_3 konsantrasyonlarının döngü sayısı ile değişimi.....	127
Şekil 4.72.	Ana çözeltilerdeki SO_3^{-2} ve SO_4^{-2} miktarlarının döngü sayısı ile değişimi.....	127
Şekil 4.73.	Ürün borik asitlerin içerdikleri Na_2O , CaO ve MgO safsızlıklarının döngü sayısı ile değişimi.....	128
Şekil 4.74.	Ürün borik asitlerin içerdikleri SO_3^{-2} ve SO_4^{-2} safsızlıklarının döngü sayısı ile değişimi.....	129
Şekil 4.75.	Zayıf çözeltilerde Na_2O , CaO , MgO ve B_2O_3 'ün konsantrasyonlarının döngü sayısı ile değişimi.....	130
Şekil 4.76.	Zayıf çözeltilerde SO_4^{-2} ve SO_3^{-2} konsantrasyonlarının döngü	

	sayısıyla değişimi.....	130
şekil 4.77.	Uygulanan deneysel prosedürün şematik gösterimi.....	134
şekil 4.78.	Çözünmeden kalan katı atıkta Na ₂ O, CaO, MgO ve B ₂ O ₃ miktarının döngü sayısıyla değişimi.....	135
şekil 4.79.	Döngü denemesi boyunca ana çözeltilerdeki B ₂ O ₃ , Na ₂ O CaO ve MgO konsantrasyonlarındaki değişim.....	136
şekil 4.80.	Ana çözeltilerdeki B ₂ O ₃ , Na ₂ O, CaO ve MgO konsantrasyonlarının döngü sayısının değişimi.....	136
şekil 4.81.	Ana çözeltilerde SO ₃ ⁻² ve SO ₄ ⁻² konsantrasyonlarının döngü sayısıyla değişimi.....	137
şekil 4.82.	Ürün borik asitlerin içerdiki CaO, MgO, Na ₂ O safsızlıklarının döngü sayısıyla değişimi.....	138
şekil 4.83.	Ürün borik asitlerin içerdikleri SO ₃ ⁻² ve SO ₄ ⁻² safsızlıklarının döngü sayısıyla değişimi.....	139
şekil 4.84.	Zayıf çözeltilerde Na ₂ O, CaO, B ₂ O ₃ ve MgO konsantrasyonlarının değişimi.....	140
şekil 4.85.	Zayıf çözeltilerde döngü sayısıyla SO ₃ ⁻² ve SO ₄ ⁻² konsantrasyonlarının değişimi.....	140
şekil 4.86.	2. Döngü denemesinde direkt buharlaştırma ile elde edilen örneklerin yüzde bileşimlerinin döngü sayısıyla değişimi.....	141
şekil 4.87.	2. Ürün borik asit ürünlerinin içerdikleri Na ₂ O, MgO ve CaO safsızlıklarının döngü sayısıyla değişimi	142
şekil 4.88.	2. Ürün borik asit ürünlerinin içerdikleri SO ₃ ⁻² ve SO ₄ ⁻² safsızlıklarının döngü sayısıyla değişimi.....	142
şekil 4.89	NaOH ilavesi ile elde edilen örneklerin kütlece yüzde bileşimleri....	143
şekil 4.90.	Yıkama işleminde elde edilen katıları kütlece yüzde bileşimleri.....	144
şekil 4.91.	2. yıkama işleminde elde edilen katıları kütlece yüzde bileşimleri.....	145
şekil 5.1.	B ₂ O ₃ çözündürülmesi için parametrelerin performans istatistiği üzerine etkisi.....	148

Şekil 5.2.	Na ₂ O çözündürülmesi için parametrelerin performans istatistiği üzerine etkisi.....	150
Şekil 5.3.	Yıkama işlemi sonrasında, B ₂ O ₃ çözünmesi için parametrelerin performans karakteristiği üzerindeki etkileri.....	152
Şekil 5.4.	Yıkama işlemi sonrasında Na ₂ O çözünmesi için parametrelerin performans karakteristiği üzerindeki etkileri.....	154
Şekil 5.5.	Optimum şartlarda elde edilen katının X-Ray difraktogramı.....	157
Şekil 5.6.	Optimum şartlarda elde edilen katının 800 °C'de 5 saat süre ile kalsine edildikten sonraki X-Ray difraktogramı.....	158
Şekil 5.7.	Su-metanol çözeltisinde sodyum sülfatın çözünürlüğü (Okorafor 1999).	160
Şekil 5.8.	NaOH ilavesi olmadan elde edilen örneğe ait X-Ray difraktogramı	163
Şekil 5.9.	NaOH ilavesi ile elde edilen örneğe ait X-Ray difraktogramı	163
Şekil 5.10.	Cevherin Na ₂ O içeriğinin ilk aşamada çözeltiye alınmasında parametrelerin performans karakteristiği üzerindeki etkileri.....	166
Şekil 5.11.	Na ₂ O çözünmesi için parametrelerin performans karakteristiği üzerindeki etkileri.....	167
Şekil 5.12.	B ₂ O ₃ çözünmesi için parametrelerin performans karakteristiği üzerindeki etkileri.....	168
Şekil 5.13.	Yıkama işlemi sonrasında B ₂ O ₃ çözünmesi için parametrelerin performans karakteristiği üzerindeki etkileri.....	170
Şekil 5.14.	Optimum şartlarda yapılan denemeden elde edilen katı kısmın X-Ray difraktogramı	173
Şekil 5.15.	Optimum şartlarda yapılan denemeden elde edilen katı kısmın kalsine edildikten sonraki X-Ray difraktogramı.....	173
Şekil 5.16.	Parametrelerin performans istatistiği üzerindeki etkileri.....	175
Şekil 5.17.	NaOH ilave edilmeden elde edilen örneğe ait X-Ray difraktogramı..	181
Şekil 5.18.	NaOH ilavesi ile elde edilen örneğe ait X-Ray difraktogramı.....	181
Şekil 5.19.	NaOH ilave edilmiş ve metanol ile 2 defa yıkanmış örneğe ait X-Ray difraktogramı.....	182

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1.	Ticari ve endüstriyel önem taşıyan bor mineralleri.....	8
Çizelge 2.2.	Bor rezervlerinin ülkelere göre dağılımı.....	10
Çizelge 2.3.	Türkiye bor rezervlerinin maden sahalarına göre dağılımı.....	11
Çizelge 2.4.	Mineral bazında rezerv miktarları (2010)	11
Çizelge 2.5.	Borun kullanım alanları ve yerleri.....	13
Çizelge 2.6.	Kükürt dioksit gazının özellikleri.....	25
Çizelge 3.1.	Denemelerde kullanılan uleksit cevherinin kütlece yüzde bileşimi.....	40
Çizelge 4.1.	Denemelerde kullanılan L 18 ortogonal deney planı.....	52
Çizelge 4.2.	Denemelerde kullanılan parametreler ve seviyeleri.....	52
Çizelge 4.3.	Optimizasyon denemelerinden elde edilen B ₂ O ₃ için çözünme kesirleri.....	53
Çizelge 4.4.	B ₂ O ₃ çözünürlüğü için marjinal ortalama değerleri.....	54
Çizelge 4.5.	Optimizasyon deneylerinde B ₂ O ₃ için ANOVA tablosu.....	58
Çizelge 4.6.	Denemelerde uygulanan deney planı ve deneylerden elde edilen sodyum için çözünme kesirleri.....	59
Çizelge 4.7.	Na ₂ O çözünürlüğü için marjinal ortalama değerler.....	60
Çizelge 4.8.	Optimizasyon deneylerinde Na ₂ O için ANOVA tablosu.....	63
Çizelge 4.9.	Optimizasyon denemelerinde kullanılan parametreler ve seviyeleri.....	64
Çizelge 4.10.	Denemelerde kullanılan deney planı ve elde edilen ürün borik asitlerin saflık değerleri.....	65
Çizelge 4.11.	Ürün saflıkları için marjinal ortalama değerleri.....	66
Çizelge 4.12.	Optimizasyon deneylerinde B ₂ O ₃ için varyans analizi (ANOVA) tablosu.....	71
Çizelge.4.13.	Döngü denemesi sonucunda elde edilen sodyum sülfid ürününün ağırlıkça % bileşimi.....	82
Çizelge 4.14.	Döngü denemesi sonucunda elde edilen sodyum sülfid ürününün metanol ile yıkandıktan sonraki ağırlıkça % bileşimi.	83

Çizelge 4.15.	Denemelerde kullanılan 6 parametre ve 3 seviyeli L 18 ortogonal deney planı.....	100
Çizelge 4.16.	Denemelerde kullanılan parametreler ve seviyeleri.....	101
Çizelge 4.17.	Deneylerden elde edilen Na ₂ O için çözünme değerleri.....	102
Çizelge 4.18.	Na ₂ O çözünürlüğü için marjinal ortalama değerler.....	103
Çizelge 4.19.	Na ₂ O çözünmesi için ANOVA analizi sonuçları.....	106
Çizelge 4.20.	Optimizasyon denemelerinden elde edilen, B ₂ O ₃ için çözünme değerleri.....	108
Çizelge 4.21.	B ₂ O ₃ çözünürlüğü için marjinal ortalama değerleri.....	109
Çizelge 4.22.	B ₂ O ₃ çözünmesi için ANOVA tablosu.....	112
Çizelge 4.23.	Deneylerden elde edilen Na ₂ O için çözünme değerleri.....	113
Çizelge 4.24.	Na ₂ O çözünürlüğü için marjinal ortalama değerler.....	114
Çizelge 4.25.	Na ₂ O çözünmesi için ANOVA tablosu.....	117
Çizelge 4.26.	Denemelerde kullanılan 3 parametre ve 3seviyeli L9 ortogonal deney planı.....	118
Çizelge 4.27.	Denemelerde kullanılan parametreler ve seviyeleri.....	119
Çizelge 4.28.	Optimizasyon denemelerinden elde edilen, B ₂ O ₃ için çözünme değerleri.....	119
Çizelge 4.29.	Parametrelerin seviyeleri için hesaplanan marjinal ortalama (Ym) değerleri.....	120
Çizelge 4.30.	Direkt olarak buharlaştırma ile üretilen Na ₂ SO ₃ ürününün bileşimi.....	131
Çizelge 4.31.	Direkt olarak buharlaştırma ile üretilen Na ₂ SO ₃ ürününün metanol ile yıkandıktan sonraki bileşimi.....	131
Çizelge 4.32.	NaOH ile üretilen Na ₂ SO ₃ ürününün bileşimi.....	132
Çizelge 4.33.	NaOH ile üretilen ve metanol ile yıkanmış Na ₂ SO ₃ ürününün bileşimi.....	132
Çizelge 5.1.	B ₂ O ₃ çözünürlüğü için ortalama performans istatistiği değerleri	148
Çizelge 5.2.	Na ₂ O çözünürlüğü için ortalama performans istatistiği değerleri	149
Çizelge 5.3.	B ₂ O ₃ için yıkamadan önce ve sonra elde edilen çözünme kesri değerlerinin karşılaştırması.....	151

Çizelge 5.4.	Yıkama işlemi sonrasında B_2O_3 çözünmesi için parametrelerin ortalama performans karakteristiği değerleri.....	151
Çizelge 5.5.	Na_2O için yıkamadan önce ve sonra elde edilen çözünme kesri değerlerinin karşılaştırılması.....	153
Çizelge 5.6.	Yıkama işlemi sonrasında Na_2O çözünmesi için parametrelerin ortalama performans karakteristiği değerleri.....	153
Çizelge 5.7.	Çözündürme denemeleri sonucunda B_2O_3 ve Na_2O çözündürülmesi için elde edilen optimum şartların karşılaştırılması.....	155
Çizelge 5.8.	Optimum şartlarda yapılan denemenin sonuçları.....	156
Çizelge 5.9.	Optimum şartlarda elde edilen borik asit ürünlerinin yıkamadan önce ve yıkandıktan sonraki safsızlık içerikleri	156
Çizelge 5.10.	2. Döngü denemesinde NaOH ilavesi olmadan elde edilen örneklerin yüzde bileşimlerinin döngü sayısı ile değişimi.....	161
Çizelge 5.11.	2. Döngü denemesinde NaOH ilavesi ile elde edilen örneklerin yüzde bileşimlerinin döngü sayısı ile değişimi.....	161
Çizelge 5.12.	2. Döngü denemesinde, NaOH ilavesi olmadan elde edilen örneklerin metanol ile yıkandıktan sonra yüzde bileşimlerinin döngü sayısı ile değişimi.....	162
Çizelge 5.13.	Döngü denemesinde NaOH ilavesi ile elde edilen örneklerin metanol ile yıkandıktan sonra yüzde bileşimlerinin döngü sayısı ile değişimi.....	162
Çizelge 5.14.	Cevherin Na_2O içeriğinin ilk aşamada çözeltiye alınması için ortalama performans istatistiği değerleri.....	165
Çizelge 5.15.	Na_2O çözünürlüğü için ortalama performans istatistiği değerleri	167
Çizelge 5.16.	B_2O_3 çözünürlüğü için ortalama performans istatistiği değerleri	168
Çizelge 5.17.	B_2O_3 için yıkamadan önce ve sonra elde edilen çözünme kesri değerlerinin karşılaştırılması.....	169
Çizelge 5.18.	B_2O_3 için yıkamadan önce ve sonra elde edilen ortalama performans istatistiği değerleri.....	170
Çizelge 5.19.	Çözündürme denemeleri sonucunda B_2O_3 ve Na_2O	

	çözündürülmesi için elde edilen optimum şartların karşılaştırılması.....	171
Çizelge 5.20.	Optimum şartlarda yapılan denemenin sonuçları.....	171
Çizelge 5.21.	Doğrulama deneylerinden elde edilen ürünlerin içerdiği safsızlıklar	172
Çizelge 5.22.	B ₂ O ₃ 'ün çözeltiye alınmasında her bir parametrenin her bir seviyesi için hesaplanan ortalama performans istatistiği değerleri.....	174
Çizelge 5.23.	2. Döngü denemesinde direkt buharlaştırma ile elde edilen örneklerin yüzde bileşimlerinin döngü sayısı ile değişimi.....	179
Çizelge 5.24.	NaOH ilavesi ile elde edilen örneklerin kütlece yüzde bileşimleri.....	179
Çizelge 5.25.	Yıkama işlemi sonrasında elde edilen katıların kütlece yüzde bileşimleri.....	179
Çizelge 5.26.	2. yıkama işlemi sonrasında elde edilen katıların kütlece yüzde bileşimleri.....	180

1. GİRİŞ

Türkiye dünyanın en büyük bor rezervlerine sahip ülkesidir. Dünya bor rezervlerinin yaklaşık %72'si ülkemizde bulunmaktadır. Bor elementi doğada yaklaşık 230 farklı mineralin yapısında ve doğal göllerde bulunabilmektedir. Türkiye'de en sık rastlanan ve ticari değeri bulunan bor mineralleri kolemanit, tinkal ve uleksittir. Bu cevherler tüvenan olarak çıkarılır ve daha sonra konsantrasyon tesislerinde bir konsantrasyon işlemine tabi tutularak bor açısından zenginleştirilir. Konsantre cevherler kendi başlarına bir sanayi hammaddesi olarak kullanılabilirler gibi diğer bor türevlerinin üretiminde bir ara ürün olarak kullanılmaktadırlar. Ülkemizde, bu konsantre cevherlerden Kolemanit borik asit üretiminde ve Tinkal ise Boraks ve diğer sodyum boratların üretiminde kullanılmaktadır. Endüstride kullanılan diğer bir çok bor bileşiği bu ürünlerden üretilmektedir. Uleksit minerali ise ülkemizde değerlendirilememekte ve konsantre hale getirildikten sonra tamamı ihraç edilmektedir.

Modern bor endüstrisi, 13. yy'da borun Marco Polo tarafından Tibet'ten Avrupa'ya getirilmesiyle başlamıştır. 1771 yılında, İtalya'nın Tuscani bölgesindeki sıcak su kaynaklarında Sassolit bulunduğu anlaşılmıştır. 1830 yılında İtalya'da borik asit üretimi başlamıştır. Aynı zaman diliminde 1852'de Şili'de endüstriyel anlamda ilk boraks madenciliği başlamıştır.

Türkiye'deki bor madenlerinin Doğu Roma İmparatorluğu devrinden beri bilinmekte ve kullanılmakta olduğu tahmin edilmektedir. İlk bor minerali yataklarına Balıkesir İli-Susurluk ilçesinin Sultan çayırı bölgesinde rastlanmıştır. Türkiye'de bor madenciliği ilk olarak 1865 yılında bir Fransız şirketi tarafından başlatılmıştır.

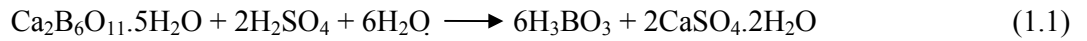
Uzun yıllar yabancı şirketler tarafından işletilen bor madenlerimiz, 1968 yılında yabancı şirketlerin imtiyazlarının devlete devredilmesi ile Etibank ve bir kısım küçük ölçekli yerli şirket tarafından işletilmeye başlanmıştır. 1978 yılında bor madenlerinin devletçe

işletilmesi kararından itibaren de madencilik, yatırım, üretim ve pazarlama konusundaki tüm aktiviteler Etibank (bugünkü Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü) tarafından yerine getirilmektedir (Eti Maden).

Bor, üstün özellikleri nedeniyle dünyada en çok kullanılan elementlerden birisidir. Bor mineralleri ve ürünlerinin çok geniş bir kullanım alanı bulunmakta ve bu alanlar giderek artmaktadır. Çok geniş ve çeşitli alanlarda ticari olarak kullanılan bor mineralleri ve ürünlerinin kullanım alanları giderek artmaktadır. Üretilen bor minerallerinin %10'a yakın bir bölümü doğrudan mineral olarak tüketilirken geriye kalan kısmı bor ürünleri elde etmek için kullanılır. Bor mineralleri ve ürünleri; cam, seramik, temizleme ve beyazlatma, yanmayı önleyici madde, tarım, nükleer uygulamalar, tekstil ve metalurji gibi pek çok sanayi kolunda kullanılmaktadır (Korucu 2010).

Ortoborik asit, borasik asit olarak da isimlendirilen borik asit (H_3BO_3 , $B(OH)_3$) kristal yapılı, kokusuz, beyaz bir maddedir. Sanayide doğrudan hammadde olarak kullanılabilirdiği gibi birçok bor bileşiğinin üretiminde ara ürün olarak da kullanılabilir.

Türkiye’de Borik asit üretimi Eti Maden İşletmeleri tarafından, firmanın Bandırma ve Emet’te bulunan tesislerinde yapılmaktadır. Borik asit üretimi için kullanılan ana hammadde ülkemizde bol miktarlarda bulunan kolemanit mineralidir. Bu tesislerde kolemanit minerali kırma ve öğütme işlemlerinden sonra derişik sülfürik asit çözeltileri ile muamele edilmektedir. Bu proseste kolemanit ve sülfürik asit arasında gerçekleşen reaksiyon aşağıdaki gibidir.



Proseste ana ürün olarak borik asit ve yan ürün olarak ise kalsiyum sülfat elde edilmektedir. Borik asit soğukta az çözünürken çözünürlüğünün sıcaklıkla önemli oranda arttığı bilinmektedir. Bu nedenle işlem sırasında heterojen çözelti, sıcaklığı

yaklaşık 80-95°C'lere ulaşınca kadar ısıtılmaktadır. Kolemanitin sıcak sülfürik asit çözeltileriyle reaksiyonu sonucunda oluşan borik asit çözeltide kalırken, çözünürlüğü daha düşük olan jips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) çözeltide doygunluk değerine ulaşarak kristallenmektedir. Reaksiyon sonunda oluşan jips kristalleri filtrelenerek çözeltiden ayrılır. Geride kalan sıcak ve berrak çözelti, sıcaklığı 30-40°C'lere düşürülünceye kadar soğutularak borik asit kristallendirilmektedir.

Bu prosesin bazı önemli sakıncaları bulunmaktadır. Bunlardan bazıları şöyle özetlenebilir:

- Üretim sonucu yan ürün olarak elde edilen kalsiyum sülfat tam olarak çözeltiden ayrılammakta ve ürün borik asit ile çökerek ürünlerde safsızlık oluşturmaktadır.
- Kalsiyum Sülfat fazla kullanım alanı bulunmadığı için satılamamakta veya kullanılamamaktadır. Bu nedenle önemli miktarlarda bir atık oluşturmakta ve çevresel problemlere sebep olmaktadır.
- Sülfürik asit, oldukça kuvvetli bir asittir. Bu nedenle kolemanit ile beraber cevherde bulunan kil minerallerinin de çözünmesini sağlayarak, Na_2SO_4 , K_2SO_4 ve MgSO_4 gibi istenmeyen ve çöktürülemeyen çeşitli safsızlıkların çözelti ortamına geçmesine sebep olmaktadır. Bu maddeler kristallendirme aşamasında ürünle beraber çökerek ürünlerde safsızlık oluşturmaktadır.
- Proseste kil içinde bulunan silisyum sülfürik asit ile reaksiyona girmekte ve bir silis jeli oluşturmaktadır. Bu jel filtrasyon hızını düşürmekte ve çözelti kayıplarına yol açmaktadır.

Bunlar ve bunlara benzer problemler üretilen ürünlerin saflığını düşürmekte bu ise ürünlerin uluslar arası piyasalarda rekabet gücünün azalmasına sebep olmaktadır. Bu problemlerin bazıları yıkama ile giderilebilir olsa da kullanılan su miktarını ve dolayısıyla çözelti kayıplarını arttırdığı için proses veriminin düşmesine sebep olmaktadır.

Dünyanın en büyük bor mineralleri rezervine sahip olan Türkiye; bor cevherlerinin çevre kirliliği yaratmayacak şekilde değerlendirilmesiyle ilgili çalışmalarını desteklemek, canlı sağlığını korumaya yönelik araştırma ve uygulamalara önderlik etmek sorumluluğuna sahiptir (Sertkaya 2007a).

Türkiye'nin en önemli yeraltı zenginliklerinden birini oluşturan bor cevherlerinin değerlendirilmesi, bu cevherlerden yeni ürünler elde edilmesi, mevcut ürünler için alternatif, ekonomik ve daha çevreci teknolojiler geliştirilmesi büyük önem arz etmektedir.

Bor cevherleri ve bor bileşikleri çok geniş uygulama alanları ile özellikle endüstrileşmiş ülkelerde stratejik konumda olan maddelerdir. Gelişmekte olan ülkemiz için de gerek günümüzde gerekse gelecekte önemini koruyacağı kuşkusuzdur. Bu bakımdan Türkiye'de bor cevherlerinden bor bileşiklerinin üretilmesi, bu bileşiklerin çeşit veya kalite olarak geliştirilmesi hem Türkiye'nin ihtiyacının hem de diğer ülkelerin ihtiyaçlarının karşılanması ve bu pazarda ülkemizin hak ettiği yeri alması bakımından önemlidir. Bu nedenle ülkemizde bor konusunda yapılacak olan çalışmaların desteklenmesi gerekmektedir.

Bu çalışma kapsamında ülkemizde bol miktarda bulunan fakat ülkemizde işlenemediği için yurt dışına satılan uleksit minerali kullanılarak borik asit üretimi incelenmiştir. Ayrıca uleksitin yapısında bulunan sodyum ise Sodyum sülfür (Na_2SO_3) şeklinde yan ürün olarak elde edilmiştir. Sodyum sülfür oldukça önemli bir sanayi hammaddesidir ve ülkemizde üretimi olmadığı için yurtdışından ithal edilmektedir.

Ayrıca önerilen proste kükürt dioksit (SO_2) gazı reaktif olarak kullanılmıştır. Kükürt dioksit gazı oldukça zehirli kötü kokulu ve korozif bir gazdır. Başta asit yağmurları olmak üzere birçok çevre felaketinin başlıca sebebidir. İnsan ve diğer canlılar üzerindeki olumsuz etkileri de bilinmektedir. Bu nedenle SO_2 gazı değerlendirilmeli veya giderilmelidir.

Çevre kirlenmesinde en önemli sektörlerden biri olan kimya endüstrisinde, çevre kirlenmesini önlemede alternatiflerden biri, belki de en önemlisi çevre dostu teknolojiler geliştirmektir. Bu çalışmada borik asit elde etmek için sülfürik asit yerine kükürt dioksit gazı kullanılmıştır. Kükürt dioksit sülfürik asit üretiminde bir ara üründür. Bu nedenle proseste, kükürt dioksit gazını kullanmak, üretilen ürünlerin maliyetlerini düşürmekle beraber atık bir gaz değerlendirildiği için çevresel bir katkı da sağlayacaktır. Ayrıca önerilen proses ile oldukça yüksek saflıkta borik asit üretilebilecektir. Dolayısıyla borik asit ürünlerinde herhangi bir yıkama işlemi yapılmayacak veya çok az su kullanılarak yapılacaktır. Bu ise çözelti kayıplarını azalttığı için proses verimini arttırmaktadır.

2. KURAMSAL TEMELLER

Bor birçok toprak ve bitkide eser miktarda geniş şekilde dağılmış ise de yoğun bir şekilde sadece bir kaç coğrafi bölgede bulunur. Bor mineralleri bileşimlerinde bulunan magnezyum, sodyum ve kalsiyum gibi metallerin oranlarına, içerdikleri su miktarına ve kristal yapılarına göre değişik isimler alırlar. 200'den fazla bilinen bor minerali olmasına rağmen, ekonomik değeri olan ve geniş şekilde yararlanılan bor mineralleri birkaç tanedir (Şahin 1996).

Özellikle Na, Ca ve Mg gibi alkali ve toprak alkali metallerle birleşmiş hidratlı boratlar şeklinde bulunan bor, doğada serbest olarak bulunmaz. Bileşiklerden elde edilen elementel bor ise kristal halde, parlak siyah renkli ve sert veya amorf halde yeşilimsi sarı renkli tatsız ve kokusuz olmak üzere iki şekilde olabilir (Göncü 1982). Kristal haldeki bor, kimyasal yönden çok dayanıklı olup ancak 1000°C'den sonra bileşik oluşturmaya başlar ve 1100°C'den sonra ise bu olay hızlanır. Toz haldeki bor ise, oda sıcaklığında yavaş yavaş okside olur ve tabiatta diğer elementlerin oksitleriyle birlikte B₂O₃ halinde bulunur (Tunç 1994).

En çok kullanılan bor bileşiği boraks, altın ve gümüş gibi binlerce yıldan beri bilinmekte olup Çinliler M.Ö. 800 yıllarında porselen cilası olarak, eski Mısır ve Mezopotamya uygarlıkları ise bazı hastalıkların tedavisinde ve ölümlerin mumyalanmasında kullandıkları bilinmektedir. Babillilerin Himalayalar'dan getirip altın işlemede kullandıkları kristallerin de bor olduğu tahmin edilmektedir (Sanıgök 1987;Tunç 1994).

Avrupa ve Asya'nın boraks ihtiyacı 18. yüzyıla kadar Tibet'ten karşılanmıştır. Aynı yüzyılın ortalarında Kuzey İtalya'daki sıcak su kaynaklarında mevcut olan doğal borik asidin (sassolit) bulunmasından sonra İtalya'da da boraks üretimine geçilmiştir (Sanıgök 1987).

Türkiye'deki bor yatakları eski çağlardan beri bilinmekte olup Osmanlı Devleti'nin son yılları ile Türkiye Cumhuriyeti'nin ilk yıllarında yatakların işletilmesi yabancı firmalar tarafından yapılmıştır. 1935 yılında MTA ve Etibank gibi kamu kuruluşlarına arama ruhsatı verilmiş, 1944'de millileştirmelere gidilmiş ve son olarak Türk Boraks adı altında faaliyet gösteren İngiliz Borax Consolidated Ltd. Şirketi'nin imtiyazlarının 1968'de Etibank'a devredilmesiyle de maden işletmeciliği tamamen Türk firmalarına geçmiştir (Anonim 1991).

1960'lı yıllardan sonra bor cevherinin işletilmesi konusunda faaliyete geçilmiş ve tesisler projelendirilmiştir. Küçük çapta üretim yapan özel firmaların yanı sıra Etibank'a ait Bandırma tesislerinde 1968'de 60000 ton/yıl kapasiteli borik asit ve 20000 ton/yıl kapasiteli boraks fabrikaları, 1975'de ise 20000 ton/yıl kapasiteli sodyum perborat fabrikası işletmeye alınmış ve daha sonra kapasite büyütülerek üretimleri artırılmıştır (Anonim 1991). Dünyada bilinen bor kaynaklarının büyük bir çoğunluğunu tinal cevherleri oluşturmaktadır. Büyük rezervler halinde bulunan diğer bor cevherleri ise kolemanit ve uleksittir.

Çeşitli analitik ölçüm cihazları, bilgisayarlar ve kristallografik analiz cihazları kullanılarak 1996 yılına kadar doğal olarak oluşan 230 bor minerali bulunmuştur. Çok büyük moleküllere sahip olan bor mineralleri çoklu katyonlar ve anyonlar içerir. Bu mineraller borosilikatlar, borasitler ve bunun gibi büyük bor gruplarında değişik katyon ve anyon oranlarına sahiptir. Ayrıca laboratuarda üretilmiş mineral olmayan boratların sayısı da oldukça fazladır. Dünyada bilinen 230 bor mineralinden ticari değeri yüksek olanlar ve endüstride yaygın olarak kullanılanlar Çizelge 2.1'de verilmektedir (Sanıgök 1987).

$\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ formülüne sahip uleksit (sodyum kalsiyum borat hidratı), tabiatta bol miktarda bulunan ve ticari önemi büyük olan bir bor mineralidir. Bu mineralin kristal sistemi triklinik olup, küçük yumrular ve mercekler halinde bulunur. Genellikle lifli görünüm verir. Lifler daha ziyade radyal olarak sıralanmışlardır. Sertliği

2,5, yoğunluğu 1,95-2 g/cm³'tür. Agregatları beyaz renklidir ve kristal hali renksizdir (Tunç 1994).

İlk olarak 1870 yılında Nevada çölünde bulunmuş ve pamuk topu adı verilmiş olan uleksit, kurak bölgelerde, kurumuş tuzlu göllerde bulunur. Türkiye'de uleksit; kolemanit ve diğer boratlarla birlikte Bigadiç havzasında bulunmaktadır (Karayazıcı 1980).

Uleksitin en önemli kullanım alanları, yalıtkan ve ateşe dayanıklı kimyasal maddelerin üretim sanayileridir. Ayrıca cam elyafı üretiminde de kullanılmaktadır (Göncü 1982).

Çizelge 2.1. Ticari ve endüstriyel önem taşıyan bor mineralleri

Mineralin Adı	Formülü	%B ₂ O ₃
Tinkal (ham boraks)	Na ₂ O.2B ₂ O ₃ .10H ₂ O	36.6
Tinkalkonit	Na ₂ O.2B ₂ O ₃ .5H ₂ O	47.8
Kernit	Na ₂ O.2B ₂ O ₃ .4H ₂ O	51.0
Uleksit	Na ₂ O.2CaO.5B ₂ O ₃ .16H ₂ O	43.0
Kolemanit	2CaO.3B ₂ O ₃ .5H ₂ O	50.9
Meyerhofferit	2CaO.3B ₂ O ₃ .7H ₂ O	46.7
İnyoit	2CaO.3B ₂ O ₃ .13H ₂ O	37.6
Pandermit	4CaO.3B ₂ O ₃ .7H ₂ O	50.0
Kurnakovit	2MgO.5B ₂ O ₃ .15H ₂ O	37.3
Borasit (Stasfurit)	6MgO.MgCl ₂ .8B ₂ O ₃	62.6
Datolit	CaBSiO ₄ (OH)	21.8
Sassolit (Doğal borik asit)	B(OH) ₃	56.3
Hidroborasit	CaO.MgO.3B ₂ O ₃ .6H ₂ O	50.53
Katoite	Mg ₃ (BO ₃) ₂	36.5
Fluoborite	Mg ₃ (BO ₃)F(OH) ₃	17.25-19.05
Danburite	CaB ₂ Si ₂ O ₈	28.7
Aşarit	2MgO.B ₂ O ₃ .H ₂ O	41.4

2.1. Bor Rezervleri

Bor, yeryüzünde toprak, kayalar ve suda yaygın olarak bulunan bir elementtir. Toprağın bor içeriği ortalama 10-20 ppm olmakla birlikte ABD'nin batı bölgeleri ve Akdeniz'den Kazakistan'a kadar uzanan yörede yüksek konsantrasyonlarda bulunur. Deniz suyunda 0.5-9.6 ppm, tatlı sularda ise 0.01-1.5 ppm aralığındadır. Yüksek konsantrasyonda ve ekonomik boyutlardaki bor yatakları, borun oksijen ile bağlanmış bileşikler olarak daha çok Türkiye ve ABD'nin kurak, volkanik ve hidrotermal aktivitesinin yüksek olduğu bölgelerde bulunmaktadır.

Dünyadaki bor mineral rezervleri oluşumu başlıca üç kuşaktır:

- Birincisi, Amerika Bileşik Devletleri'nin Güneybatı bölgesinde, Mojave Çölü bölgesindedir. Bu bölge şu anda dünyanın en büyük üreticilerinden biri olan US Borax'ın işlettiği rezervlerin bulunduğu bölgedir.
- İkincisi, Türkiye'nin de yer aldığı Güney Orta Asya Alp kuşağı denilen bölgedir. Bu kuşaktaki bor rezervleri Çin' den başlayıp Kazakistan, Kuzeydoğu Rusya, Türkiye özellikle iç Ege ve Marmara Bölgesinde değişik tuzlar halinde dünyanın en büyük bor rezervleri bulunmakta, eski Yugoslavya ve Sırbistan'dadır. Burada bu bölgeden sonra bor rezervleri bitmektedir.
- Üçüncüsü ise Güney Amerika And kuşağı rezervidir.

Dünyada en büyük bor rezervleri Türkiye'de Emet, Kırka, Bigadiç bölgeleri ile ABD'de Kaliforniya'da bulunmaktadır.

2.2. Dünya Bor Rezervleri

Dünyadaki önemli bor yatakları Türkiye, Rusya ve A.B.D’de olup dünya ticari bor rezervleri 4 bölgede toplanmaktadır. Bunlar; ABD Kaliforniya Eyaletinin güneyinde yer alan “Mojave Çölü”, Güney Amerika’da yer alan “And Kemerı”, Türkiye’nin de yer aldığı “Güney-Orta Asya Orojenik Kemerı” ve Doğu Rusya’dır. Çizelge 2.2’de bor rezervlerinin ülkelere göre dağılımı verilmiştir.

Çizelge 2.2. Bor rezervlerinin ülkelere göre dağılımı

Ülke	Toplam Rezerv* (Bin ton B ₂ O ₃)	Toplam Rezerv* (%B ₂ O ₃)
Türkiye	864.500	72.1
A.B.D.	80.000	6.7
Rusya	100.000	8.4
Çin	47.000	3.9
Arjantin	9.000	0.8
Bolivya	19.000	1.6
Şili	41.000	3.4
Peru	22.000	1.8
Kazakistan	-	-
Sırbistan	16.200	1,3
Toplam	1.199.000	100

Ayrıca değişik kaynaklara göre Kazakistan’da 102 milyon ton rezervin olduğu yazılmaktadır. Kaynaklarda farklı farklı olduğundan tabloda dikkate alınmamıştır. Sonuç olarak, dünya toplam bor rezervi sıralamasında Türkiye %72’lik pay ile ilk sıradadır. Dünya toplam bor rezervi ve bugünkü tüketim değerleri dikkate alındığında, dünyada çok uzun yıllar bor cevheri sıkıntısı yaşanmayacağı görülmektedir.

2.3. Türkiye Bor Rezervleri

Türkiye’de bilinen bor yatakları özellikle Eskişehir-Kırka, Balıkesir/Bigadiç, Bursa/Kestelek ve Kütahya/Emet’de bulunmaktadır. Türkiye bor rezervlerinin maden sahalarına göre dağılımı Çizelge 2.3’de verilmektedir.

Çizelge 2.3. Türkiye bor rezervlerinin maden sahalarına göre dağılımı, 2009

Maden Sahası	Tabii Borat	Toplam Rezerv (Bin Ton)	%B ₂ O ₃
Bigadiç, Balıkesir	Kolemanit, Üleksit	623.459	29-31
Emet, Kütahya	Kolemanit	1.682.562	28-30
Kestelek, Bursa	Kolemanit	6.995	29
Kırka, Eskişehir	Tinkal	750.620	26

Türkiye’de rezerv açısından en çok bulunan bor cevherleri tinkal (Na₂O.2B₂O₃.10H₂O) ve kolemanit (2CaO.3B₂O₃.5H₂O)’tir. Türkiye’de önemli tinkal yatakları Kırka’ da kolemanit yatakları ise Emet ve Bigadiç civarında bulunmaktadır. Bunlara ilaveten, Bigadiç’te az miktarda üleksit rezervi mevcut olup Kestelek’te zaman zaman üleksit yan ürün olarak elde edilmektedir. Mineral bazında rezerv miktarları aşağıda verilmektedir. Türkiye dünya bor rezervlerinin %72’sine sahiptir. Türkiye bor rezervlerinin mineral bazında dağılımı Çizelge 2.4’de verilmektedir.

Çizelge 2.4. Mineral bazında rezerv miktarları (2010)

Cevher Cinsi	Toplam (Milyon ton)	Pay (%)
Kolemanit	2.257	74
Üleksit	47	2
Tinkal	739	24
Toplam	3.043	100

2.4. Borun Kullanım Alanları

Bor elementi, seramikten deterjan üretimine, kâğıt ve plastik üretiminden kozmetik ürünlerine kadar hemen hemen 250'den fazla endüstri dalında kullanılmaktadır. Çok geniş bir kullanım alanına sahip olması ve bu alanlarda tüketiminin giderek artması bor ve bor bileşiklerinin önemini artırmıştır. Bor ve bor bileşiklerinin son zamanlarda ileri teknolojik gelişmelerde ki; bunların arasında otomobil endüstrisinde yakıt olarak ve nükleer güç tesislerinde moderator ve soğutucu olarak kullanılması bu elemente ve bileşiklerine stratejik değerler kazandırmıştır (Yılmaz 2004).

Hafifliği, gerilmeye olan direnci ve kimyasal etkilere dayanıklılığı sebebiyle; plastiklerde, sanayi elyafı üretiminde, lastik ve kâğıt endüstrisinde kullanılmaktadır. Camın ısıyla genişmesini önemli ölçüde indirgediği, camı aside ve çizilmeye karşı koruduğu, titreşim, yüksek ısıya ve ısı şoklarına karşı dayanıklılığı sağladığı için ısıya dayanıklı cam gereçleri ve elektronik ve uzay araştırmalarında kullanılacak üstün nitelikli camların üretiminde de önemli yeri vardır. Bazı bor bileşikleri yüksek sertlik derecesine sahiptir. Bu sebeple, aşındırıcı ve ışık kırıcı olarak, metalleri ve süper alaşımları kesme, bileme ve cilalamada kullanılmaktadır. Bor bileşikleri tungsten karbüre göre daha yüksek kesme oranına, sürekli-ağır-iş görme kabiliyetine sahiptir ve soğutuculara ihtiyaç göstermez (Garrett 1998). Çizelge 2.5'de borun kullanım alanları ve yerleri verilmiştir.

Kullanım alanında borun tüketiminin hızla artışı, yeni kullanım alanlarında günden güne çeşitlenişi borun önemini iyice artırmaktadır. Günümüzde farkında olmasak da bor bileşikleri günlük hayatımızla iç içedir ve insanoğlu binlerce yıldır farkında olmadan boru kullanmaktadır (Kocakerim 2002).

Çizelge 2.5. Borun kullanım alanları ve yerleri

KULLANIM ALANI	KULLANIM YERLERİ
Askeri ve Zırhlı Araçlar	Zırh plakalar, seramik plakalar, ateşli silah namluları vb.
Cam Sanayi	Borosilikat camlar, laboratuvar camları, uçak camları, borcam, pyrex, izole cam elyafı, tekstil cam elyafı, optik lifler, cam seramikleri, şişe, diğer düz camlar, otomotiv camları vb.
Elektronik ve Bilgisayar Sanayi	Mikro çipler, lcd ekranları, cd-sürücüler, akım levhaları, bilgisayar ağlarında; ısıya-aşınmaya dayanıklı fiber optik kablolar, yarı iletkenler, elektrik kondansatörleri, kapasitörler, gecikmeli sigortalar, bataryalar, lazer yazıcı tonerleri vb
Enerji Sektörü	Güneş enerjisinin depolanması, güneş pillerinde koruyucu olarak, hücre yakıtları vb.
Fotoğrafçılık ve Görüş Sistemleri	Kamera ve mercek camları, fotoğraf makineleri, dürbünler, banyo ve film imalatları
İlaç ve Kozmetik Sanayi	Dezenfekte ediciler, antiseptikler, diş macunları, lens solüsyonları, kolonya, parfüm, şampuan vb.
İletişim Araçlarında	Cep telefonları, modemler, televizyonlar vb.
İnşaat Sektöründe	Çimentoya mukavemet artırıcı ve yalıtım amaçlı olarak
Kağıt Sanayi	Beyazlatıcı olarak
Kauçuk ve Plastik Sanayi	Naylon vb plastik malzemeler vb.
Kimya Sanayi	Bazı kimyasalların indirgenmesi, elektrolitik işlemler, flotasyon ilaçları, banyo çözeltileri, katalistler, atık temizleme amaçlı olarak, petrol boyaları, yanmayan ve erimeyen boyalar, tekstil boyaları, yapıştırıcılar, soğutucu kimyasallar, korozyon önleyiciler, mürekkep, sabun, pasta ve cilalar, kibrit, kireçlenme önleyicileri, dezenfektan sıvılar, toz deterjanlar, toz beyazlatıcılar, parlaticılar, mumyalama vb
Koruyucu	Ahşap malzemeler ve ağaçlarda koruyucu olarak, boya ve vernik kurutucularında vb.

Çizelge 2.5 (devam)

Makine Sanayii	Manyetik cihazlar, zımpara ve aşındırıcılar kompozit malzemeler, vb.
Metalürji	Kaplama sanayisinde elektrolit olarak, paslanmaz ve alaşımlı çelik, sürtünmeye-aşınmaya karşı dayanıklı malzemeler, kaynak elektrotları, metalurjik flaks, refraktörler, briket malzemeleri, lehimleme, döküm malzemelerinde katkı maddesi, kesiciler kompozit malzemeler vb.
Nükleer Sanayi	Reaktör aksamları, nötron emiciler, reaktör kontrol çubukları, nükleer kazalarda güvenlik amaçlı ve nükleer atık depolayıcı olarak,
Otomobil Sanayi	Hava yastıklarında, hidroliklerde, plastik aksamda, yağlarda ve metal aksamalarda, ısı ve ses yalıtımı sağlamak amacıyla, antifrizler vb.
Seramik Sanayi	Emaye, sır, fayans, porselen boyaları vb.
Spor Malzemeleri	Kayak aksamları, tenis raketleri, balık oltaları, golf sopaları, darbe koruyucular vb.
Tarım Sektörü	Biyolojik gelişim ve kontrol kimyasalları, gübreler, böcek-bitki öldürücüler, yabancı otlar vb.
Tekstil Sektörü	Isıya dayanıklı kumaşlar, yanmayı geciktirici ve önleyici selülozik malzemeler, yalıtım malzemeleri, tekstil boyaları deri renklendiricileri, suni ipek parlatma malzemeleri, vb.
Tıp	Ostreopoz tedavilerinde, alerjik hastalıklarda, psikiyatride, kemik gelişiminde ve artiritte, menopoz tedavisinde BNTC terapi yöntemiyle beyin kanserlerinin tedavisinde, manyetik rezonans görüntüleme cihazlarında vb.
Uzay ve Havacılık Sanayi	Sürtünmeye-aşınmaya ve ısıya dayanıklı malzemeler, roket yakıtı, uydular, uçaklar, helikopterler, zeplinler, balonlar vb.

Türkiye dünyadaki bor cevherlerinin yaklaşık %72'sine sahiptir. Türkiye'nin bilinen bor mineralleri rezervi, 9.214.947 ton görünür, 108.485.786 tonu muhtemel ve 465.250.510 tonu mümkün olmak üzere toplam 665.879.243 tondur. Bu rezervin B₂O₃

içeriği ise, 196.270.800 ton civarındadır (Tunç 1994). Borik asit üretiminde yaygın olarak kullanılan kolemanitin dünyadaki en büyük üreticisi Türkiye olup, üretimi yıllık 700.000 tondur (Thompson 1977).

Bor cevherlerinden kolemanit Bigadiç, Emet ve Kestelek’de, uleksit Bigadiç’de ve tinkal Kırka’da bulunmaktadır. Bor cevherlerinden tinkal sodyum borat ve perboratların, kolemanit ise borik asitin üretiminde kullanılmaktadır. Uleksit ise Türkiye’de kullanılmaz ve tamamı konsantre cevher olarak ihraç edilmektedir. Türkiye’de bor cevherlerinin bulunduğu alanlar Şekil 2.1’de verilmektedir.



Şekil 2.1. Türkiye’de bor cevherlerinin bulunduğu alanlar

Türkiye’de bor cevherlerinden bor bileşikleri elde edilmesine yönelik kapsamlı çalışmalar ilk defa Reşat Tolun ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilmiş ve bu çalışmalar sonunda birçok yayımlar yapılmış ve patentler alınmıştır. Ancak bu çalışmalar genelde kolemanit, borik asit ve sodyum boratlar ile gerçekleştirilmiştir (Tolun *et al.* 1981; Tolun *et al.* 1984; Ayok *et al.* 1992; Tolun *et al.* 1993; Tolun *et al.* 1993; Kocakuşak *et al.* 1994; Kocakuşak *et al.* 1994; Kocakuşak *et al.* 1994; Kocakuşak *et al.* 1994; Kocakuşak *et al.* 1994; Kocakuşak *et al.* 1995; Kocakuşak *et al.* 1996; Kocakuşak *et al.* 1998).

Türkiye’de 1949 yılına kadar bilinen tek bor minerali pandemit idi. Ülkemizde bor minerali üzerine yapılan ilk çalışmalar, ilk bilinen mineral pandemit ile başlamıştır. Bu çalışmalardan pandemitin dehidratasyonu ve sudaki çözünürlüğü incelenmiştir (Constable 1952; Anonim 1965). Daha sonraki çalışmalarda, bor cevherlerinin jeolojik etüdüleri (Constable 1952; Meixner 1952; Meixner 1955; Anonim 1965) kolemanit, uleksit, inyoit, tunellit minerallerinin hidratasyonu, mineralojik ve kimyasal özellikleri, çözünürlükleri ve katı faz reaksiyonları incelenmiştir (Alpar 1961).

Imamutdinova (1967), bir çalışmasında inyoit, kolemanit, uleksit ve hidroborasit gibi bor minerallerinin fosforik asit çözeltilerinde çözünürlüğünü incelemiştir. Bu inceleme sonucunda hız sabitlerine ve aktivasyon enerjisine dayanarak boratların çözünmesinin difüzyonal karakterde olduğunu ifade etmiştir.

Bor minerallerinin bazik ortamdaki çözümlerinin kinetiği (Strezhneva 1982), saf sudaki çözünürlükleri (Spiryagina 1955) ve çözünme hızına sıcaklığın etkisi (Zdanovskii 1966) incelenmiştir.

Zdanovskii and Bictagirova (1967), kalsiyum boratların H_3PO_4 çözeltilerindeki çözünme mekanizmasını incelemiştir. Fosforik asidin %5’in üzerindeki konsantrasyonlarında uleksit ve inyoit kristalleri yüzeyinde borik asit filmleri oluştuğunu ve çözünme hızının bu ürün filmi tarafından sınırlandırıldığını bulmuşlardır. Ayrıca hidroborasit ve kolemanitin çözünme hızlarının bütün H_3PO_4 konsantrasyonlarında, uleksit ve inyoitin çözünme hızlarının ise sadece düşük H_3PO_4 konsantrasyonlarında hidrojen iyonu konsantrasyonuna, çözelti viskozitesine ve H_3PO_4 ’ün birim ağırlığı başına minerallerin relatif çözünme derecelerine bağlı olduğunu ifade etmişlerdir.

Imamutdinova (1967), yapmış olduğu diğer bir çalışmada inyoit, uleksit, kolemanit ve hidroborasit gibi bor minerallerinin farklı mineral asitleri kullanılarak çözündürülmesini incelenmiştir. İnceleme sonucunda boratlara ait çözünme eğrilerinin kullanılan bütün

mineral asitler için aynı tip olduğu ve maksimum çözünmenin kullanılan mineral asidin tabiatına ve ortam sıcaklığına bağlı olarak değiştiği rapor edilmiştir.

Bor minerallerinin bazik ortamda çözünme kinetiğinin incelendiği çalışmalarda belirli değerlerin üzerindeki baz derişimlerinde reaksiyon sonunda metal oksitleri veya metal hidroksitleri ihtiva eden filmlerin kristal yüzeyleri üzerinde oluştuğu ve bu filmlerin çözünürlüğü sınırladığı gözlenmiştir (Zdanovski 1973; Mardanenko 1974; Strezhneva 1977).

Bor minerallerinden, çeşitli bor bileşiklerini üretmek amacıyla çoğu patentli birçok çalışma yapılmıştır. Kalsiyumlu bor mineralleri ile suda çözünmeyen bir sülfid bileşiği verebilen toprak alkali metal tuzunun uygun karışımları sulu süspansiyon halinde hazırlanıp, bu karışımdan kükürt dioksit geçirilerek borik asit ve kalsiyum sülfid üretimi (Wiseman 1950), Amonyak ve karbondioksitin sulu çözeltisi kullanılarak kalsiyum borat cevherlerinden amonyum borat üretimi (Constable 1952), sulu çözeltide sodyum karbonat-sodyum bikarbonat karışımı kullanılarak uleksitten boraks üretimi (Meixner 1952), boraks, aktif kömür ve nişastanın karışımından yapılmış peletin klorinasyonu ile yüksek bir verimle bor triklorür üretimi (Meixner 1955) yapılmış bazı çalışmalardır.

Uleksit cevherinden boraks üretiminin incelendiği başka bir çalışmada, tabii ve kalsine edilmiş uleksit cevherinin ($\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$) çözeltilerindeki çözünürlükleri kıyaslamalı bir şekilde araştırılmıştır. Cevher kalsine edildiği zaman aktivite kazandığı ve çözeltideki B_2O_3 konsantrasyonunun daha yüksek olduğu bulunmuştur. Uleksit minerallerinin %98-99 B_2O_3 ve 150 g/L B_2O_3 konsantrasyonuna karşılık gelen çözünme için 390°C de bir ön kalsinasyonun gerekli olduğu ve aynı zamanda böyle bir çözünmeden %90-96 boraks elde etmek için bu kalsinasyonun yeterli olduğu tespit edilmiştir (Demircioğlu 1977).

Zdanovskii *et al.* (1973) bir kısım boratların (kolemanit, uleksit, hidroborasit, datolit, danburit ve sentetik kalsiyum borat) 90°C 'de ve %0-30 Na_2CO_3 içeren çözeltilerde

çözünme hızını incelemişlerdir. Reaksiyon sonunda uleksit, kolemanit ve kalsiyum borat kristallerinin yüzeylerinde CaCO_3 ve hidroborasit yüzeyinde ise, CaCO_3 ve MgCO_3 'dan ibaret ürün filmi tabakalarının oluştuğunu ifade etmişlerdir.

Mardanenko *et al.* (1974) inyoit, hidroborasit, pinnoit, kaliborit ve borik asit kristallerinin 1,32 M dan daha yüksek konsantrasyonlardaki sodyum hidroksit çözeltilerinde çözünme mekanizmalarını incelemişler ve kristal yüzeylerinde metal hidroksitlerden ibaret ürün filmleri oluştuğunu ve çözünme hızlarının bu filmlerin çözünürlüğü tarafından belirlendiğini ifade etmişlerdir.

Imamutdinova and Bikchurova (1967) inyoit, kolemanit, uleksit ve hidroborasit minerallerinin, HNO_3 çözeltilerinde çözünürlüğünü inceleyerek daha önce Imamutdinova (1967) tarafından önerilen mekanizmanın doğruluğunu teyit etmişlerdir. Bu mekanizmaya göre çözünen kristallerin yüzeylerinde çözünmeyi sınırlandıran bir H_3BO_3 ürün filmi oluşmaktadır. Ayrıca hesaplanan hız sabitleri ve aktivasyon enerjilerine dayanarak çözünme prosesinin difüzyonal tipte bir proses olduğunu da belirtmişlerdir.

Yapılan diğer bazı çalışmalarda da boratların perklorik asit (Imamutdinova 1969), asetik asit (Imamutdinova 1970) ve hidroklorik asit (Zdanovskii 1963) çözeltilerinde çözünme kinetiğinin incelenmesiyle her bir reaksiyona ait hızın birbirine benzer şekilde borat kristalleri üzerinde oluşan ürün filmi içinden difüzyonla kontrol edildiği rapor edilmiştir.

Uleksitin CO_2 ile doyurulmuş amonyak çözeltilerindeki çözünme kinetiğinin araştırıldığı bir çalışmada, amonyak konsantrasyonu, tane boyutu, karıştırma hızı, katı-sıvı oranı, reaksiyon sıcaklığı ve karbondioksit gazı akış hızı parametre alınarak incelenmiştir (Künkül 1997). Bu inceleme sonucunda uleksitin çözünme hızının birinci mertebe yalancı homojen reaksiyon modeline göre tanımlanabileceği bulunmuştur. Çözünme prosesi için aktivasyon enerjisi 55 kJ.mol^{-1} olarak belirlenmiştir.

Yapıcı *et al.* (1994) borik asit elde etmek üzere uleksitin karbondioksitle doyurulmuş sulardaki çözünürlüğünün optimum şartlarını araştırmışlardır. Yapılan bu incelemede reaksiyon sıcaklığı, reaksiyon süresi ve katı-sıvı oranı parametre olarak seçilmiştir. Denemeler sonucunda elde edilen verilerin değerlendirilmesinden çözünme hızı üzerinde sıcaklık, reaksiyon süresi ve karıştırma hızının pozitif, katı-sıvı oranının ise negatif bir etkiye sahip olduğu bulunmuştur.

Kocakerim *et al.* (1993) uleksitin CO₂ ile doyurulmuş sulardaki çözünme kinetiğini inceledikleri bir çalışmada, tane boyutunun ve sıcaklığın çözünme hızı üzerine etkisini araştırmışlardır. Uleksitin 150°C'ye kalsine edilmesi halinde en yüksek çözünme hızına ulaştıklarını ve çözünme prosesi için aktivasyon enerjisinin 51,7 kJ.mol⁻¹ olduğunu rapor etmişlerdir.

Kocakerim ve Alkan (1988) tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada kolemanitin SO₂ gazı ile doyurulmuş sularda çözünme kinetiği incelenmiştir. Bu çalışmada tane boyutundaki azalma ve reaksiyon sıcaklığındaki artma ile çözünme hızının arttığı, karıştırma hızının ise, her hangi bir etkiye sahip olmadığı belirlenmiştir. Çözünme hızının yüzeydeki kimyasal reaksiyonla kontrol edildiği tespit edilerek, mevcut proses için aktivasyon enerjisi 53,97 kJ.mol⁻¹ olarak bulunmuştur.

Küçük *et al.* (2002) yaptığı bir çalışmada kil içeren Kestelek kolemanitinin SO₂ gazı ile doyurulmuş sularda çözünme kinetiği incelenmiştir. Bu çalışmada tane boyutundaki ve katı/sıvı oranındaki azalma ve reaksiyon sıcaklığındaki artma ile çözünme hızının arttığı, karıştırma hızının ise, her hangi bir etkiye sahip olmadığı belirlenmiştir. Çözünme hızının yüzeydeki kimyasal reaksiyonla kontrol edildiği tespit edilerek, mevcut proses için aktivasyon enerjisi 39,53 kJ.mol⁻¹ olarak bulunmuştur.

Küçük (2003) tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada da uleksit SO₂ ile sulu ortamda çözülmüş, süzölmüş ve elde edilen süzöntünün püskürtmeli kurutucuda kurutulması ile sodyum pentaborat elde edilmiştir. Kullanılan SO₂'nin bir kısmı CaSO₃.H₂O şeklinde

mekte kalmış, bir kısmı NaHSO_3 şeklinde çözeltiliye geçmiş ve süzütünün kurutulması esnasında süzüntüdeki NaHSO_3 in SO_2 içeriği kurutma gazlarıyla birlikte kurutma ortamından ayrılmıştır.

Uleksit cevherinden boraks üretimi ile ilgili bir çalışmada doğal ve kalsine uleksitin sodyum karbonat ve sodyum bikarbonat çözeltilerindeki çözünürlüğü mukayeseli olarak incelenmiştir (Demircioğlu and Gülensoy 1977). Araştırmacılar, uleksit kalsine edildiği zaman daha yüksek çözünürlük ve performans elde etmişlerdir. Imamutdinova and Bikchurova nitrik asit çözeltilerinde inyoit, uleksit, kolemanit ve hidroborasit minerallerinin çözünürlüğünü incelemiş ve daha önce Imamutdinova tarafından önerilen mekanizmayı teyit etmişlerdir. Mekanizmaya göre, çözündürülmüş kristaller üzerinde çözünmeyi sınırlayan bir H_3BO_3 ürün filmi oluşmaktadır.

CO_2 ile doyurulmuş amonyak çözeltilerinde uleksitin çözünme kinetiğinin incelendiği diğer bir çalışmada, uleksitin çözünme hızının yalancı birinci mertebe olarak tanımlanabileceği sonucuna varılmıştır (Künkül *et al.* 1977). Araştırmacılar bu prosese ait aktivasyon enerjisini 55 kJ.mol^{-1} olarak bulmuşlardır.

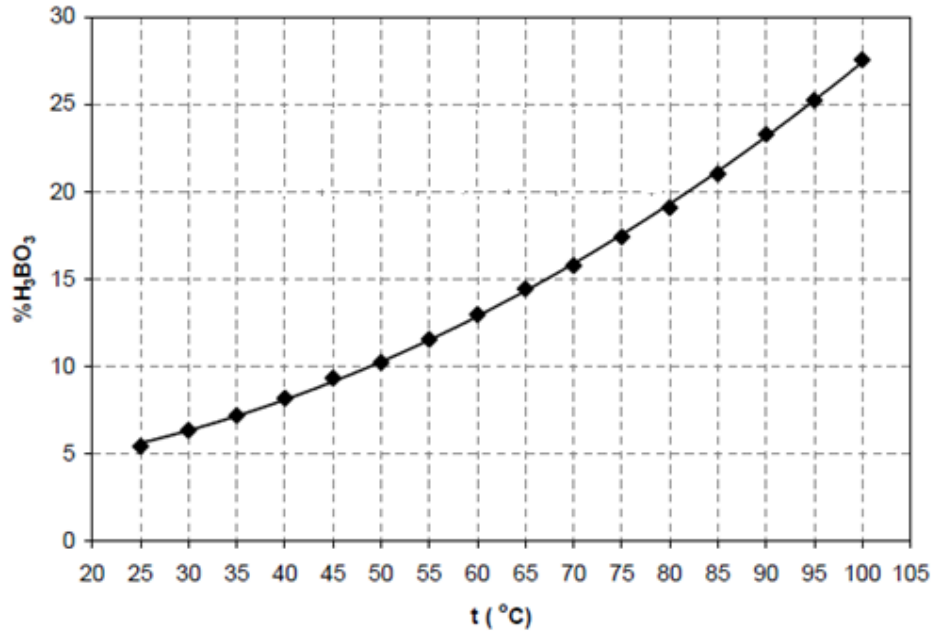
Uleksitin SO_2 ile doyurulmuş sularda çözünme kinetiğini incelendiği bir diğer çalışmada da prosesin kimyasal reaksiyonla kontrol edildiği ve aktivasyon enerjisinin $58.01 \text{ kJ.mol}^{-1}$ olduğu tespit edilmiştir (Alkan and Kocakerim 1987). Çeşitli killeri içeren orijinal uleksitin SO_2 ile doyurulmuş sulardaki çözünme kinetiğinin incelendiği bir çalışmada (Küçük and Kocakerim 2005) çözünme hızı üzerine tane boyutu, reaksiyon sıcaklığı, katı/sıvı oranı ve karıştırma hızı gibi parametrelerin etkisi belirlenmiş ve $49,87 \text{ kJ.mol}^{-1}$ lik bir aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır.

2.5.Borik Asit

Ortoborik asit, borasik asit olarak da isimlendirilen borik asit (H_3BO_3 , B(OH)_3) kristal yapılı, kokusuz, beyaz bir maddedir. Molekül ağırlığı 61.83 g/mol , B_2O_3 içeriği %56.3,

yoğunluğu 1.5172 g/cm^3 , oluşum ısı 1094.3 kJ/mol ve çözünme ısı $+22.2 \text{ kJ/mol}$ 'dür (Smith and McBroom 1992).

Şekil 2.2 borik asitin sudaki çözünürlüğünün sıcaklıkla değişimini göstermektedir. Şekilden de görülebileceği gibi borik asitin çözünürlüğü sıcaklıkla önemli derecede artmaktadır. Kolemanitten borik asit üretiminde uygulanan endüstriyel proseste, yaklaşık 90°C 'de reaksiyonla hazırlanan yaklaşık %17-18 H_3BO_3 içeren derişik çözeltinin $35 - 45^\circ\text{C}$ 'ye soğutulması ile borik asit üretilmektedir.(Çelikoyan 2008)



Şekil 2.2. Borik asitin sudaki çözünürlüğü (Linke and Seidell 1965, Çelikoyan 2008)

Küçük öz biçimli, beyaz ve yağlı parlak görünümlü kristaller şeklinde olan borik asit doğal olarak amonyum tuzları ve kükürtle birlikte volkan bacalarında ve sıcak su kaynakları civarında bulunur (Sanıgök 1987).

Örneğin, İtalya'da (Larderello) bulunan, 185°C ve $5,5 \text{ atm}$ basınçta fişkıran su buharı yaklaşık $0,35 \text{ g/L}$ borik asit içermektedir (Sanıgök 1987). Borik asit doğada bulunan herhangi bir bor cevherinin mineral asitlerden biri ile muamele edilerek

üretilebilmektedir. Ancak bu sırada, kullanılan asidin türüne göre değişik yan ürünler oluşmaktadır.

2.5.1.Borik asidin fiziksel özellikleri

Borik asit; molekül ağırlığı 61,83 g/mol, B₂O₃ içeriği % 56,3, erime noktası 169°C, özgül ağırlığı 1,44 g/cm³, oluşum ısısı -1089 kJ/mol ve çözünme ısısı +22,2 kJ/mol olan kristal yapılu bir maddedir.

Çözeltilerindeki KCl, K₂SO₄, Na₂SO₄ gibi tuzlar çözünürlüğünü artırmakta, mineral asitleri ve NaCl, LiCl gibi tuzlar ise çözünürlüğünü düşürmektedir.

2.5.2.Borik asidin kimyasal özellikleri

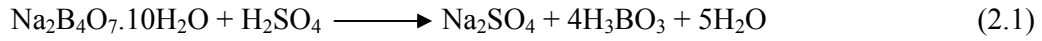
Borik asit; metaborat iyonunu, B(OH)₄⁻, yapmak için kuvvetli bazlarla ve borat esterlerini yapmak için de alkollerle kolayca reaksiyon verirken, florür iyonuyla tetrafloroborik asit oluşmakta ve hidroflorik asit ile de trifloroborik asit, H(F₃BOH), meydana getirerek reaksiyon vermektedir (Kırk-Othmer 1980).

Zayıf bir asit olan borik asit bazı kimyasalların ilavesiyle kuvvetli bir asit olarak davranabilmektedir. Örneğin, borik asit çözeltisine gliserol, mannitol, glikoz ve invert şeker gibi organik polihidroksi bileşikler katıldığında, diol komplekslerini oluşturarak kuvvetli asit özelliği kazanır ve bir protonu kolayca verir (Kırk-Othmer 1980). Borik asidin bu özelliğinden yararlanılarak kantitatif bor tayini yapılmaktadır.

2.5.3. Borik asit üretim yöntemleri

2.5.3.a. Tinkalden borik asit üretimi

Endüstride uygulanan tinkalden borik asit üretim prosesi eşitlik 2.1’de verilen reaksiyon denkleminde dayanmaktadır. Tinkalin sülfürik asitle reaksiyonu sonucu oluşan sodyum sülfat ve borik asit çözeltiden kristallendirilerek ürün borik asit elde edilmektedir.



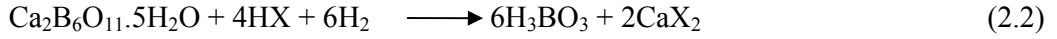
Tinkalden borik asit üretiminin kolemanit kullanılarak yapılan üretime bazı göre üstünlükleri vardır. Eşitlik 2.1 ve eşitlik 1.1’de verilen reaksiyon denklemlerine göre 1 mol sülfürik asit kullanılarak 1 mol daha fazla borik asit üretilmektedir. Ayrıca kolemanit kullanılarak yapılan üretimde oluşan jipsin ticari bir değeri bulunmamaktadır. Tinkal kullanılarak yapılan üretimde ise , reaksiyon sonucu yan ürün olarak sodyum sülfat oluşur ve bu madde ticari bir değere sahiptir. Fakat sodyum sülfatın çözünürlüğü yüksek olduğundan, tinkal kullanılarak yapılan üretimde yan ürünün borik asitten ayrılması proses için önemli bir problem oluşturmaktadır. Kullanılan yöntemlerden birisi, derişik reaksiyon çözeltisinin 35°C’ye soğutulurak borik asit kristalizasyonuna ve bunu takip eden yüksek sıcaklıklarda evaporatif olarak Na₂SO₄ kristalizasyonuna dayanır (Coleman 1977).

Kullanılabilecek diğeri bir yöntem ise, 35°C’de yapılan borik asit kristalizasyonundan sonra çözeltiye NaOH eklenerek borik asit yüksek çözünürlüklü sodyum pentaborat yapısına getirilmesine ve daha düşük sıcaklıklara soğutulurak Glauber tuzu (Na₂SO₄·10H₂O) halinde kristallendirilmesi şeklindedir (Emir 1979). Bu yöntemin endüstriyel uygulaması yoktur. Ülkemizde, kolemanit rezervlerinin tinkal rezervleri kadar yüksek olması ve doğal Na₂SO₄ kaynaklarının oldukça fazla olması kolemanit kullanılarak yapılan üretimi daha uygun kılmaktadır (Çelikoyan 2008).

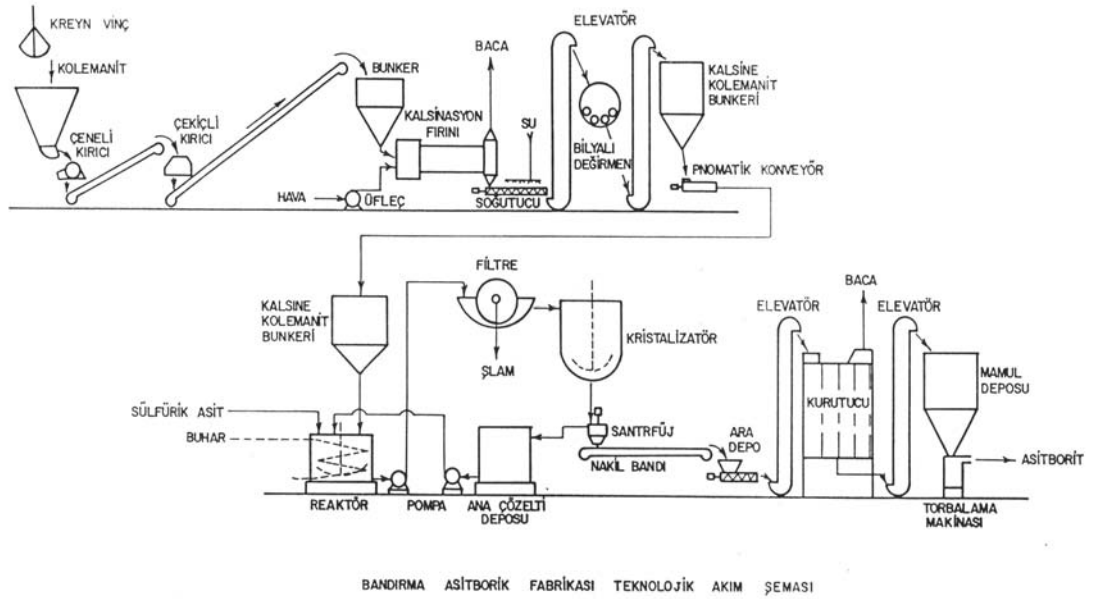
Tinkalden borik asit üretimine yönelik bir patent boraksın elektrolizine dayanmaktadır (Tolun *et al.* 1984).

2.5.3.b. Kolemanitten borik asit üretimi

Kolemanitten borik asit üretimi eşitlik 2.2’de verilen kolemanitin borik asitten kuvvetli herhangi bir asitle reaksiyonu sonucu üretilebilmektedir.



Endüstride uygulanan proses eşitlik 1.1’de verilen H_2SO_4 ile reaksiyona dayanmaktadır. %40–45 B_2O_3 ihtiva eden açık saha madenciliği ile madenden çıkarılan kolemanit, çeneli kırıcılarda 35–50 mm’ye ve sonra çekiçli kırıcılarda 10 mm’ye kadar kırılarak ufaltılır ve döner kalsinasyon fırınına verilir. Yakıt olarak kullanılan fuel oil yakılması ile elde edilen sıcak gazlarla 400°C civarında bir fırın sıcaklığı elde edilir. Burada kolemanitin kristal suyunun hepsi giderilmiş olur. Kalsine kolemanit (%52–55 B_2O_3) bilyeli değirmende 1 mm’ye kadar öğütülür. Reaktörde % 92.5’lik teknik H_2SO_4 ile karıştırılarak reaksiyona sokulur. Ortam sıcaklığı 95°C civarındadır. Reaktör su buharı ile ısıtılır. Reaktöre ayrıca santrifüjden gelen borik asit ana çözeltisi de yüklenmektedir. Reaktörden alınan reaksiyon karışımı filtreden süzülür, oluşmuş jips süzüntüden ayrılmış olur. Derişik süzüntü, 30°C’ye kadar soğutulup kristallendirilir. Oluşan yoğun çözelti santrifüjlenerek, borik asit kristalleri ana çözeltiden ayrılır. Ana çözelti reaktöre pompalanmak üzere depolanır. Santrifüjden alınan %3 nemli kristaller kurutulur ve sonra torbalanır. Türkiye’de borik asit Et Maden A.Ş.’nin Bandırma Asit Borik fabrikalarında üretilir. Toplam kapasite yılda 130000 ton’dur. Şekil 2.3’de borik asit üretiminin akım şeması gösterilmiştir (Yılmaz 2009).



Şekil 2.3. Borik asit üretim şeması

2.6. Kükürt Dioksit (SO₂)

Kükürt dioksit, SO₂ formülüne sahip kimyasal bileşiktir. Oldukça zehirli, renksiz keskin kokulu, boğucu, korozif ve oldukça reaktif bir gazdır. Volkanik faaliyetler ve bir kısım endüstriyel faaliyetlerin sonucu olarak ortaya çıkar. Kükürt dioksit gazının özellikleri aşağıda Çizelge 2.6'da verilmektedir.

Çizelge 2.6. Kükürt dioksit gazının özellikleri

Molekül Özellikleri	Molekül Ağırlığı	64.06 g/mol
	Molekül formülü	SO ₂
	Molekül yapısı	
Katı faz Özellikleri	Erime noktası	-76°C
	Latent heat of fusion (1,013 bar, at triple point)	115.48 kJ/kg
Sıvı faz Özellikleri	Sıvı yoğunluğu (1.013 bar ve kaynama noktasında)	1458 kg/m ³
	Kaynama noktası (1.013 bar)	-10.1 °C
	Buhar basıncı (21°C' de)	3.44 bar

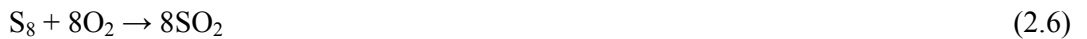
Çizelge 2.6. (devam)

Kritik Noktalar	Kritik Sıcaklığı	157.6°C
	Kritik Basınç	78.84 bar
Gaz Faz Özellikleri	Gaz yoğunluğu (1.013 bar ve kaynama noktasında)	3.049 kg/m ³
	Gaz yoğunluğu (1.013 bar ve 15°C'de)	2.77 kg/m ³
	Sıkıştırılabilirlik Faktörü (Z) (1.013 bar ve 15°C)	0.9802
	Spesifik ağırlık (hava = 1) (1.013 bar ve 21°C)	2.262
	Spesifik Hacim (1.013 bar ve 21°C)	0.368 m ³ /kg
	Sabit basınçta ısı kapasitesi (Cp) (1.013 bar ve 25°C)	0.039kJ/(mol.K)
	Sabit hacimde ısı kapasitesi (Cv) (1.013 bar ve 25°C)	0.31 kJ/(mol.K)
	Spesifik ısılarının oranı (Gamma:Cp/Cv) (1.013 bar ve 25°C'de)	1.282474
	Viskozite (1.013 bar ve 0°C)	0.1158 Poise
	Termal iletkenliği (1.013 bar ve 0°C)	8.58 mW/(m.K)

Kükürt dioksit gazı ile su arasında gerçekleşen reaksiyonlar aşağıdaki gibidir.



Kükürt dioksit, endüstride elementel haldeki kükürdün yakılmasıyla, piritin kavrulmasıyla aşağıdaki reaksiyonlara göre üretilir.



Ayrıca fosil yakıtların yakılması esnasında yakıtın yapısında bulunan kükürt kükürt dioksit halinde yanma gazlarında bulunur. Bu yanma gazlarının kükürt dioksit içerikleri de kazanılarak endüstride değerlendirilebilir.

2.7. Sodyum Sülfid ve Özellikleri

Sodyum sülfid sülfüroz asitin suda çözünebilen bir tuzudur ve Na_2SO_3 formülüne sahip bir kimyasal bileşiktir. Kokusuz, ince kristal beyaz bir toz görünümündedir. Suda kolaylıkla çözünür. Sulu çözeltileri alkalidir ve havada bırakıldığında hızlı bir şekilde sodyum sülfat oluşur.

Sodyum sülfid zayıf asitlerle bile muamesesi ile aşağıda verilen reaksiyona göre bozunur ve kükürt dioksit gazı açığa çıkar.



Doymuş sulu çözeltisinin pH'sı yaklaşık ~ 9 civarındadır. Havaya maruz kalması durumunda sodyum sülfata oksitlenir. Şayet Sodyum sülfid, oda sıcaklığında ya da daha düşük sıcaklıklarda sulu çözeltisinden kristallendirilirse, yedi sulu (heptahidrat) olarak kristallenir. Heptahidrat kristalleri sıcak kuru havada olgunlaştırılır. Heptahidrat kristalleri sülfat oluşturmak üzere havada okside olur. Susuz kristal formu ise hava ile oksidasyona karşı çok daha fazla kararlıdır.

2.7.1. Sodyum sülfidin kullanım alanları

Sodyum sülfid çok kolaylıkla okside edilebilen bir bileşiktir. Bu sebeple, yumuşak bir indirgen madde istenilen yerlerde kullanılır. Örneğin, yün ve ipeğin ağartılmasında, iplik, dokuma ve kağıdın ağartılmasından sonra klor giderici olarak, yiyecek maddelerinde koruyucu olarak (E 221- Renksizleşmeyi ve bozulmayı önlemek için en

az oksitleyici ve ağartıcı etmenler kadar iyi bir koruyucu olarak) kullanılır. Renksizleşme ile nitelenen bakteriyel bozulmayı maskeleydiği gibi, et ürünlerinde kullanılmasına izin verilmemesine rağmen et içerisinde kararmayı önler. Ekmeğin yoğurma kapasitesini geliştirmede işlev arttırıcı olarak kullanılır. Sodyum sülfidin (E221) Meşrubat, kurutulmuş meyve, bisküvi, salam, sosis, sucuk ve kurutulmuş-tuzlanmış balık ürünlerinde katkı maddesi olarak kullanıldığı da bilinmektedir.

Kimya endüstrisinde; sodyum tiyosülfat üretiminde, bir indirgeme ajanı olarak ve sülfometilasyon için,

Elyaf (lif) endüstrisinde; hammaddeler için bir solvent olarak, çöktürme banyoları için bir katkı olarak, ağartma için ve desülfürizasyonlama bobinleri için kullanılır.

Tekstil endüstrisinde; klorla, hipoklorürle veya aktif klor içeren organik bileşiklerle muamele sonrası klor giderme ajanı olarak kullanılır.

Deri endüstrisinde; tabaklama (sepileme) ekstraktlarının sülfürizasyonu için kullanılır. Patlayıcıların üretiminde; trinitrotoluenin üretimi için kullanılır.

Kauçuk endüstrisinde; lateksi stabilize etmek için kullanılır. Fotoğraf endüstrisinde; geliştirici solüsyonların oksidasyonunu engellemek için kullanılır.

Sodyum sülfid kağıt endüstrisinde selüloz hamuru üretiminde oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır.

Sodyum sülfid ham şeker çözeltilerinin evaporasyon ile renklenmesini önlemek için de kullanılır.

Sodyum sülfid ayrıca hidrokinon ve diğer fotoğraf maddelerinin oksidasyonunu önlemek için, fotoğraf banyolarının hazırlanmasında ve iç hastalıkları için bir antiseptik olarak (ilaç alanında az miktarda) uygulama alanı bulunur.

Sodyum sülfid sudan oksijenin uzaklaştırılması ve böylece korozyon ve kabuk oluşumunu önlemede kullanılır. Sodyum sülfid, su içindeki çözünmüş oksijen ile çok hızlı reaksiyona girerek sodyum sülfata dönüşür. Böylelikle oksijenin korozif etkisini yok etmiş olur. Sodyum sülfid, oksijene karşı indirgen etkisinden dolayı kullanılır.



Kurutulmuş sebzelerde renk esmerleşmesini önlemek için gaz SO₂ ile kükürtlenmeleri pratik olmadığından genellikle kurutmadan önce ürünün üzerine sülfid veya bisülfid çözeltisi pülverize edilir.

Ayrıca plastik ve kauçuk kimyasalları üretiminde, sülfür boyalarında, deri tabaklamada, maden flotasyonunda ve petrol eldesinde de kullanılır.

Kağıt hamuru ve kağıt endüstrisinde; kağıt hamurlarının üretiminde, paçavra (adi gazete) işlemede ve samanın parçalanması (bozulması) için kullanılmaktadır.

Diğer kullanımları; gıda koruma, boya üretimi, deterjanlarda kullanılır. Ayrıca aldehit ve ketonları saflaştırmak veya izole etmek için kullanılır. Sodyum sülfid ayrıca, kazan besleme suyuna oksijeni uzaklaştırmak için eklenir.

Sodyum sülfidin kullanım alanları kağıt endüstrisinde %54, su şartlandırmada %21, fotoğrafçılıkta %10, petrol eldesi %5, tekstil ağartma, gıda koruma, ara kimyasallar ve maden flotasyonunda %10 şeklinde dağılım göstermektedir.

2.7.2. Sodyum sülfite üretim yöntemi

Bu bileşiği hazırlamada uygulanan en önemli endüstriyel yöntem, ortam asit reaksiyon gösterinceye kadar, soda çözeltisinden kükürt dioksit geçirmek şeklindedir. Bu noktada çözelti, başlıca sodyum bisülfitten ibarettir. Bu, çözeltiliye daha fazla soda katmak ve çözeltiyi karbon dioksit çıkışı oluncaya kadar kaynatmakla, sodyum sülfite dönüştürülebilir. Çözelti durulduktan sonra derişiklendirilir ve soğutma halinde, $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ kristallenerek çökler.



Na_2SO_3 sodyum hidroksit çözeltisinden kükürt dioksit gazının geçirilmesiyle de yapılmaktadır. Kükürt dioksit gazı ile sodyum hidroksit arasındaki tepkime aşağıdaki gibidir.



2.8. Deney Tasarımı ve Taguchi Metodu

Deneyisel çalışmalar bilim ve araştırmanın vazgeçilmez bir unsurudur. Ancak deneyisel çalışmalar uzun zaman ve bir o kadarda uğrası gerektiren bir çalışmadır. Deneyisel çalışmalarda doğru bir sonuca ulaşabilmek için doğru bir deney tasarımının yapılması, parametrelerin doğru olarak belirlenmesi ve deney sonucundan ne bekleneceğinin doğru olarak bilinmesi gerekmektedir. Bütün bu koşullar yerine getirildiği zaman bile doğru bir sonuca ulaşmak için aynı numuneden veya aynı deneyden çok sayıda yapılması gerekebilir (Gökçe ve Taşgetiren 2009).

Deneyler, araştırmacılar tarafından bir sistemi yada belirli bir süreci tanımlamak ve anlamak için kullanılır. Literatürde bir deney aynı zamanda bir testtir. Bir süreç yada

sistemin girdilerinde değişiklik yapılarak çıktıların gözlemlenmesi ve analiz edilmesidir (Mongomery 2005).

Deney tasarımı 1920'lerde, İngiliz istatistikçi Sir Ronald Fisher tarafından, tarım alanında araştırmalar yaparken bulunmuş ve geliştirilmiş olup deney verilerinin analizi için bugün klasik sayılan "varyans analizi" (ANOVA) yöntemini de geliştirmiştir. Yöntem, kısa bir süre içerisinde, Amerika'da tarım sektöründe üretimin geliştirilmesi için yoğun olarak uygulanmıştır. Deney tasarımı daha sonra kimya ve ilaç sektöründe de uygulanmış olmasına rağmen, imalat sektöründeki uygulamaları 1970'lere kadar son derece kısıtlı kalmıştır. Amerika'da imalat sektörü, 1980'lerin başında, deney tasarımını Japon kalitesini araştırırken yeniden keşfetmiştir. Deney tasarımı o tarihlerde Japonya'da profesör Genichi Taguchi'nin önderliğinde yoğun ve etkili olarak uygulanmaktaydı. Taguchi deney tasarımının üretimde uygulanmasında yenilikler yapmış ve başarılı uygulamalarla yöntemin imalat sektöründe kabul görmesini sağlamıştır (Şirvancı 1997).

Deneysel tasarım yöntemlerinin amacı, incelenen sistemdeki değişimlerin nedenini araştırmak ve değişimleri ortadan kaldırmaya veya değişimlere karşı sistemi güçlendirmeye yönelik çalışmalar yapmaktır. Değişkenliğin kontrol altında tutulmasıyla, kalitenin yükseltilmesi ve maliyetin düşürülmesi sağlanabilir. Düşük maliyetle yüksek kaliteye ulaşma yolunda, yönlendirilmiş deney tekniklerinin yaygın olarak kullanılabilirliğinin ortaya çıkması, bir çok araştırmacıyı bu alana yöneltmiş ve aşağıda sıralanan bazı yöntemler geliştirilmiştir (Alsaran 2002).

- ✓ Her defasında bir faktörü değiştirerek deney yapma
- ✓ Klasik istatistiksel deney tasarımı
- ✓ Tam faktöriyel deney tasarımı
- ✓ Kesirli faktöriyel deney tasarımı
- ✓ Taguchi deney tasarımı

Performans değerini etkileyen faktörlerin tüm kombinasyonlarının incelendiği tam faktöriyel tasarım stratejisinde tüm faktörler aynı anda değiştirilmektedir. Her defasında bir faktör değiştirerek deney yapma stratejisine göre her yönü ile daha avantajlı olan tam faktöriyel tasarımın tek ve en önemli dezavantajı faktör ve/veya seviye arttıkça yapılması gereken deney sayısının aşırı derecede artmasıdır (Çelik 1996).

Deneylerin yapılabirliğini sağlamak için kesirli faktöriyel tasarım alternatif olarak kullanılabilir. Kesirli faktöriyel tasarımdaki amaç, ikili veya daha yüksek dereceli etkileşimleri ihmal ederek, deneyleri daha ucuza mal etmektir. Klasik istatistiksel tasarımların amacı, performans değerini hedeflenen değere getirmek olup, hedef civarındaki değişkenlikle ilgilenilmez. Oysa kitle üretiminde karşılaşılan en önemli problem performans değerindeki değişkenliktir.

Klasik istatistiksel tasarımda kontrol edilemeyen faktörler deneylerde incelenmediği için deneyler üzerinde bazı sınırlamalar getirmektedir. Deneysel malzemedeki heterojenliğin etkisini ortadan kaldırmak için rastgeleleştirme kullanılmaktadır. Böyle bir hareket tarzı ile kontrol edilemeyen faktörlerdeki beklenmeyen değişkenlerin (ortam sıcaklığı, nemi, basıncı, vb.) olumsuz etkileri azaltılabilir. Ancak, bütün kontrol edilmeyen faktörlerin performans değeri üzerindeki etkileri sabit olmadığı için kısmi başarı elde edilse de, tam sağlıklı sonuç elde edilememektedir. Klasik deney tasarım yöntemlerinin eleştirilen diğer bir yönü de istatistiksel kurallara son derece bağlı olmasıdır. Sözelimi, deneyler sonunda bir faktörün modele alınıp alınmayacağı f testi ile belirlenir. Ayrıca deneylerde çok sayıda bileşik etkinin incelenmesi ve böylece performans değerinin elde edilmesinde faktörlerin toplanabilirliğinin bozulması nedeniyle laboratuvar ortamında belirlenen değerler, gerçek üretim şartlarında elde edilemeyebilir (Çelik 1996).

Taguchi, kaliteyi sağlamak için yapılan faaliyetleri iki bölüme ayırmaktadır.

1. Off-Line Kalite Kontrol: Off-Line kalite kontrol pazar araştırması ile ürün ve üretim prosesinin geliştirilmesi sırasında gerçekleştirilen kalite faaliyetlerini içermektedir. Bu faaliyetler ürüne doğrudan müdahaleler yerine, üretimin başlamasından önce gerçekleştirilen tasarım çalışmalarıdır.

2. On-Line Kalite Kontrol: On-Line kalite kontrol ürünün imalatı sırasında ve imalat sonrası kalite faaliyetlerini kapsar. İstatistiksel proses kontrolü ve çeşitli muayeneler, on-line kalite faaliyetlerindedir.

Deney tasarımı, Taguchi'nin kalite sisteminde, off-line kalite kontrol içinde yer almaktadır. Taguchi, off-line kalite kontrolü, 1.Ürün tasarımı ve 2.Proses tasarımı açısından ikiye ayırıyor. Kalite sağlama aşaması olarak, hem ürün tasarımı için hem de proses tasarımı için, üç kalite aşaması aşağıdaki şekilde tanımlanabilir.

- ✓ Sistem tasarımı
- ✓ Parametre tasarımı
- ✓ Tolerans tasarımı

Taguchi'ye göre, ürünün kalitesini iyileştirmede en belirleyici çalışmaların yapılabileceği aşama, hem ürün hem de proses tasarımı için, parametre tasarımı aşamasıdır. Ürün parametre tasarımı, ürün parametrelerinin, malzeme (çelik, lastik, plastik, kağıt vb.) formülasyon değerleri, çeşitli boyutlar, yüzey özellikleri gibi, optimal değerlerin belirlenmesi anlamına gelmektedir. Parametre tasarımında amaç, üründe ortaya çıkabilecek farklılığı (varyasyonu) asgariye indirerek, ürünün hem imalat hem hayat boyu maliyetini azaltmaktır.

Proses parametre tasarımı, kontrol edilebilen imalat proses parametreleri için optimal düzey ve ayarların belirlenmesi anlamında kullanılmaktadır. Her iki parametre

tasarımında da amaç, üründe ve proseste, varyasyon yaratan ve kontrol edilemeyen faktörlere karşı, kontrol edilebilen faktörlerin (parametrelerin) değerlerini optimal seçerek, ürün ve prosesteki varyasyonu minimuma indirmektir (Şirvancı 1997).

Taguchi yönteminin diğer istatistik yöntemlerinden farkı; bir deneyi etkileyen parametreleri, kontrol edilebilen ve kontrol edilemeyen olmak üzere iki grupta incelemesi ve çok sayıda parametreyi ikiden fazla seviyede incelemeye imkan sağlamasıdır. Ayrıca performans değerinin ortalamasını hedeflenen düzeye getirirken, hedef civarındaki değişkenliği minimum yapmasıdır. Bir başka farkı da laboratuvar ortamında elde edilen sonuçların gerçek üretim ortamında da elde edilebilmesidir (Küçük 2002).

Mühendislikte, ürün ve süreç geliştirmede deneysel çalışmalar önemli bir rol oynar. Deney Tasarımı ilk olarak 1920'lerde ünlü İngiliz istatistikçi R.A. Fisher ve arkadaşları tarafından geliştirilmiştir. Fisher aynı zamanda gözlemlenen veri gruplarının ortalamaları arasında önemli farklılıklarının olup olmadığının ölçülmesinde kullanılan varyans analizi (ANOVA) tekniğini de geliştirmiştir. Fisher aritmetik düzenlemenin en uygun yolunun varyans analizi olduğunu söylemiştir (Lazic 2004).

Deney tasarımının en temel amaçlarından birisi de deney hatalarını minimuma indirmektir (Hinkelmann 2005).

İstatistiksel deney tasarımının amacı minimum zaman, kaynak ve harcama ile maksimum anlamlı verileri toplamaktır. Bundan dolayı deney tasarımı geleneksel yöntemlerden uzak ve araştırmalara yeni bir yaklaşım getirir. Geleneksel deney tasarım yöntemleri yüksek malzeme maliyeti, uzun zaman ve kaynak gerektiren yöntemlerdir.

Bilimsel olarak deney tasarımı 3 temel prensibe sahiptir. Bunlar; deney tekrarı, deneyin sırasının rastgele yapılması ve deneyin bloklanmasıdır (Hinkelmann 2005). Tam faktöriyel deney tasarımında rastsal tam bloklamalar kullanılır. Bloklamanın temel

amacı bilinmeyen ve kontrol edilemeyen hataların deneyi etkilemesini önlemesidir. Eğer bu temel prensipler yerine getirilmezse deneyde bilinmedik hataların ortaya çıkması muhtemeldir. Deney esnasında oluşabilecek hatalardan ve sapmalardan sakınmak için iki yöntem kullanılmaktadır. Bunlar deneylerin rastgele yapılması ve geriye donuk detayların incelenerek gerekli düzetmelerin yapılmasıdır (Cox ve Reid 2000).

Deney tasarımı aracılığıyla, birçok faktörün ürün üzerindeki etkisini ekonomik olarak belirlemek ve varyasyon yaratan faktörlere karşı önlemleri, tasarım aşamasında almak mümkündür. Birçok deney tasarım teknikleri arasında, taguchi metodu sistematik dizaynlarda optimizasyon için başarılı bir şekilde uygulanmaktadır. Bu çalışmada faktör ve seviye sayısı göz önüne alınarak $2 \times 16 = 32$ tane deney yapıldı. Ancak, tam faktöriyel deney tasarımı kullanılırsa, $2 \times 4^5 = 2048$ tane deney yapılması gerekirdi. Bu da çok büyük bir oranda zamandan, malzemedenden, emekten vs. tasarruf etmemizi sağlar. Deneysel maliyetleri minimuma seviyede tutan Taguchi yönteminin diğer klasik deney tasarım yöntemlerine göre avantajı, performans değerini ortalamasını hedeflenen düzeye getirirken, hedef civarındaki değişkenliği minimum yapması ve laboratuvar ortamında elde edilen optimum şartların gerçek üretim ortamında da elde edilebilmesidir (Çopur 2002).

2.8.1. Taguchi methodu

Taguchi Yöntemi, parametre tasarımı, sistem tasarımı ve tolerans tasarımı üzerine kurulmuş bir deney tasarım ve optimizasyon yöntemidir. En yaygın olarak, kalite güvence sistemleri kapsamında toplanan verilerin, istatistiksel analizinde kullanılmaktadır. Taguchi'nin deney tasarım yöntemi, farklı parametrelerin, farklı seviyeleri arasından optimum kombinasyonu saptamak adına oldukça yararlı bir yöntemdir (Güral 2003).

Taguchi metodunda deneylerin sonuçları aşağıdaki amaçlardan birini ya da daha fazlasını gerçekleştirmek için analiz edilir.

- ✓ Bir ürün veya bir proses için en iyi veya optimum şartları belirlemek,
- ✓ Her bir faktörün katkısını tahmin etmek,
- ✓ Optimum şartlar altında cevabı (response) tahmin etmek.

Optimum şart her bir faktörün ana etkileri çalışılarak belirlenir ve bu ana etkiler faktörlerin etkilerinin genel eğilimlerini gösterir. Karakteristik yani istenen sonucu yüksek değer mi yoksa düşük değer mi ortaya çıkarttığı bilindiğinde en iyi sonuçları ürettiği beklenen faktörlerin seviyeleri tahmin edilebilir. Varyans analizi (analysis of variance: ANOVA), her bir faktörün yüzde etkisini belirlemek için deney sonuçlarına çoğunlukla uygulanan yaygın bir istatistiksel işlemdir. Bir analiz için verilen ANOVA tablosu hangi faktörlerin kontrol edilmesi gerektiğinin belirlenmesine yardımcı olur.

Optimum şartlar belirlendiğinde genellikle bir doğrulama deneyi yapmak iyi bir uygulamadır. Bununla birlikte optimum olmayan şartlarda yürütülen deney sonuçlarından optimum şartlardaki performansı tahmin etmek mümkündür. Taguchi, tüm analizi gerçekleştirmek için iki farklı yol teklif etmiştir. Birincisi bir tek çalışmanın sonucunu veya tekrarlanan çalışmaların ortalamalarını ana etki ve yukarıda ifade edilen ANOVA analizleri ile değerlendiren standart yaklaşımdır.

F testi proses parametrelerinin çözünme prosesi üzerinde önemli bir etkiye sahip olup olmadıklarını anlamak için iyi bir vasıta. Genel olarak, F değeri büyüdükçe çözünme üzerinde proses parametresinin etkisi de artar. Performans karakteristiği ve ANOVA analizi yardımıyla, proses parametrelerinin optimal kombinasyonu belirlenebilir.

Çok parametrelili çalışmalar için kuvvetle önerilen ikinci yaklaşım ise analizdeki aynı adımlar için S/N oranını kullanır (signal to noise ratio). S/N analizi, sonuçlardaki değişimlerden proses şartları için en sağlıklı (robust) grubu belirler.

Elde edilen her hangi bir ürünün kalitesi ölçümün niteliğine bakılmaksızın tek bir kriterle ya da birden çok kriterin bir kombinasyonu ile ölçüldüğünden, yapılan ölçüm aşağıdaki üç karakteristiğin birine ait olacaktır.

- ✓ Daha yüksek daha iyi
- ✓ Daha küçük daha iyi
- ✓ Nominal daha iyi

Daha büyük daha iyi durumu için:

$$SN_L = -10 \log \left(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{1}{y_i^2} \right) \quad (2.11)$$

Daha küçük daha iyi durumu için:

$$SN_s = -10 \log \left(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{1}{y_i^2} \right) \quad (2.12)$$

ifadesi optimizasyon kriteri olarak geliştirilmiştir.

Taguchi yönteminde deneysel maliyetleri makul seviyede tutabilmek amacıyla yüksek kesirli deney tasarım modelleri kullanıldığı için, tespit edilen optimum çalışma şartlarına karşılık gelen deney çalışma süresince yapılmamış olsa da optimum çalışma şartlarına karşılık gelen performans değeri yani çözündürme yüzdesi tahmin edilebilir.

Bu amaçla:

$$Y_i = \mu + X_i + e_i \quad (2.13)$$

ifadesinden yararlanılır. Deneysel sonuçlara bağlı olarak hesaplanan (2.14) eşitliği bir nokta tahmini olduğu için doğrulama deneyi sonuçlarının ne ölçüde anlamlı olduğunu belirlemek için tahmin hatasının güven limitleri oluşturulmalıdır. Tahmin hatası deneysel Y_i ile tahmin edilen Y_i arasındaki farktır. Tahmin hatası için güven limiti aşağıdaki eşitlikle hesaplanır.

$$Se = 2 \sqrt{\left[\frac{1}{n_0} \right] \sigma_e^2 + \left[\frac{1}{n_r} \right] \sigma_e^2} \quad (2.14)$$

$$\sigma_e^2 = \frac{\text{hatadan dolayı karelerin toplamı}}{\text{hatadan dolayı serbestlik derecesi}} \quad (2.15)$$

$$\frac{1}{n_0} = \frac{1}{n} + \left[\frac{1}{n_{A_i}} - \frac{1}{n} \right] + \left[\frac{1}{n_{B_i}} - \frac{1}{n} \right] + \left[\frac{1}{n_{C_i}} - \frac{1}{n} \right] \quad (2.16)$$

burada Se iki standart sapmalı güven limiti, n deney düzenindeki satır sayısı ve n_r doğrulama deneyi için tekrarlama sayısı n_{A_i} , n_{B_i} , n_{C_i} ... A_i , B_i , C_i seviyelerinin tekrarlama sayısıdır. Eğer tahmin hatası bu limitler dışında ise toplanabilir modelin yeterli olmama olasılığından şüphelenilmelidir. Aksi halde toplanabilir modelin uygun olduğu kabul edilebilir.

Bir doğrulama deneyi kontrol parametreleri arasındaki iç etkileşmelerin mevcudiyetini belirlemede güçlü bir vasıta. Optimum şartlardaki tahmin değeri deneysel değere uymadığı takdirde iç etkileşmelerin önemli olduğu anlaşılır. Tahmin değeri deneysel

değere uyarsa iç etkileşmelerin muhtemelen önemli olmadığı ve toplanabilir modelin iyi bir yaklaşım olduğu anlaşılır. Denemelerin sırası deney tasarımı ortogonal düzendeki kolonlara parametreleri yerleştirerek elde edilir. Deneylerin sırası başlangıçta göz önüne alınmamış olan ve sonuçları negatif olarak etkileyebilen noise kaynaklarından sakınmak için rastgele yapılmalıdır.

Deneysel sonuçlar yüzde konsantrasyon cinsinden elde edilmiş ise eşitlik 2.13 kullanılmadan önce elde edilen değerlerin omega dönüşümü yapılır. Bu dönüşüm için:

$$\Omega(db) = 10 \log \left(\frac{p}{1-p} \right) \quad (2.17)$$

eşitliği kullanılır. Eşitliklerle hesaplamalar yapıldıktan sonra ise yine eşitlik 2.17 yardımı ile ters dönüşüm yapılarak ilgili değerler belirlenir.

Deneysel maliyetleri minimum seviyede tutan Taguchi yönteminin klasik deney tasarım yöntemlerine göre avantajı, performans değerinin ortalamasını hedeflenen düzeye getirirken hedef civarındaki değişkenleri minimum yapması ve laboratuvar çalışmaları ile belirlenen optimum şartların gerçek üretim ortamında da kullanılabilmesidir.

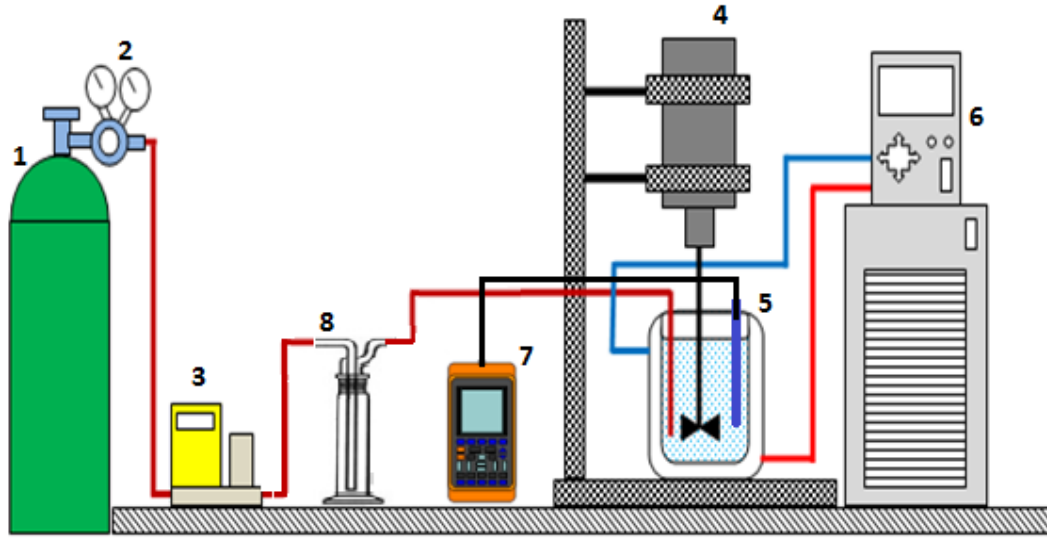
3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyallerin Temini ve Deneyler İçin Hazırlanması

Çalışmalarda kullanılan üleksit cevheri Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü'nün Bigadiç' deki tesislerinden temin edilmiştir. Bu örnekler öğütülmüş ve standart eleklerden geçirilerek elek fraksiyonlarına ayrılmıştır. Optimizasyon çalışmaları için -250 μm , -180 μm ve -150 μm , tane boyutunda örnekler hazırlanmıştır. Kullanılan cevherin analizi aşağıda verilmiştir. Cevher analizi için belli bir miktar cevher alınarak asitle çözündürülmüş ve çözeltilisinde çeşitli analizler yapılmıştır. Cevherin analizi işleminde cevherin içerdiği B_2O_3 miktarı titrimetrik yöntemle Na_2O , CaO , MgO ve K_2O analizleri iyon kromatografisi cihazı ile yapılmıştır. Ayrıca denemelerde kullanılan üleksit mineralinin X Ray Difraktogramı ise şekil 3.1. de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Denemelerde kullanılan üleksit cevherinin kütlece yüzde bileşimi

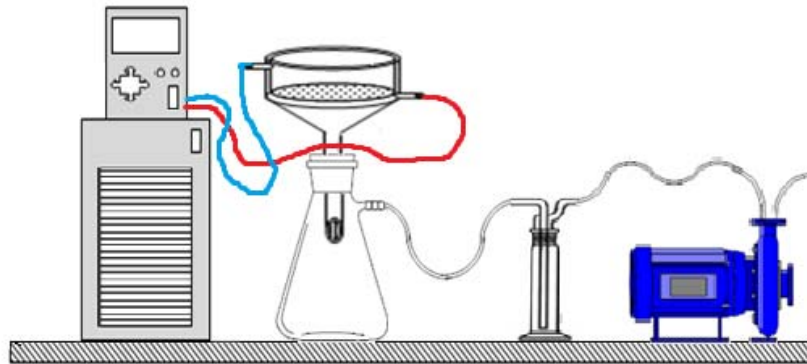
Elek Fraksiyonu	% B_2O_3	% Na_2O	% CaO	% K_2O	% MgO	% $\text{H}_2\text{O}+\text{Diğ.}$
-250 μm	38,80	6,65	15,95	0,56	1,34	36,70
-180 μm	38,66	6,41	16,55	0,54	1,31	36,53
-150 μm	38,96	6,85	16,25	0,55	1,38	36,01



Şekil 3.2. Çözündürme deneyleri için kullanılan deney düzeneği
1-SO₂ gaz tüpü, SO₂ gaz regülatörü, 3-dijital kütle akış kontrollü flovmetre, 4-mekanik karıştırıcı, 5-Reaktör, 6-Sabit sıcaklık sirkülatörü, 7- pH metre, 8-Gaz yıkama şişesi

3.2.2. Sıcak filtrasyon için kullanılan düzenek

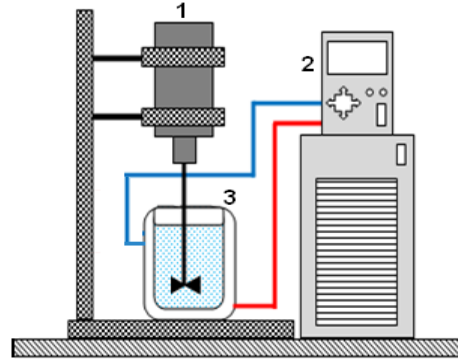
Deney esnasında çözündürülen borik asit asitin tamamını çözelti ortamına alabilmek için filtrasyon esnasında sıcak çözeltinin sıcaklığını muhafaza edebilmesi büyük önem arz etmektedir. Bunu sağlayabilmek için bir sabit sıcaklık sirkülatörüne bağlanmış ceketli bir buchner hunisi ihtiva eden bir filtrasyon düzeneği kurulmuştur. Bu işlem için kullanılan deney düzeneği Şekil 3.3’de verilmiştir.



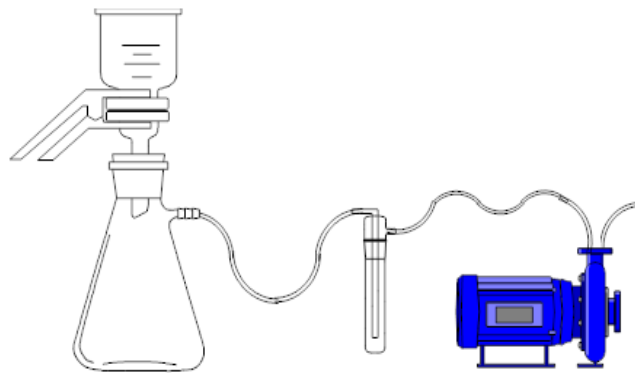
Şekil 3.3. Sıcak süzme işlemi için kullanılan düzenek

3.2.3 Kristallendirme işlemi için kullanılan düzenek

Sıcak filtrasyon işlemi sonrasında kristalizasyon işlemi için yine soğutmalı bir sirkülatör, ceketli bir cam reaktör ve mekanik karıştırıcıdan oluşan bir deney düzeneği kullanılmıştır. Elde edilen ürün borik asit kristalleri bir klasik vakum filtrasyon düzeneği kullanılarak filtrelenmiş ve çözeltisinden ayrılmıştır. Kristallendirme işlemleri için kullanılan deney düzeneği Şekil 3.4’de ve ürün borik asitlerin süzülmesi için kullanılan düzenek Şekil 3.5’de verilmektedir.



Şekil 3.4. Kristallendirme işlemleri için kullanılan deney düzeneği



Şekil 3.5. Ürün borik asitlerin süzülmesi için kullanılan düzenek

3.3.Optimizasyon Denemelerinin Tasarlanması ve Analizi

Bu çalışmalarda optimizasyon metodu olarak Taguchi metodu kullanılmıştır. Taguchi metodunun kullanımı aşağıdaki beş aşamada gerçekleştirilir (Phadke 1989).

- ✓ Performans karakteristiğinin belirlenmesi ve proses parametrelerinin seçilmesi
- ✓ Prosesin parametre seviyelerinin ve parametreler arasındaki olası iç etkileşimlerin belirlenmesi
- ✓ Uygun ortogonal düzenin seçilmesi ve parametrelerin yerleştirilmesi
- ✓ Ortogonal düzende deneylerin gerçekleştirilmesi
- ✓ Performans karakteristiklerinin hesaplanması
- ✓ ANOVA ve performans karakteristiklerini kullanarak deneysel sonuçların analiz edilmesi
- ✓ Proses parametrelerinin optimal seviyelerinin belirlenmesi
- ✓ Doğrulama deneyleri ile optimum şartların teyit edilmesi

Buna göre, parametre seviyeleri ön denemeler ışığında belirlendi ve ortogonal deney tasarımına yerleştirildi. Proses üzerinde kontrol edilemeyen etkileri (noise sources) belirlemek için denemeler farklı zamanlarda aynı şartlarda iki defa tekrarlandı. Optimizasyon kriteri olarak daha büyük daha iyi performans karakteristiği seçildi (Eşitlik 2.11).

Optimum şartlara karşılık gelen performans değerleri eşitlik 2.13 ile verilmiş olan modelle hesaplandı. Deneysel sonuçlar % olarak verildiği için eşitlik 2.13 kullanılmadan önce eşitlik 2.17 ile verilen Ω dönüşümü yapıldı. Daha sonra eşitlik 2.13 den elde edilen Y_i değerine ters Ω dönüşümü yapıldı.

Eşitlik 2.13 den hesaplanan değer bir nokta tahmin olduğundan, toplanabilir modelin(additive model) yeterli olup olmadığını anlamak için Eşitlik 2.14'den tahmin hatasının güven aralıkları hesaplandı.

3.4. Analiz Yöntemleri

Denemeler sonunda elde edilecek çözeltilerde ve katı örneklerdeki B₂O₃ analizleri titrimetrik yöntemle, Sodyum analizleri Sherwood marka 410 model bir alev fotometresi ile, kalsiyum analizleri alev fotometresi ve titrimetrik yöntemle yapılmıştır. Magnezyum analizi titrimetrik yöntemle veya Atomik absorpsiyon spektrometresi yapılmıştır. Sülfat ve sülfat analizleri gravimetrik ve volumetrik yöntemlerle yapılmıştır. Yaş kimyasal analizler ve spektrofotometrik analizlerde uygulanacak yöntemler aşağıda verilmiştir.

3.4.1. Bor tayini

Denemelerde bor analiz metodu olarak Spektrofotometrik metot (Franson et al. 1985) ve potansiyometrik metod kullanılacaktır. Spektrofotometrik metot asidik ortamda borun indikatör olarak kullanılan karmin ile verdiği renk değişimine dayanır. Spektrofotometrede bor analizi için belirlenen dalga boyu 585 nm'dir.

Potansiyometrik yöntemde ise, borik asidin polialkollerle verdiği kompleksten yararlanılır. Borik asit çok zayıf bir asittir ($K_a = 5,81 \times 10^{-10}$). Bu haliyle borik asidi bir bazla titre etmek mümkün değildir. Ancak borik asit çözeltisine bir polialkol (bu çalışmada mannitol kullanılacaktır) ilave edildiği zaman aşağıdaki reaksiyona göre oluşan kompleksin asit sabiti 10^{-5} mertebesindedir.



Bu reaksiyonla serbest hale gelen borik asit, pKa değeri yaklaşık 4 olan tek değerli bir asit gibi davranır ve ayarlı KOH çözeltisi ile titre edilebilir. Böylece 1 eşdeğer gram KOH, bir mol borik asite karşılık gelir. Çözeltide bor tayini yapılmadan önce ortamın pH'sı pH-metre yardımı ile 7,60'a ayarlandıktan sonra ortama 5 g mannitol ilave edilir

ve ortamın pH'sı tekrar 7,60'a ulaşıncaya kadar 0,5 N KOH çözeltisi ile titre edilir. Burada, 1 mL 0,5 N KOH 17,41 mg B_2O_3 'e karşılık gelmektedir (Demircioğlu 1972).

3.4.2. Kalsiyum tayini

Denemeler esnasında çözeltilerdeki kalsiyum analizi kompleksometrik metotla yapılmıştır. Bu metotda, 10 mL örnek 250 mL'lik bir erlene alınmıştır. Üzerine 20 mL su 2 mL %20'lik KOH çözeltisi, ve 20-30 mg indikatör karışımı ilave edildikten sonra 0,1M Titripleks III ile titre edilmektedir. Dönüm noktasında çözeltinin rengi pembeden menekşeye döner. 1 mL Titripleks III 5,6 mg CaO e tekabül eder. Burada kullanılan indikatör toz halde olup 0,3 g müreksidi 40 g K_2SO_4 ile bir havanda iyice karıştırarak hazırlanır (Gülensoy 1984).

3.4.3. Magnezyum tayini

Denemeler esnasında çözeltilerdeki magnezyum analizi kompleksometrik metotla yapılacaktır. Bu metotda, 10 mL örnek 250 mL'lik bir erlene alınır. Bu erlene 25 mL su ve 5 mL tampon çözelti konulduktan sonra bir kaç damla %10'luk KCN çözeltisi ilave edilir. 20-30 mg kadar indikatör katıldıktan sonra 0,1 M Titripleks III çözeltisi ile titre edilir. Titrasyonun dönüm noktasında renk şarap kırmızından berrak mavi renge döner. Burada sarfedilen çözelti Ca+Mg miktarlarının toplamına eşittir. Yukarıda Ca için belirlenen sarfiyat çıkarılarak mg sarfiyatı bulunur. 1 ml Titripleks III çözeltisi 4 mg MgO e tekabül eder. Bu tayinde kullanılan indikatör 0,3 g Eriochromschwarz T yi 40 g K_2SO_4 ile bir havanda iyice karıştırarak hazırlanır. Tampon çözelti 60 g NH_4Cl yi 200 ml suda çözerek ve bu çözeltiye 570 mL derişik NH_3 ve 230 mL su ilave ederek hazırlanır (Gülensoy 1984).

3.4.4. Sülfat iyonu tayini

Çözeltide sülfat iyonu konsantrasyonu yeteri kadar büyük ise hidroklorik asitli ortamda (pH=5), sülfat anyonu baryum klorür ($BaCl_2$) ile baryum sülfat ($BaSO_4$) kristalleri halinde çöktürülür.



Çöken madde mavi bant süzgeç kağıdı ile süzülür, yıkanır, kurutulur, yakılır, $BaSO_4$ olarak tartılır. ve 1 litredeki miktara çevrilir. Buradan sülfat miktarı:

$$\text{Sülfat miktarı (g/L)} = BaSO_4 \text{ ağı(g)} \times [1000/\text{alınan çözelti miktarı(mL)}] \times 96/233$$

ifadesinden hesaplanır. Sülfat iyonu konsantrasyonu ppm mertebesinde ise aynı pH şartlarında $BaCl_2$ çözeltisi ilave edildiğinde koloidal bir baryum sülfat süspansiyonu elde edilir. Bu süspansiyonun absorpsiyonu ölçülür. Standart eğri ile karşılaştırılarak, sülfat anyonu konsantrasyonu tayin edilir.

Reaktifler

1. Baryum Klorür: 20-30 mesh'lik baryum klorür kristalleri kullanılır. Sülfat iyonunu HCl'li ortamda $BaSO_4$ şeklinde çöktürmek için gereklidir.
2. Stok Sülfat Çözeltisi: Etüvde $105^\circ C$ 'de iki saat kurutulmuş 0,1479 gr anhidrit sodyum sülfat (Na_2SO_4) distile suda çözülür ve litreye tamamlanır. Böylece 100 mg/L sülfat içeren çözelti hazırlanmış olur (Na_2SO_4 , Ma=142 g/mol).

Standart Eğrinin Hazırlanması

Spektrofotometrede standart eğri hazırlamak için stok çözelti yardımıyla değişik (0-40 mg/L) konsantrasyonlarda standart sülfat çözeltileri hazırlanır. Hazırlanan bu standartlar spektrofotometrede ölçülerek 420 nm'de elde edilen absorbanslardan eğri ve eğri denklemini oluşturulur.

Deneyin Yapılışı :

250 mL'lik erlene 100 mL veya 100 mL'ye seyreltilmiş numune alınır. 0,1 M HCl çözeltisi ilave edilerek kaynatılır ve sülfid iyonları varsa uzaklaştırılır. Yaklaşık 0,3 g baryum klorür ilave edilir ve en az 1 dakika tam olarak karışması sağlanır. 420 nm dalga boyunda spektrofotometrede ölçümler yapılır ve okunan değerler standart eğriye uygulanır. Renk ve bulanıklık bulunduğu zaman, baryum klorür ilave edilmeden önce numune kör (blank) olarak ölçülüp sonuç düzeltilir. Sağlıklı neticeler 0-40 mg/L sülfat konsantrasyonları arasında elde edilir. Daha üst değerlerde baryum sülfat konsantrasyonunun stabilitesi düşer.

3.4.5. Sülfid iyonu tayini

Alınan örneğe bir kaç damla H₂O₂ ilave edilir ve sülfidin sülfata dönüşmesi sağlanır. Daha sonra sülfat tayini gibi işlem yapılır. Tayin edilen miktar sülfid ve sülfatın toplam miktarıdır. Bu miktardan çözeltideki sülfat miktarı çıkarılarak sülfitten sülfata dönüşen miktar şu şekilde hesaplanır:

$$\text{Sülfid miktarı (g/L)} = \text{Sülfata dönüşen sülfid miktarı (g/L)} \times 80/96$$

3.4.6. Alev fotometresi ile kalsiyum ve sodyum analizi

Toprak alkali ve alkali metal tuzlarının alevde verdikleri rengin şiddeti konsantrasyonları ile orantılıdır. Alevin sıcaklığı bu element atomlarının rezonans ışıması yapması için gereken miktarda olmalıdır. Rezonans ışıması, atom değerlik elektronlarının bir üst seviyeye çıkması ve oradan tekrar eski yerlerine dönmeleriyle meydana gelir. Bu teoriye göre analiz yapan alev fotometreleri geliştirilmiştir.

Cihazın çalışma prensibi şöyledir; kompresörden gelen hava, basınç ve debisi ayarlandıktan sonra beke girmeden önce bir tromp yardımı ile örnekten emiş yapar. Bekte havanın sürüklediği çözelti, basıncı ve debisi ayarlanmış yakıt ile karıştırılarak yanma bölgesine gelir. Alev sıcaklığı 1200°C'nin üzerine çıkar. Bu sıcaklıkta çözücü buharlaşır ve içinde bulunan tuzların bir kısmı veya tamamı atomlarına ayırır. Bu atomların değerlik elektronlarının yaptıkları rezonans ışımaları bir mercek ile paralel duruma getirilir ve diyaframa, oradan da filtreye gönderilir. Filtre ölçüm yapılacak elemente göre değiştirilir. Örneğin, sodyum miktarı belirlenecekse filtre sadece sarı ışınları geçirir. Filtreden geçen ışınlar detektöre gelir ve meydana gelen akım galvanometreden okunur. Yakıt olarak uyarılma sıcaklığına uygun havagazı, propan, bütan, hidrojen, asetilen; yakıcı olarak da hava ve oksijen kullanılabilir. Bu aygıtla çalışabilmek için çeşitli derişimlerde hazırlanmış çözeltiler ile çalışma grafiği çizilmelidir (Gündüz 1988, Küçük 2003).

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

4.1. Kükürt Dioksit ile Doyurulmuş Sularda Uleksitten Borik Asit Üretiminin Optimum Şartlarının Belirlenmesi

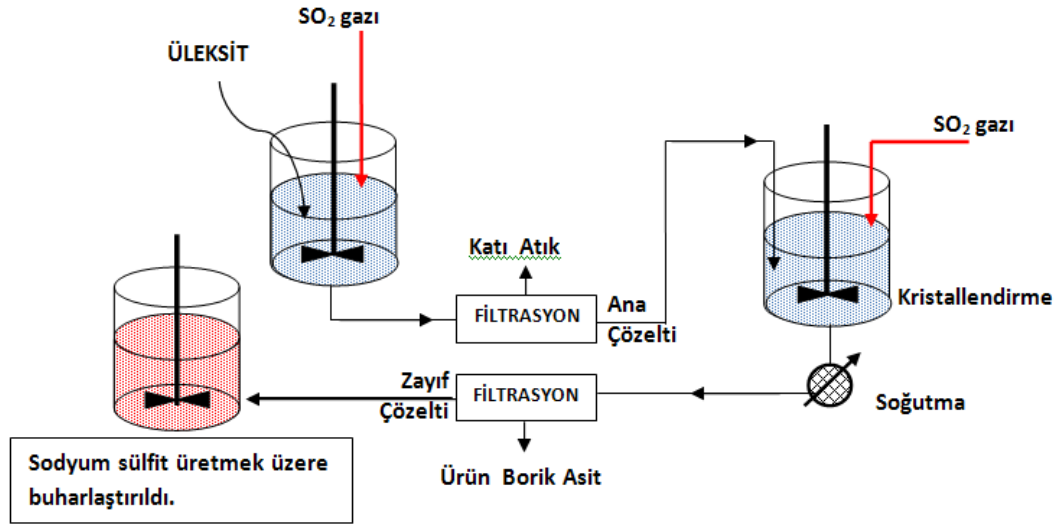
Bu çalışmada kükürt dioksit gazı ile doyurulmuş sularda uleksit mineralinden borik asit ve sodyum sülfid üretimi için en uygun çalışma koşullarının belirlenmesi amaçlanmıştır. Buna göre, öncelikle uleksitin kükürt dioksit gazı ile doyurulmuş sulardaki çözündürülmesinin optimum şartları incelenmiştir. Daha sonra borik asit üretiminin optimum çalışma koşullarını belirlemek için çözünmenin optimum çalışma koşulları esas alınarak döngü denemeleri yapılmıştır.

4.1.1. Çözündürmenin optimum şartlarının belirlenmesi

4.1.1.a. Deneilerin yapılışı

Deneiler için 200 mL saf su alınarak bir sıcaklık kontrollü ceketli reaktörde 20°C’de 25 dak 400 mL/dak debi ile SO₂ gazı geçirilmiştir. Bu işlem sonunda ortalama pH değerlerinin 0,96-0,97 civarında olduğu gözlemlenmiştir. Daha sonra sıcaklık 25°C’ye yükseltilmiş ve deney planında belirlenen deney parametrelerine uygun bir şekilde katı madde ilave edilmiştir. Önceden belirlenmiş olan reaksiyon süresi kadar beklenilip bu süre sonunda alınan karışım bir sıcaklık kontrollü manyetik karıştırıcıda reaksiyon sıcaklığına ulaşınca kadar karıştırılarak ısıtılmıştır. Daha sonra bu karışım bir vakum filtrasyon sisteminde filtrelenerek çözelti katıdan ayrılmıştır. Bu çözelti bir sıcaklık kontrollü ceketli reaktörde kristallendirileceği sıcaklığa kadar soğutulmuştur. Çözeltinin pH değeri, deney şartı olan kristallendirme sıcaklığında, önceden belirlenmiş ve bir deney şartı olan pH değerine düşünceye kadar çözeltiden SO₂ gazı geçirilmiştir. Bu aşamada katı borik asit ürününün oluştuğu gözlemlenmiştir. Oluşan ürün borik asit yine bir vakum filtrasyon sisteminde filtrelenerek çözeltiden ayrılmıştır. Kalan çözelti bir behere alınarak, Sodyum sülfid elde edilmek üzere, bir ısıtıcılı manyetik karıştırıcıda

kariştırılarak kuruluğa kadar buharlaştırılmıştır. Uygulanan deneysel prosedürün şematik gösterimi Şekil 4.1’de verilmiştir.



Şekil 4.1. Optimizasyon denemelerinde uygulanan deneysel prosedürün şematik gösterimi

4.1.1.b. Deney tasarımı ve parametrelerin belirlenmesi

Kükürt dioksit ile doyurulmuş sularda uleksit çözünmesinin optimum şartları, bir istatistiksel deney tasarımı metodu olan Taguchi istatistiksel deney tasarımı metoduyla belirlenmiştir. Buna göre 5 parametre ve her bir parametre için de 3 farklı seviyenin incelenmesi düşünülerek L18 Taguchi faktöriyel fraksiyonel deney tasarımı planı kullanılmıştır. Denemelerde kullanılan L18 ortogonal deney planı izelge 4.1’de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Denemelerde kullanılan L 18 ortogonal deney planı

Deney No	Parametreler ve Seviyeleri				
	A	B	C	D	E
1	1	1	1	1	1
2	1	2	2	2	2
3	1	3	3	3	3
4	2	1	1	2	2
5	2	2	2	3	3
6	2	3	3	1	1
7	3	1	2	1	3
8	3	2	3	2	1
9	3	3	1	3	2
10	1	1	3	3	2
11	1	2	1	1	3
12	1	3	2	2	1
13	2	1	2	3	1
14	2	2	3	1	2
15	2	3	1	2	3
16	3	1	3	2	3
17	3	2	1	3	1
18	3	3	2	1	2

Optimizasyon denemelerinde incelenecek olan parametreler ve bu parametrelerin seviyeleri daha önce yapılan ön denemelerden elde edilen sonuçlara dayanılarak belirlenmiştir. Buna göre sıcaklık, katı-sıvı oranı, tane boyutu, karıştırma hızı ve zaman incelenecek parametreler olarak belirlenmiştir. Bu parametrelerin seviyeleri belirlenirken, parametrelerin incelenen seviyelerinin endüstriyel çapta uygulanabilir olarak seçilmesine dikkat edilmiştir. Optimizasyon denemelerinde kullanılan parametreler ve bu parametrelerin seviyeleri Çizelge 4.2’de verilmiştir.

Çizelge 4.2. Denemelerde kullanılan parametreler ve seviyeleri

Parametreler		Seviye		
		1	2	3
A	Reaksiyon sıcaklığı (°C)	70	80	90
B	Katı/sıvı oranı (g/mL)	0,25	0,30	0,35
C	Zaman (dakika)	20	25	30
D	Karıştırma Hızı (dev/dak)	400	500	600
E	Tane boyutu (µm)	-250	-180	-150

4.1.2. B₂O₃ çözüldürülmesinin optimizasyonu

Belirlenen parametreler ortogonal deney tasarımına yerleştirildi. Proses üzerinde kontrol edilemeyen etkileri (noise sources) belirlemek için denemeler farklı zamanlarda aynı şartlarda iki defa tekrarlandı. Geriye kalan katı kısımda ve ana çözeltilerde yapılan B₂O₃ ve Na₂O analizlerine göre, çözeltiye geçen B₂O₃ ve Na₂O miktarları tesbit edilmiş ve bu miktarlar başlangıçta cevherde bulunan toplam B₂O₃ ve Na₂O miktarlarına oranlanarak çözünme değerleri hesaplanmıştır. Bu denemelerden elde edilen, B₂O₃ için çözünme değerleri Çizelge 4.3’de verilmiştir.

Çizelge 4.3. Optimizasyon denemelerinden elde edilen, B₂O₃ için çözünme kesirleri

Deney No	Parametreler ve Seviyeleri					Deneylerden elde edilen B ₂ O ₃ Çözünme değerleri			
	A	B	C	D	E	1.Seri	2.Seri	Ortalama	S/N Oranı
1	1	1	1	1	1	89,07	89,05	89,06	38,9937
2	1	2	2	2	2	89,56	89,24	89,40	39,0267
3	1	3	3	3	3	87,23	88,48	87,85	38,8747
4	2	1	1	2	2	97,08	95,06	96,07	39,6503
5	2	2	2	3	3	95,54	95,52	95,53	39,6028
6	2	3	3	1	1	88,65	88,93	88,79	38,9673
7	3	1	2	1	3	98,40	98,25	98,33	39,8533
8	3	2	3	2	1	97,24	95,54	96,39	39,6796
9	3	3	1	3	2	91,40	92,85	92,13	39,2867
10	1	1	3	3	2	88,45	90,67	89,56	39,0403
11	1	2	1	1	3	88,55	88,54	88,55	38,9433
12	1	3	2	2	1	84,52	82,94	83,73	38,4565
13	2	1	2	3	1	93,81	92,69	93,25	39,3925
14	2	2	3	1	2	91,23	91,14	91,19	39,1985
15	2	3	1	2	3	84,50	86,10	85,30	38,6178
16	3	1	3	2	3	95,15	95,10	95,13	39,5659
17	3	2	1	3	1	91,22	92,15	91,68	39,2456
18	3	3	2	1	2	87,20	87,62	87,41	38,8312

Çözündürme deneyleri sonucunda çözeltiye geçen B₂O₃ miktarına göre 4.1 eşitliği ile hesaplanan, parametrelerin marjinal ortalama değerleri (Y_m), Çizelge 4.4’de verilmiştir.

$$Y_m = \sum_{j=1}^n \frac{x_{ij}}{n} \quad (4.1)$$

x_{ij} : Bir parametrenin i seviyesindeki çözünme kesri

n : i seviyesindeki deney sayısı

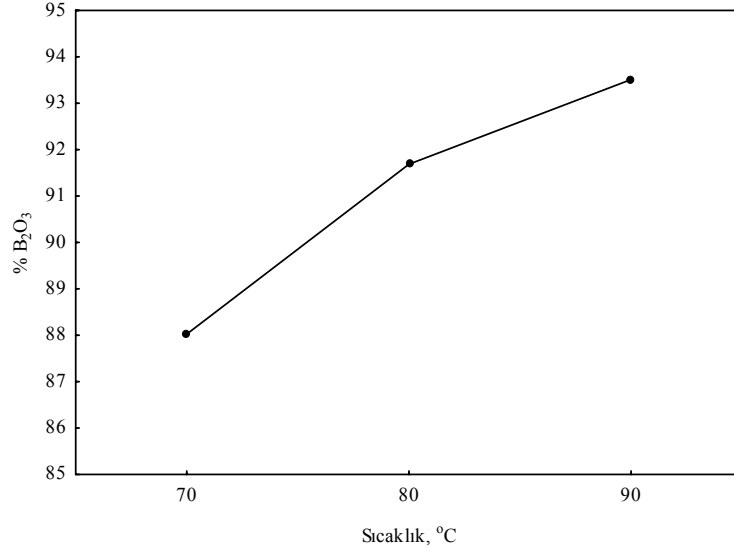
i : Parametre seviyesi

j : i seviyesindeki deney numarası

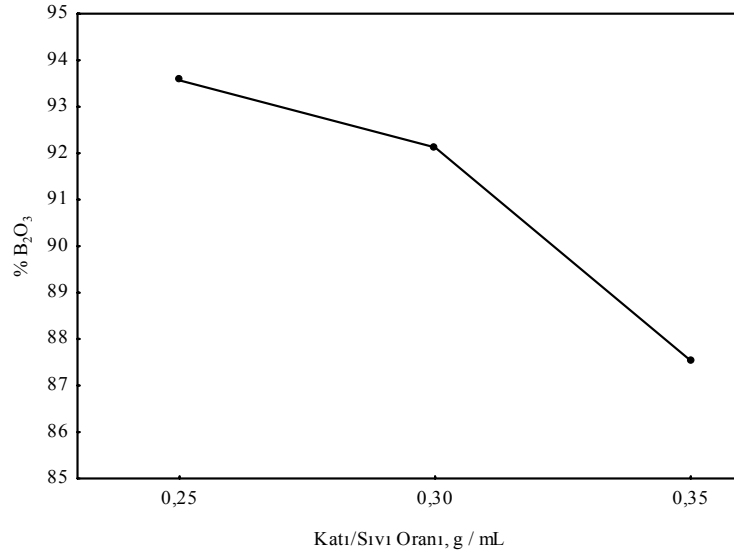
Çizelge 4.4. B₂O₃ çözünürlüğü için marjinal ortalama değerleri

Parametre	Seviye	Ym
A (Sıcaklık)	1	88,0250
	2	91,6875
	3	93,5100
B (Katı/Sıvı Oranı)	1	93,5650
	2	92,1225
	3	87,5350
C (Zaman)	1	90,4642
	2	91,2742
	3	91,4842
D (Karıştırma Hızı)	1	90,5525
	2	91,0025
	3	91,6675
E (Tane Boyutu)	1	90,4842
	2	90,9583
	3	91,7800

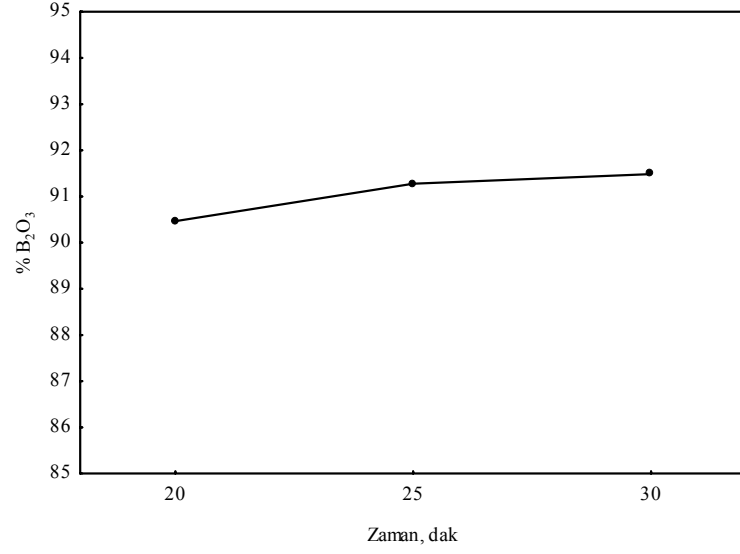
Ym verilerinden faydalanılarak marjinal ortalamalar ile ilgili parametreye ait seviyeler arasında çizilen grafikler Şekil 4.2-4.6'da gösterilmiştir.



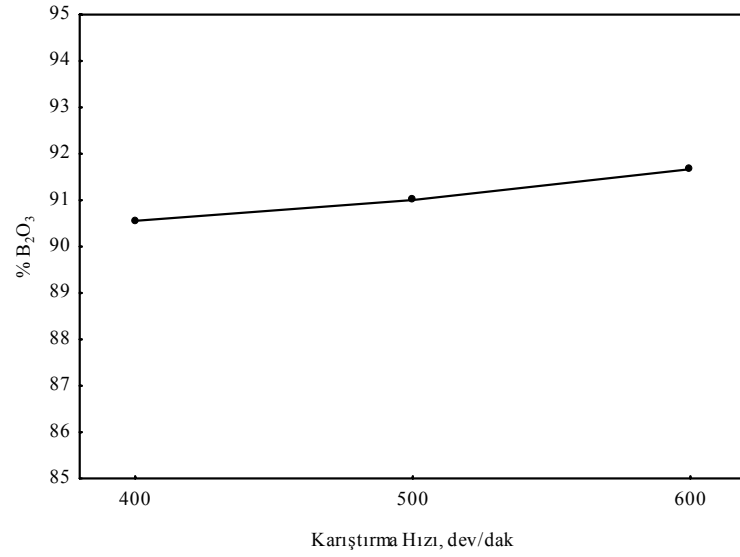
Şekil 4.2. Reaksiyon sıcaklığının B₂O₃'ün çözünürlüğü üzerine etkisi



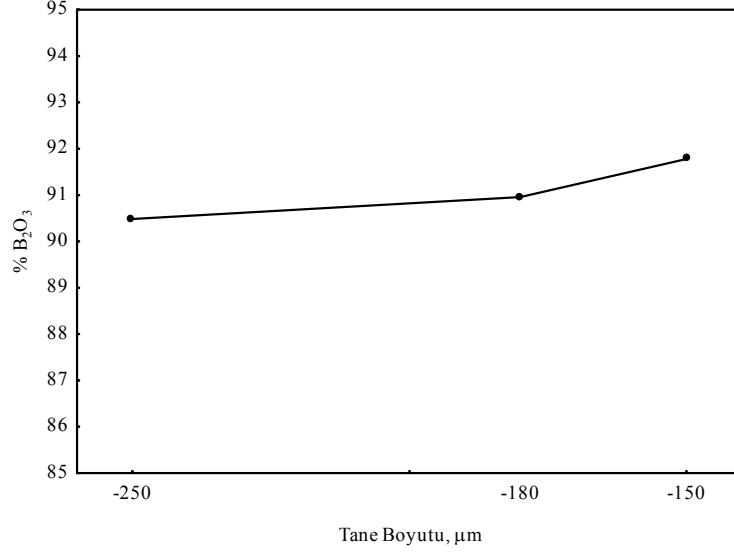
Şekil 4.3. Kati/sıvı oranının B₂O₃'ün çözünürlüğü üzerine etkisi



Şekil 4.4. Reaksiyon süresinin B₂O₃'ün çözünürlüğü üzerine etkisi



Şekil 4.5. Karıştırma hızının B₂O₃'ün çözünürlüğü üzerine etkisi



Şekil 4.6. Tane boyutunun B₂O₃'ün çözünürlüğü üzerine etkisi

Yukarıda verilen grafiklere göre, uleksit mineralinin yapısındaki B₂O₃ ün çözdürülerek çözeltiye alınmasında, sıcaklık ve zamanın artmasıyla çözünmenin arttığı, katı sıvı oranı ve tane boyutunun artmasıyla ise çözünmenin azaldığı görülmektedir. Ayrıca karıştırma hızının çok etkin olmadığı da görülmektedir. Buna göre, yukarıda Çizelge 4.2'de verilen deneysel şartlar altında, uleksit cevherindeki B₂O₃ ün çözdürülmesi için optimum şartlar, A₃ (90°C), B₁ (0,25 g/mL), C₃ (30 dak), D₃ (600 rpm), E₃ (-150 µm) dir.

4.1.2.a. B₂O₃ çözünmesi için varyans analizi

Bir bilgisayar yardımıyla, toplanan veriler kullanılarak etkin parametreleri ve bu parametrelerin çözünme prosesi üzerindeki güven seviyelerini bulmak için varyans analizi (ANOVA) yapıldı. B₂O₃ çözdürülmesi için, ANOVA analizi sonuçları Çizelge 4.5'de verilmiştir. Buna göre, B₂O₃ çözünmesinde parametrelerin etkinlik sırası katı/sıvı oranı, sıcaklık, zaman, tane boyutu ve karıştırma hızıdır.

Çizelge 4.5. Optimizasyon deneylerinde B₂O₃ için ANOVA tablosu

Parametreler	SS	dF	MS	F	P
A	93,6413	2	46,82064	5,950156	0,030917
B	118,9737	2	59,48686	7,559832	0,017829
C	3,4812	2	1,74060	0,221203	0,806950
D	3,7759	2	1,88795	0,239928	0,792897
E	5,1583	2	2,57915	0,327769	0,731018
Hata	55,0817	7	7,86881		

4.1.3. Na₂O çözümlenmesinin optimum şartlarının belirlenmesi

Önerilen proses ile cevherde bulunan Na₂O'nun Na₂SO₃ şeklinde yan ürün olarak kazanılması hedeflenmektedir. Buna göre uleksit cevherinin yapısında bulunan Na₂O in maksimum oranda çözümlenerek çözeltiliye alınması amaçlanmıştır. Çözümlenme denemelerinden elde edilen çözeltiler analiz edilerek cevherin içerdiği toplam Na₂O'in çözeltiliye geçen miktarları belirlenmiştir. Denemelerde uygulanan deney planı ve deneylerden elde edilen sodyum için çözünme kesirleri Çizelge 4.6'da verilmiştir.

Çizelge 4.6. Denemelerde uygulanan deney planı ve deneylerden elde edilen sodyum için çözünme kesirleri

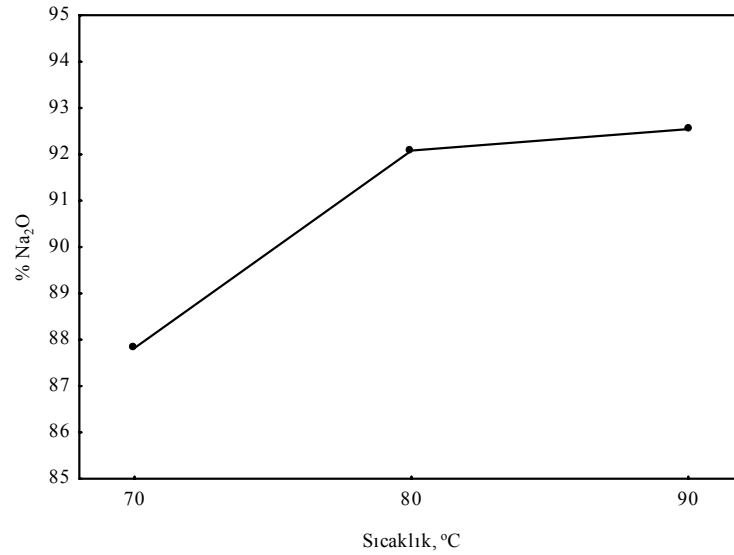
Deney No	Parametreler ve Seviyeleri					Deneylerden elde edilen Na ₂ O Çözünme değerleri			
	A	B	C	D	E	1.Seri	2.Seri	Ortalama	S/N Oranı
1	1	1	1	1	1	85,86	86,87	86,37	38,7263
2	1	2	2	2	2	87,27	87,38	87,33	38,8228
3	1	3	3	3	3	91,48	91,42	91,45	39,2237
4	2	1	1	2	2	96,05	96,03	96,04	39,6490
5	2	2	2	3	3	92,61	92,27	92,44	39,3172
6	2	3	3	1	1	88,77	89,71	89,24	39,0108
7	3	1	2	1	3	97,69	98,86	98,28	39,8484
8	3	2	3	2	1	92,28	91,29	91,79	39,2551
9	3	3	1	3	2	88,72	88,71	88,72	38,9599
10	1	1	3	3	2	92,08	92,09	92,09	39,2838
11	1	2	1	1	3	86,18	85,17	85,68	38,6566
12	1	3	2	2	1	85,03	83,02	84,03	38,4863
13	2	1	2	3	1	94,13	93,68	93,91	39,4537
14	2	2	3	1	2	92,13	90,74	91,44	39,2215
15	2	3	1	2	3	94,13	84,71	89,42	38,9925
16	3	1	3	2	3	94,13	91,12	92,63	39,3311
17	3	2	1	3	1	94,13	93,82	93,98	39,4602
18	3	3	2	1	2	90,13	89,66	89,90	39,0746

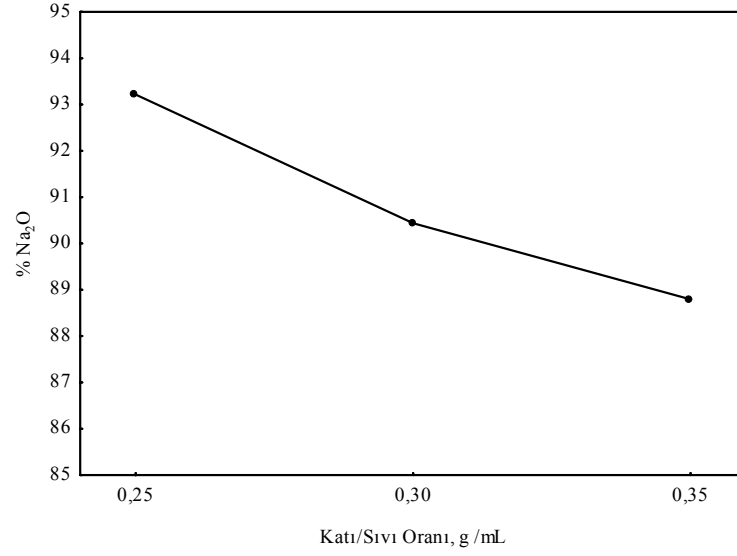
Burada verilen çözünme kesirleri ve eşitlik 4.1 kullanılarak her bir parametrenin her bir seviyesi için marjinal ortalama değerleri (Y_m) hesaplanmıştır. Na₂O çözüldürülmesi için hesaplanan marjinal ortalama değerleri (Y_m) Çizelge 4.7'de verilmiştir.

Çizelge 4.7. Na₂O çözünürlüğü için marjinal ortalama değerler

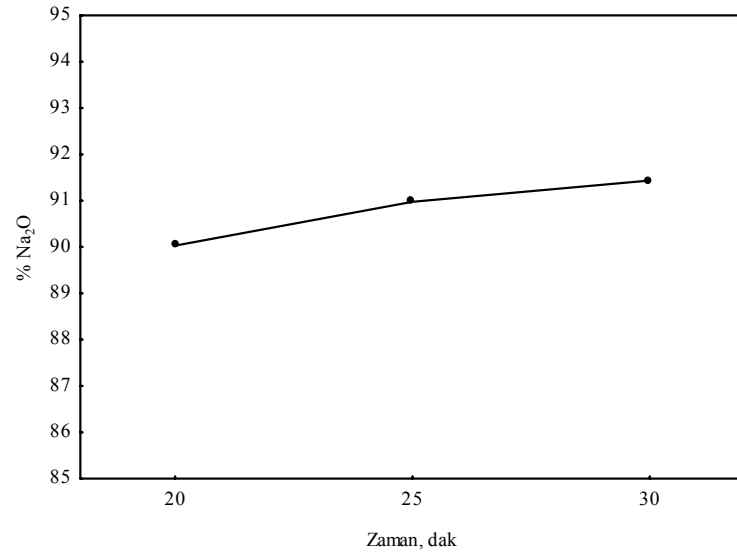
Parametre	Seviye	Ym
A (Sıcaklık)	1	87,8208
	2	92,0800
	3	92,5450
B (Katkı/Sıvı Oranı)	1	93,2158
	2	90,4392
	3	88,7908
C (Zaman)	1	90,0317
	2	90,9775
	3	91,4367
D (Karıştırma Hızı)	1	90,1475
	2	90,2033
	3	92,0950
E (Tane Boyutu)	1	89,8825
	2	90,9158
	3	91,6475

Ym verilerinden faydalanılarak marjinal ortalamalar ile ilgili parametreye ait seviyeler arasında çizilen grafikler ise Şekil 4.7-4.11'de gösterilmiştir. Her bir grafikte maksimum noktanın sayısal değeri o parametrenin en iyi değerini gösterir.

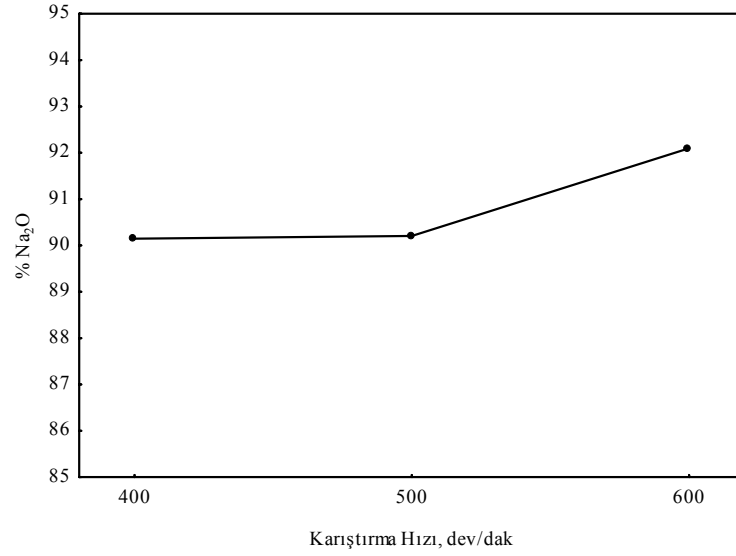
**Şekil 4.7.** Reaksiyon sıcaklığının Na₂O'in çözünürlüğü üzerine etkisi



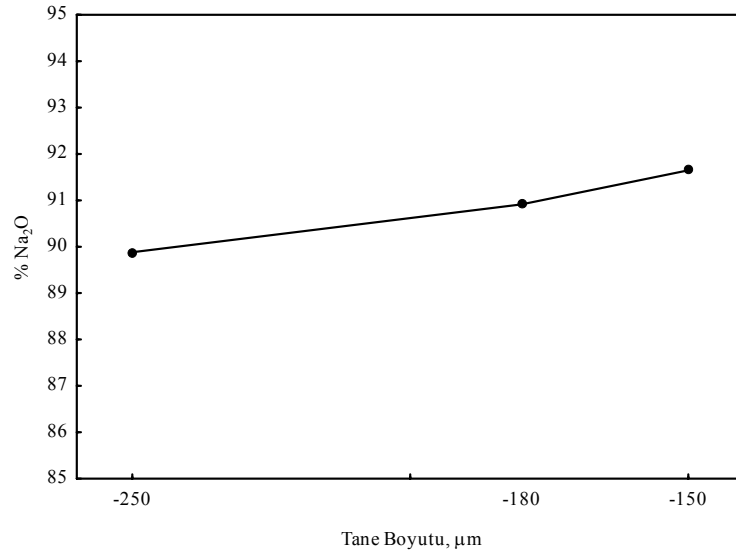
Şekil 4.8. Kırtı/Sıvı oranının Na₂O'ın çözünürlüğü üzerine etkisi



Şekil 4.9. Reaksiyon süresinin Na₂O'ın çözünürlüğü üzerine etkisi



Şekil 4.10. Karıştırma hızının Na₂O'ın çözünürlüğü üzerine etkisi



Şekil 4.11. Tane boyutunun Na₂O'ın çözünürlüğü üzerine etkisi

Yukarıda verilen grafiklere göre, Çizelge 4.7'de verilen deneysel şartlar altında, uleksit cevherindeki Na₂O' nun çözündürülmesi için optimum şartlar, A₃ (90°C), B₁ (0,25 g/mL), C₃ (30 dak), D₃ (600 rpm), E₃ (-150 µm) dir.

4.1.3.a. Na₂O çözüldürülmesi için varyans analizi

Bir bilgisayar yardımıyla, toplanan veriler kullanılarak etkin parametreleri ve bu parametrelerin çözüme prosesi üzerindeki güven seviyelerini bulmak için varyans analizi (ANOVA) yapıldı. Na₂O çözüldürülmesi için, ANOVA analizi sonuçları Çizelge 4.8’de verilmiştir. Buna göre, Na₂O çözüldürmesinde parametrelerin etkinlik sırası sıcaklık, katı/sıvı oranı, karıştırma hızı, tane boyutu ve zamandır.

Çizelge 4.8. Optimizasyon deneylerinde Na₂O için ANOVA tablosu

Parametreler	SS	dF	MS	F	P
A	81,34895	2	40,67448	5,250709	0,040466
B	60,01501	2	30,00751	3,873699	0,073678
C	6,15892	2	3,07946	0,397531	0,686238
D	14,74855	2	7,37428	0,951953	0,430835
E	9,43668	2	4,71834	0,609095	0,570330
Hata	54,22531	7	7,74647		

4.1.4. Çözüldürme parametrelerinin ve kristallendirme şartlarının ürün borik asitlerin saflıkları üzerindeki etkilerinin incelenmesi

Çözüldürme denemeleri için kullanılan deney planına kristallendirme ile ilgili olarak kristallendirme pH’ sı, kristallendirme sıcaklığı ve karıştırma hızı gibi bazı parametreler eklenerek kristallendirme şartlarının ve çözüldürme parametrelerinin ürün Borik asitlerin saflıkları üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Bu bölümde incelenen parametreler ve bu parametrelerin seviyeleri Çizelge 4.9’da verilmiştir.

Çizelge 4.9. Optimizasyon denemelerinde kullanılan parametreler ve seviyeleri

Parametreler		Seviye		
		1	2	3
A	Kristallendirme pH'sı	3	4	--
B	Reaksiyon sıcaklığı (°C)	70	80	90
C	Katı/sıvı oranı (g/mL)	0,25	0,30	0,35
D	Zaman (dakika)	20	25	30
E	Karıştırma Hızı (dev/dak)	400	500	600
F	Tane boyutu (µm)	-250	-180	-150
G	Kristallendirme Sıcaklığı (°C)	10	20	30
H	Kristallendirme Karıştırma Hızı (dev/dak)	300	400	500

Çözündürme denemeleri sonucunda elde edilen çözeltiler bu parametreler esas alınarak uygun şartlar altında kristallendirilmiştir. Daha sonra elde edilen katı ürünler filtrelenerek ayrılmış ve bu ürünler kurutulduktan sonra analiz edilerek içerdikleri safsızlıklar ve ürünlerin saflıkları belirlenmiştir. Denemelerde performans kriteri olarak borik asit saflığı alınmıştır. Bu amaçla kullanılan Taguchi L18 ortogonal deney planı ve ürün borik asitlerin saflıkları Çizelge 4.10'da verilmiştir.

Çizelge 4.10. Denemelerde kullanılan deney planı ve elde edilen ürün borik asitlerin saflık değerleri

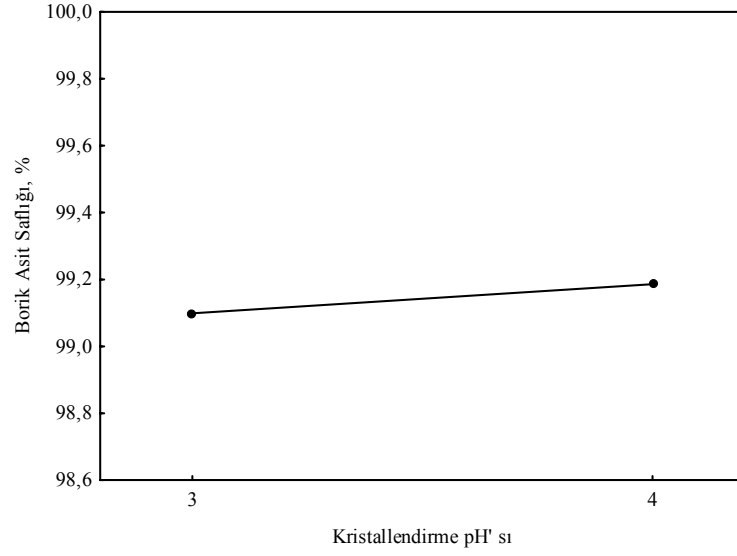
Deney No	Parametreler ve Seviyeleri								Deneylerden elde edilen ürün Borik asitlerin Saflık değerleri			
	A	B	C	D	E	F	G	H	1.Seri	2.Seri	Ort.	S/N Oranı
1	1	1	1	1	1	1	1	1	99,16	98,97	99,06	39,9183
2	1	1	2	2	2	2	2	2	99,44	99,27	99,36	39,9439
3	1	1	3	3	3	3	3	3	99,24	99,38	99,31	39,9401
4	1	2	1	1	2	2	3	3	99,08	99,51	99,30	39,9387
5	1	2	2	2	3	3	1	1	98,85	99,33	99,09	39,9207
6	1	2	3	3	1	1	2	2	98,55	99,12	98,84	39,8983
7	1	3	1	2	1	3	2	3	98,40	98,63	98,52	39,8700
8	1	3	2	3	2	1	3	1	99,14	99,52	99,33	39,9417
9	1	3	3	1	3	2	1	2	98,61	99,56	99,08	39,9199
10	2	1	1	3	3	2	2	1	99,56	99,65	99,61	39,9658
11	2	1	2	1	1	3	3	2	99,46	99,43	99,45	39,9517
12	2	1	3	2	2	1	1	3	98,93	99,11	99,02	39,9144
13	2	2	1	2	3	1	3	2	99,65	99,65	99,65	39,9697
14	2	2	2	3	1	2	1	3	98,39	98,27	98,33	39,8539
15	2	2	3	1	2	3	2	1	99,56	99,51	99,54	39,9596
16	2	3	1	3	2	3	1	2	98,29	98,91	98,60	39,8773
17	2	3	2	1	3	1	2	3	99,16	99,36	99,26	39,9358
18	2	3	3	2	1	2	3	1	99,26	99,18	99,22	39,9319

Tabloda verilen saflık değerleri kullanılarak her bir parametrenin her bir seviyesi için marjinal ortalama değerleri hesaplanmıştır. Hesaplanan marjinal ortalama değerleri (Ym) Çizelge 4.11’de verilmiştir.

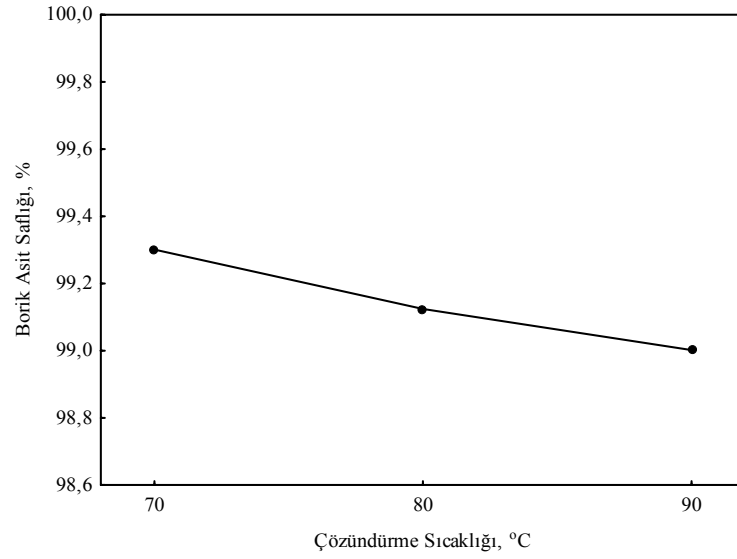
Çizelge 4.11. Ürün saflıkları için marjinal ortalama değerleri

Parametre	Seviye	Ym
A (Kristallendirme pH sı)	1	99,0990
	2	99,1860
B (Sıcaklık)	1	99,3011
	2	99,1243
	3	99,0020
C (Katı/Sıvı Oranı)	1	99,1223
	2	99,1367
	3	99,1684
D (Zaman)	1	99,2819
	2	99,1424
	3	99,0031
E (Karıştırma Hızı)	1	98,9022
	2	99,1898
	3	99,3354
F (Tane Boyutu)	1	99,1946
	2	99,1494
	3	99,0835
G (Kristallendirme Sıcaklığı)	1	98,8652
	2	99,1858
	3	99,3765
H (Kristallendirme Karıştırma Hızı)	1	99,3084
	2	99,1623
	3	98,9567

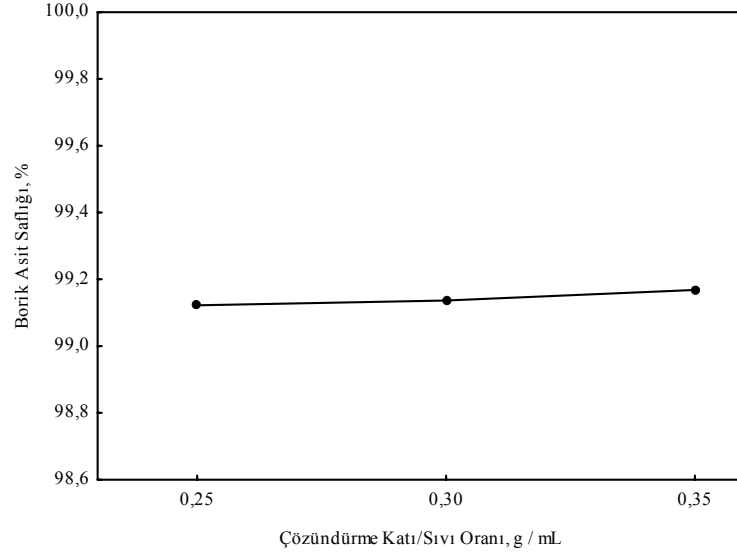
Ym verilerinden faydalanılarak marjinal ortalamalar ile ilgili parametreye ait seviyeler arasında çizilen grafikler ise Şekil 4.12-4.19'da gösterilmiştir.



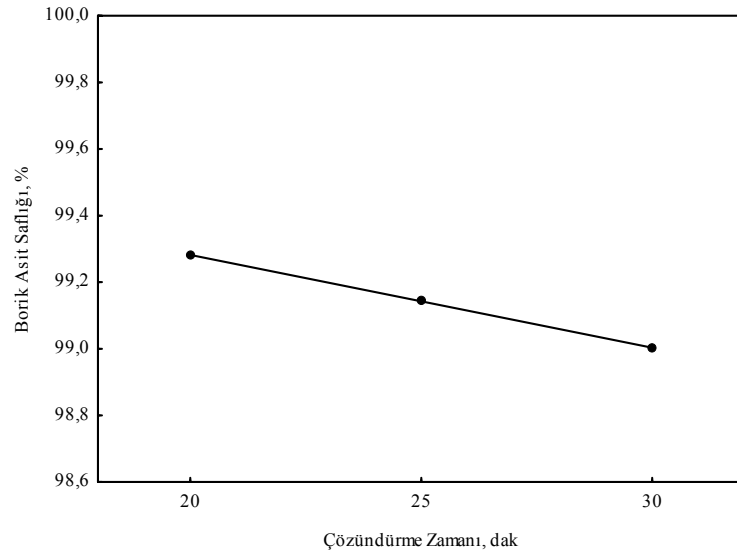
Şekil 4.12. Kristallendirme pH'ının ürün borik asitlerin saflığı üzerine etkisi



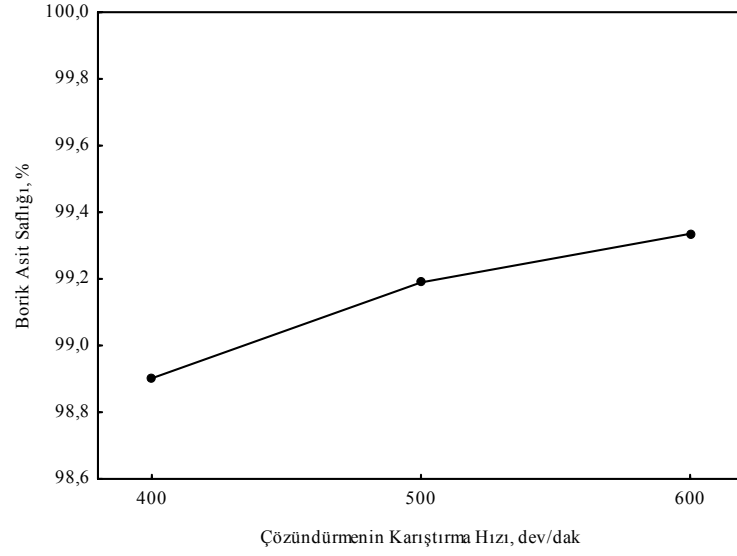
Şekil 4.13. Çözündürme sıcaklığının ürün borik asitlerin saflığı üzerine etkisi



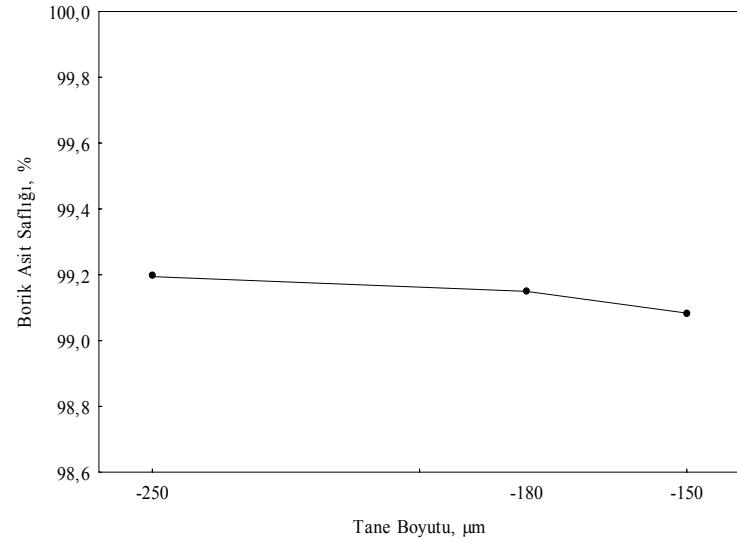
Şekil 4.14. Çözündürme katı/sıvı oranının ürün borik asitlerin saflığı üzerine etkisi



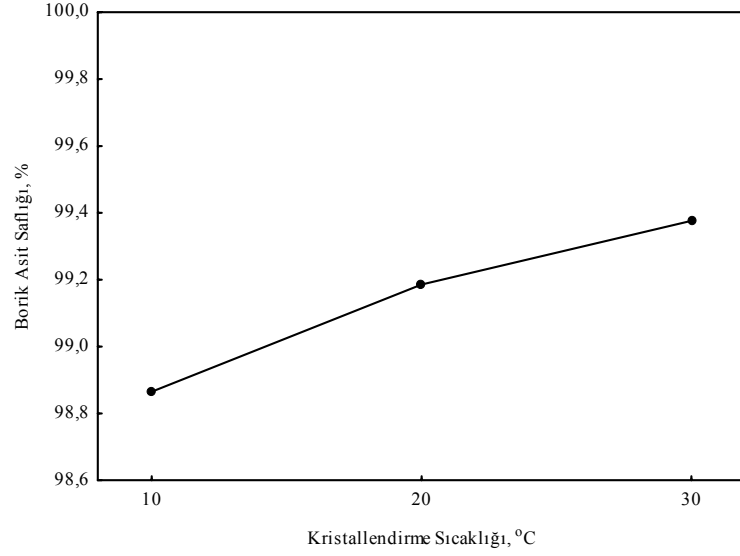
Şekil 4.15. Çözündürme zamanının ürün borik asitlerin saflığı üzerine etkisi



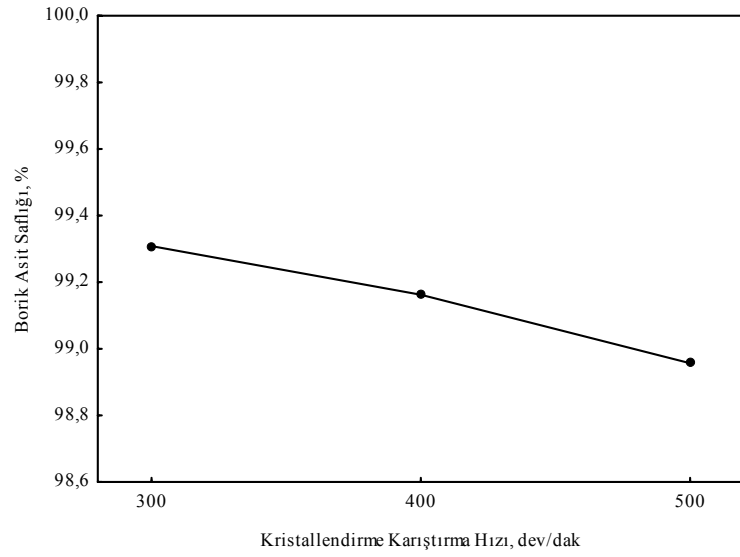
Şekil 4.16. Çözündürme karıştırma hızının ürün borik asitlerin saflığı üzerine etkisi



Şekil 4.17. Çözündürme tane boyutunun ürün borik asitlerin saflığı üzerine etkisi



Şekil 4.18. Kristallendirme sıcaklığının ürün borik asitlerin saflığı üzerine etkisi



Şekil 4.19. Kristallendirme karıştırma hızının ürün borik asitlerin saflığı üzerine etkisi

4.1.4.a. Ürün borik asitlerin saflıkları üzerindeki etkilerinin belirlenmesi için varyans (ANOVA) analizi

Bir bilgisayar yardımıyla, toplanan veriler kullanılarak etkin parametreleri ve bu parametrelerin çözünme prosesi üzerindeki güven seviyelerini bulmak için varyans analizi (ANOVA) yapıldı. Çözündürme parametrelerinin ve Kristallendirme Şartlarının Ürün borik asitlerin saflıkları üzerindeki etkileri için, ANOVA analizi sonuçları Çizelge 4.12’de verilmiştir. Buna göre, B_2O_3 çözünmesinde parametrelerin etkinlik sırası katı/sıvı oranı, sıcaklık, zaman, tane boyutu ve karıştırma hızıdır. Buna göre, sırasıyla kristallendirme sıcaklığı, reaksiyon sıcaklığı, reaksiyon zamanı ve katı/sıvı oranı ürün saflıkları üzerinde en etkili, parametreler olarak bulunmuştur. Ayrıca çözünmeyi maksimum yapan parametrelerin ürün saflığını olumsuz etkiledikleri gözlemlenmiştir. Bu beklenen bir sonuçtur.

Çizelge 4.12. Optimizasyon deneylerinde B_2O_3 için varyans analizi (ANOVA) tablosu

Parametreler	SS	dF	MS	F	P
A	0,034059	1	0,034059	20,7569	0,044953
B	0,271232	2	0,135616	82,6504	0,011955
C	0,006691	2	0,003345	2,0388	0,329081
D	0,233105	2	0,116553	71,0325	0,013883
E	0,582968	2	0,291484	177,6438	0,005598
F	0,037495	2	0,018748	11,4257	0,080478
G	0,801089	2	0,400545	244,1102	0,004080
H	0,374615	2	0,187308	114,1539	0,008684
Hata	0,003282	2	0,001641		

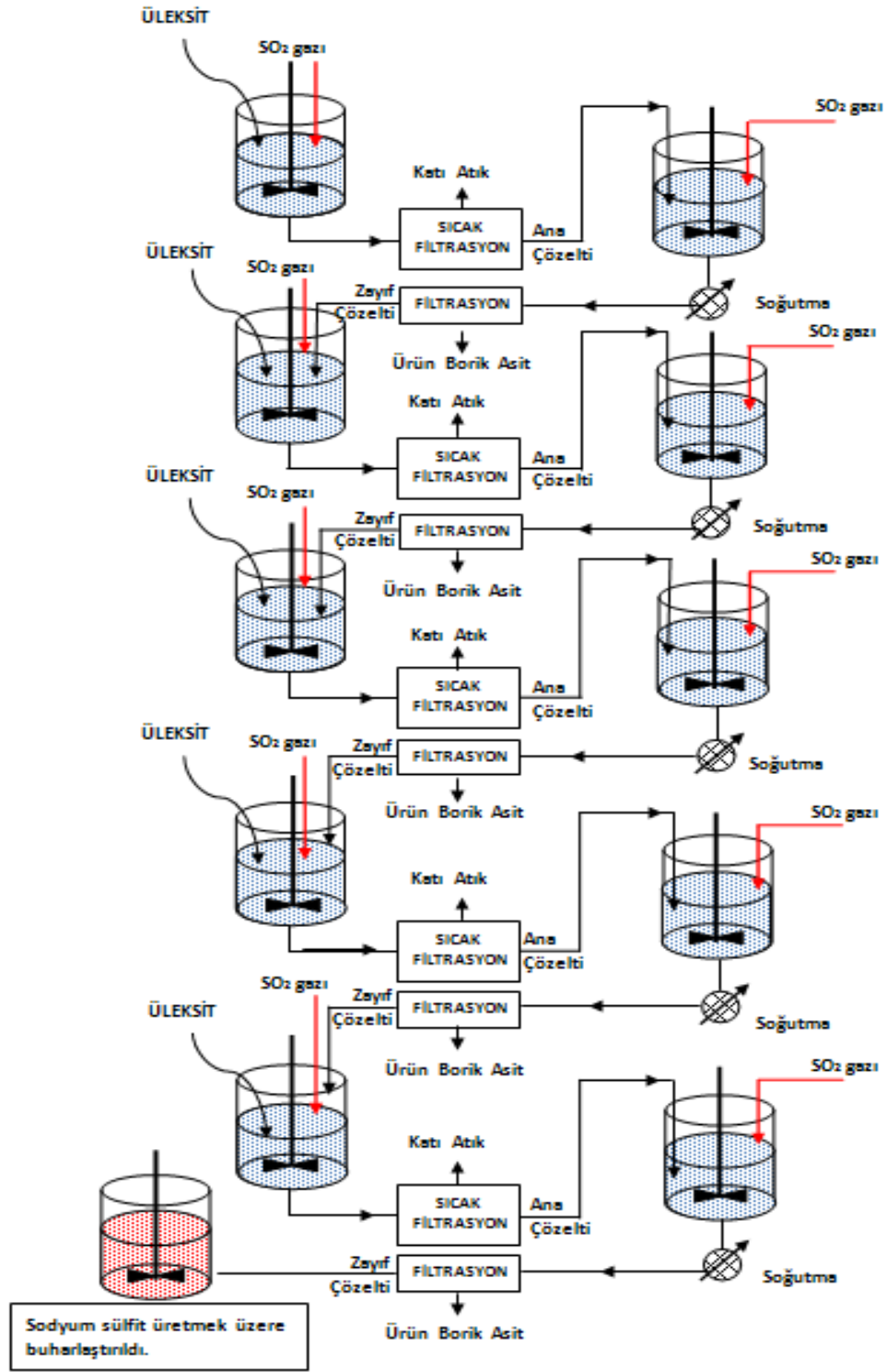
4.1.5. Döngü denemeleri

Önerilen prosesin endüstriyel olarak uygulanabilirliğini incelemek ve elde edilen çözümlerin tekrar kullanılabilirliğini incelemek amacıyla bazı döngü denemeleri yapılmıştır. Bu döngü denemelerinde uygulanan deneysel şartlar, çözündürme denemeleri sonucunda belirlenmiş olan optimum şartlar esas alınarak belirlenmiştir.

4.1.5.a. 1.Döngü denemesi

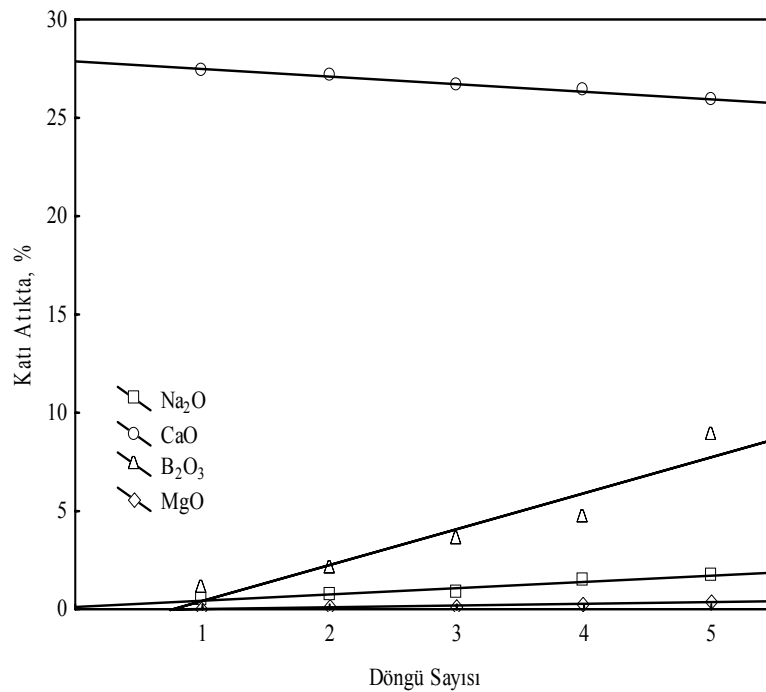
Bu denemede, bir sabit sıcaklık sirkulatörüne bağlı bulunan, 500 mL'lik ceketli bir cam reaktöre 200 mL su alınmıştır. Bu su içerisinde yaklaşık 20°C sıcaklıkta, 20 dak süre ile ve 400 mL/dak sabit debi ile kükürt dioksit gazı geçirilmiştir. SO₂ ile doyurulan suya -150 µm tane boyutunda 50 g uleksit cevheri ilave edilerek 25°C reaksiyon sıcaklığında 30 dak süre ile, 600 dev/dak karıştırma hızında karıştırılmıştır. Deney süresinin sonunda karışım 90°C'ye kadar ısıtılmıştır. Sıcak karışım, soğumayla oluşabilecek kristallenmeyi ve dolayısıyla çözelti kayıplarını önlemek amacıyla sıcaklığını muhafaza edecek şekilde filtrasyon işlemine tabi tutulmuştur.

Filtrasyon sonucu elde edilen sıcak ve berrak çözelti uygun şartlar altında soğutulmuştur. Daha sonra çözeltinin pH değeri 4 oluncaya kadar çözelti içerisinde kükürt dioksit gazı geçirilmiştir. Bu işlem sonrasında çözeltide borik asit kristallerinin oluştuğu gözlemlenmiştir. Oluşan ürün borik asit kristalleri bir vakum filtrasyonu düzeneği yardımı ile filtrelenerek çözülden ayrılmıştır. Geriye kalan ve zayıf çözelti olarak adlandırılan çözeltinin hacmi ölçülerek eksilen kısım saf su ile tamamlanmıştır. Bu çözülden tekrar aynı şartlarda kükürtdioksit (SO₂) gazı geçirilerek üzerine katı ilave edilmiştir. Döngü denemesinin buradan sonraki bütün aşamalarında aynı deneysel prosedür izlenmiştir. Deney beş aşama olarak yapılmıştır. Bu denemede takip edilen deneysel prosedür Şekil 4.20'de verilmektedir. Denemeler boyunca, her aşamada elde edilen ana çözümlerde, zayıf çözümlerde, ürün borik asitlerde ve çözünmeden kalan katı kısımlarda Na₂O, CaO, MgO, B₂O₃, SO₃⁻² ve SO₄⁻² analizleri yapılmıştır.



Şekil 4.20. Döngü denemesi için uygulanan deneysel prosedürün şematik gösterimi

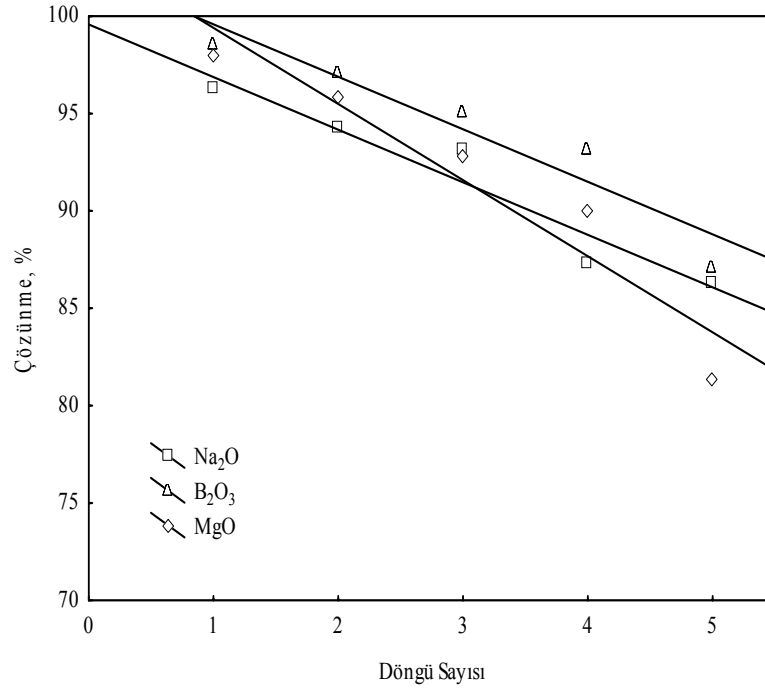
Döngü denemesinden elde edilen çözünmeden kalan katı maddelerde Na_2O , CaO , MgO ve B_2O_3 analizleri yapılmıştır. Elde edilen deneysel veriler aşağıda Şekil 4.21’de verilmiştir. Buna göre özellikle deneyin ilk aşamalarında uleksit mineralinin yapısındaki Na_2O , MgO ve B_2O_3 ün tamamına yakınının çözeltilmeye geçtiği buna karşın kalsiyumun ise tamamına yakınının katıda kaldığı görülmektedir. Daha önce belirtilen reaksiyonlara göre kalsiyumun CaSO_3 ’e dönüştüğü düşünülmektedir. CaSO_3 ise suda hiç çözünmeyen veya çok az çözünebilir bir maddedir. Bu nedenle reaksiyon sonunda oluşan katı CaSO_3 , çözünmeden kalan gang mineralleri ile birlikte çökerek katıda kaldığı düşünülmektedir.



Şekil 4.21. Döngü sayısıyla katı atıkta kalan Na_2O , CaO ve B_2O_3 ’ün değişimi

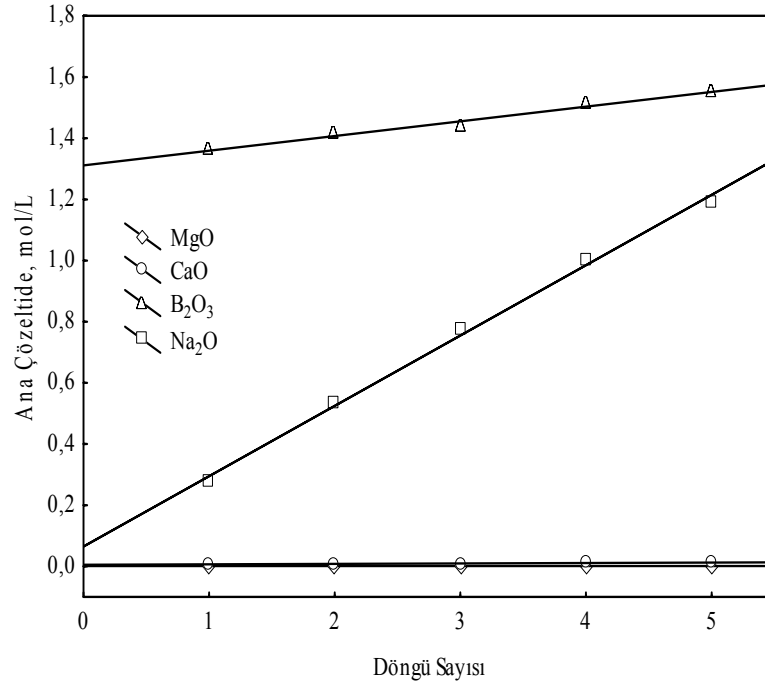
Şekil 4.21’de verilen grafiğe göre döngü sayısı arttıkça, katıda kalan Na_2O ve B_2O_3 ün miktarının arttığı dolayısıyla bu maddelerin çözünmelerinin azaldığı görülmektedir. Döngü denemelerinin her bir aşamasından elde edilen zayıf çözeltiler, bir sonraki sonraki aşamada uleksiti çözüldürmede kullanılmıştır. Fakat zayıf çözeltilerini derişiklendikçe çözünmenin azaldığı gözlemlenmiştir. Buna göre uleksitin yapısındaki

Na_2O , CaO , MgO ve B_2O_3 'ün çözünme değerlerinin döngü sayısı ile değişimi Şekil 4.22'de verilmektedir.



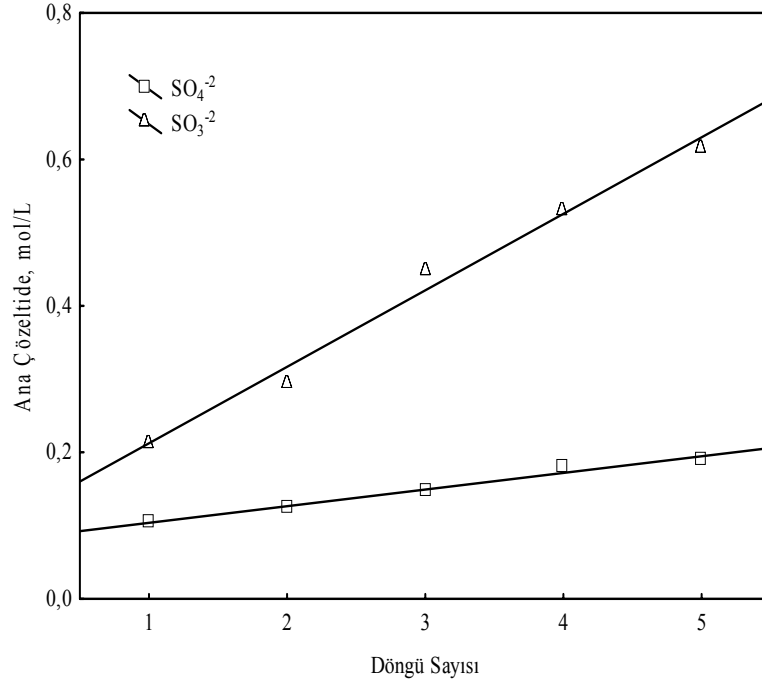
Şekil 4.22. Döngü sayısı ile B_2O_3 , Na_2O ve MgO 'ün çözünme değerlerinin değişimi

Denemelerde önceden belirlenmiş olan reaksiyon süresinin sonunda karışım filtrelenmiştir. Filtrasyon sonucu elde edilen ve B_2O_3 ve Na_2O yönünden oldukça derişik olan berrak çözelti ana çözelti olarak adlandırılmıştır. Ana çözeltilerin içerdiği B_2O_3 , uygun şartlarda kristallendirilerek borik asit şeklinde kazanılmaktadır. Çözeltide kalan Na_2O 'nun ise, birkaç döngü boyunca devrettirilerek derişiklendirilmesi ve daha sonrada kuruluğa kadar buharlaştırılarak Na_2SO_3 elde edilmesi amaçlanmıştır. Buna göre, ana çözeltilerde B_2O_3 , Na_2O , MgO ve CaO analizleri yapılarak bu maddelerin konsantrasyonlarının döngü sayısı ile değişimleri incelenmiştir. Elde edilen deneysel veriler Şekil 4.23'de verilmiştir.



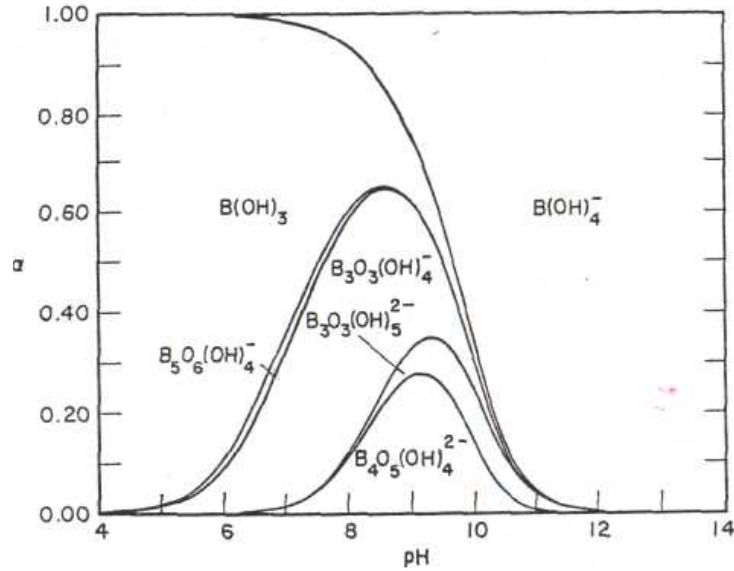
Şekil 4.23. Ana çözeltilerde B₂O₃, Na₂O, MgO ve CaO konsantrasyonlarının döngü sayısı ile değişimleri

Elde edilen deneysel veriler incelendiğinde çözeltilerdeki Na₂O miktarının döngü sayısı ile arttığı buna karşın B₂O₃, CaO ve MgO miktarlarının önemli oranda değişmediği gözlemlenmiştir. Ayrıca ana çözeltilerde sülfat ve sülfat analizleri de yapılmıştır. Bu analizlerin sonuçları Şekil 4.24’de verilmiştir.



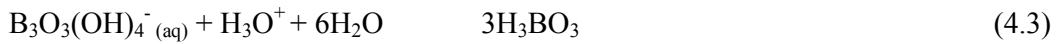
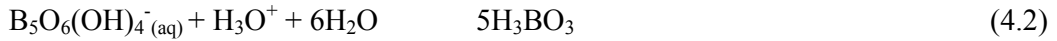
Şekil 4.24. Ana çözeltilerde SO_3^{-2} ve SO_4^{-2} konsantrasyonlarının döngü sayısı ile değişimi

Ana çözeltiler, bir soğutmalı sabit sıcaklık sirkülatörü ile soğutulan 500 mL hacimli ve ceketli bir cam reaktörde, 300 dev/dak karıştırma hızıyla karıştırılarak kristallendirilmiştir. Sulu çözeltilerde pH değerine bağlı olarak ortamda bulunan bor türlerinin değişimi Şekil 4.25’de verilmektedir.



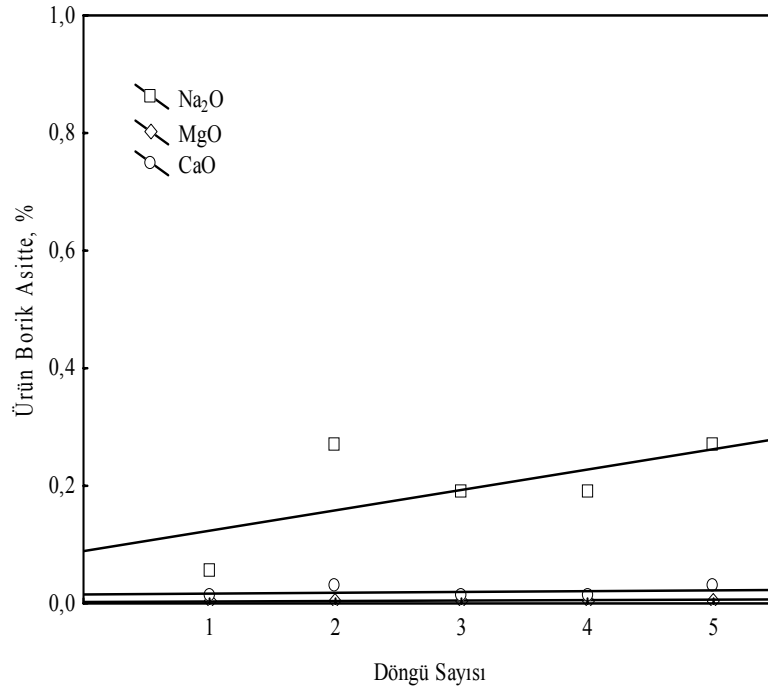
Şekil 4.25. pH değerlerine göre çeşitli borat türlerinin stokiyometrik oranları (Ingri 1963)

Kristallendirme öncesinde çözeltinin pH değeri yaklaşık 6'dır. Yukarıda Şekil 4.25'de verilen grafiğe göre, pH'nın bu değerlerinde sulu çözeltilerde ortamdaki bor, çeşitli poliboratlar şeklindedir. Dolayısıyla borik asit oluşumunu arttırmak için çözeltinin pH değerinin daha düşük değerlere düşürülmesi gerekmektedir. Kükürt dioksit gazı asidik karaktere sahip bir gazdır. Bu nedenle çözeltinin pH değeri, çözelti içerisinde kükürtdioksit gazı geçirmek suretiyle 3,9'a düşürüldüğünde aşağıdaki reaksiyonlara göre oluşan hidronyum iyonları ile aşağıdaki gibi borik aside dönüşmektedir:



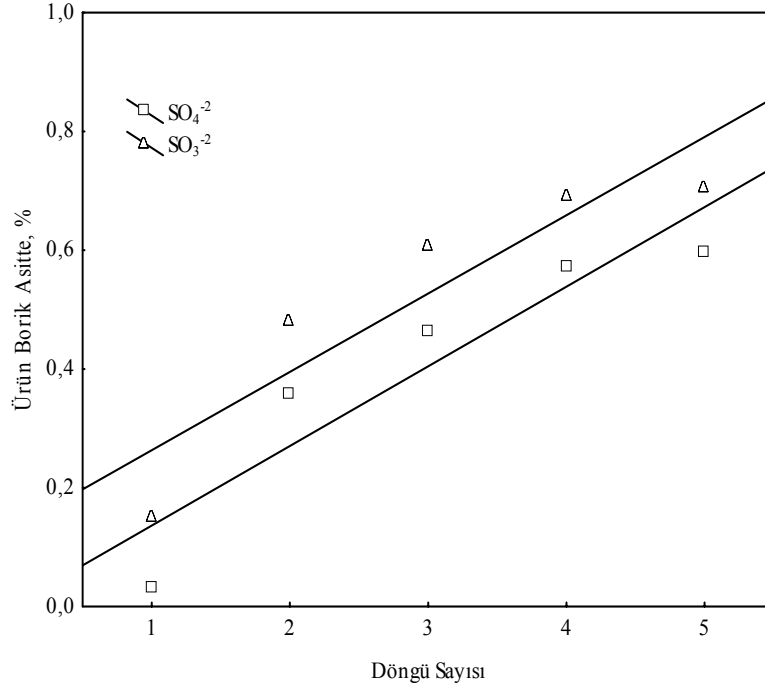
Kristallendirme işlemi sonucunda elde edilen karışım bir vakum filtrasyon sistemiyle filtrelenmiştir. Ürün borik asit üzerinde kalan çözelti kalıntıları ürünlerde çeşitli safsızlıklara sebep olabilmektedir. Bu durumun bir sonucu olarak ürünlerin yıkanması ihtiyacı oluşmaktadır. Bu ise proseste kullanılan su miktarının artmasına ve dolayısıyla da çözelti kayıplarına ve proses veriminin düşmesine sebep olmaktadır. Bu nedenle,

filtrasyon işleminin şekli ve süresi ürünlerin saflıkları üzerinde oldukça önemlidir. Buna göre elde edilen ürünlerin içerdiği safsızlıkları tesbit edebilmek için bu ürünlerde B_2O_3 , Na_2O , MgO ve CaO analizleri yapılarak bu maddelerin döngü sayısı ile değişimleri incelenmiştir. Elde edilen deneysel veriler Şekil 4.26'da verilmiştir.



Şekil 4.26. Ürün borik asitlerin Na_2O , MgO ve CaO safsızlıklarının döngü sayısı ile değişimi

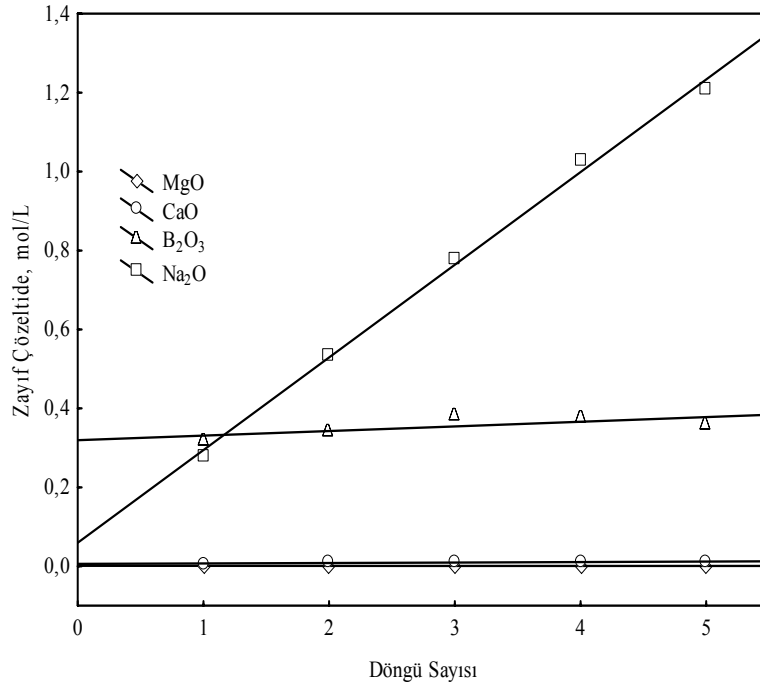
Elde edilen ürünlerde SO_4^{-2} ve SO_3^{-2} analizleri yapılarak bu maddelerin döngü sayısı ile değişimleri incelenmiştir. Elde edilen deneysel veriler Şekil 4.27'de verilmiştir.



Şekil 4.27. Ürün borik asitlerin SO_4^{-2} ve SO_3^{-2} safsızlıklarının döngü sayısı ile değişimi

Yukarıda verilen grafikler incelendiğinde döngü sayısı arttıkça ana çözeltilerdeki Na_2O derişiminin arttığı buna paralel olarak ürünlerdeki safsızlıklarında arttığı gözlemlendi. Ürünlerdeki sodyum, kalsiyum ve magnezyum temelli kirliliğin artmasının bir sonucu olarak döngü sayısı arttıkça sülfat ve sülfid kirliliğinin de arttığı gözlemlenmiştir.

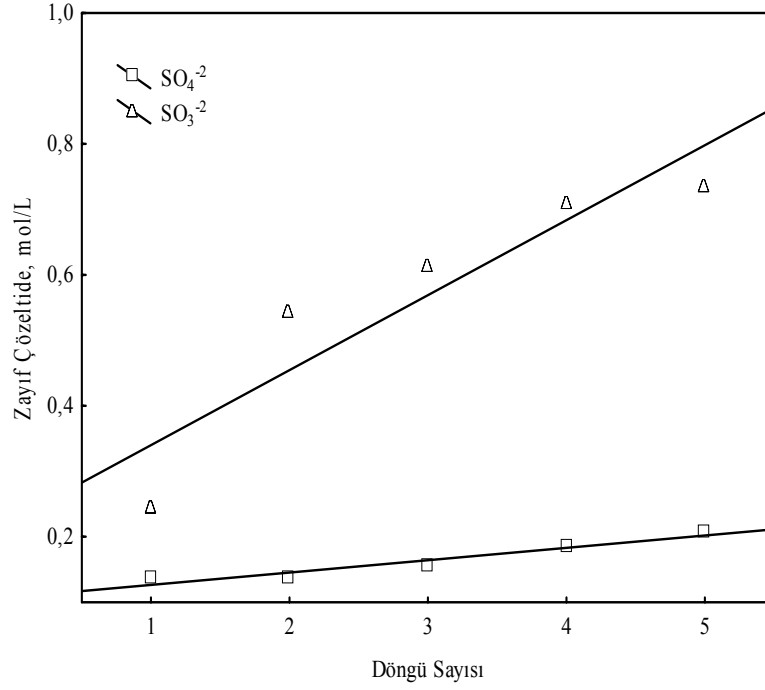
Ürün borik asitler filtrelenerek ayrıldıktan sonra kalan çözelti zayıf çözelti olarak adlandırıldı. Zayıf çözeltiler, döngü denemelerinde her bir döngünün sonraki aşamasında belli bir hacime tamamlanarak üleksit çözündürmede kullanıldı. Zayıf çözeltilerde döngü sayısı ile çözeltideki B_2O_3 , Na_2O , MgO ve CaO miktarının değişimi Şekil 4.28’de grafiksel olarak verilmektedir.



Şekil 4.28. Zayıf çözeltilerde B₂O₃, Na₂O, MgO ve CaO konsantrasyonlarının döngü sayısı ile değişimleri

Döngü denemesinin her aşamasında kristallendirme işlemi 10°C sıcaklıkta yapılmıştır. Bu nedenle zayıf çözeltide kalan bor miktarı bu sıcaklıkta çözünebilecek olan borik asit miktarı kadardır. Şekil 4.28 incelendiğinde çözeltide döngü sayısı arttıkça bor miktarında da bir artış olduğu gözlemlenmiştir. Bu durum zayıf çözeltinin miktarındaki küçük artışlardan kaynaklanmaktadır.

Zayıf çözeltilerde yapılan SO₃⁻² ve SO₄⁻² analizleri ise çözeltideki sülfat miktarının döngü sayısı arttıkça çok az bir artış gösterdiği ve sülfitin ise sülfata oranla çok daha büyük bir artış gösterdiği gözlemlenmiştir. Zayıf çözeltilerde yapılan sülfid ve sülfat analizleri Şekil 4.29'da gösterilmiştir. Önerilen proses ile sodyum sülfidin yan ürün olarak kazanılması amaçlandığı için şüphesiz bu durum istenilen bir durumdur. Çünkü döngü denemesinin sonunda zayıf çözelti kuruluğa kadar buharlaştırılarak sodyum sülfid elde edilmiştir.



Şekil 4.29. Zayıf çözeltilerde SO_3^{2-} ve SO_4^{2-} konsantrasyonlarının döngü sayısı ile değişimi

Döngü denemesinin sonunda elde edilen zayıf çözelti bir ısıtıcı manyetik karıştırıcıda kuruluğa kadar buharlaştırılmıştır. Elde edilen son katı ürün öğütülerek içerisinde örnek alınmış ve Na_2O , SO_3^{2-} , SO_4^{2-} ve B_2O_3 analizleri yapılmıştır. Bu analiz sonuçlarına göre elde edilen son ürünün bileşimi Çizelge 4.13’de verilmiştir.

Çizelge.4.13 Döngü denemesi sonucunda elde edilen sodyum sülfid ürününün ağırlıkça yüzde bileşimi

	% Na_2SO_3	% Na_2SO_4	% $\text{B}_2\text{O}_3 + \text{Diğ.}$
Katının yüzde bileşimi	55,4	17,43	27,17

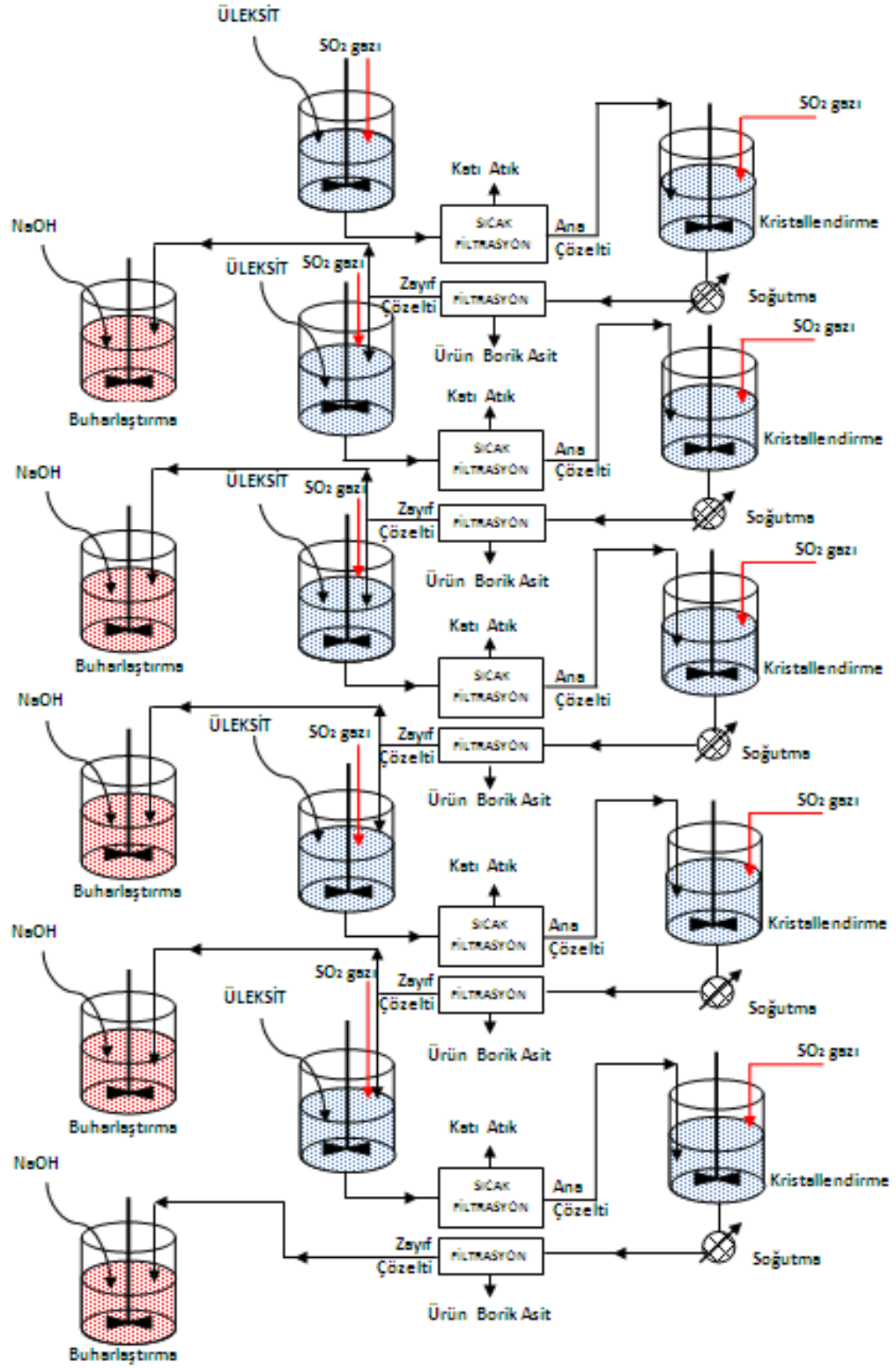
Çizelge 4.14. Döngü denemesi sonucunda elde edilen sodyum sülfid ürününün metanol ile yıkandıktan sonraki ağırlıkça yüzde bileşimi

	% Na ₂ SO ₃	% Na ₂ SO ₄	% B ₂ O ₃ + Diğ.
1.Yıkama sonrasında	70,89	21,98	7,13
2.Yıkama sonrasında	75,71	22,98	1,31

Uleksit minerali ile SO₂ gazı arasında sulu ortamda gerçekleşen reaksiyonlar incelendiğinde çözelti ortamında sodyum sülfatın oluşmayacağı görülmektedir. Fakat laboratuvarında yürütülen deneysel çalışmalarda sodyum sülfatın da oluştuğu gözlemlenmiştir. Bu ise ürün sodyum sülfidin saflığını azalttığı ve üretim veriminin düşmesine sebep olduğu için istenmeyen bir durumdur. Bu durumun çözeltide bulunan bir miktar sodyum sülfidin kontrol edilemeyen bir şekilde sülfata yükseltgenmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

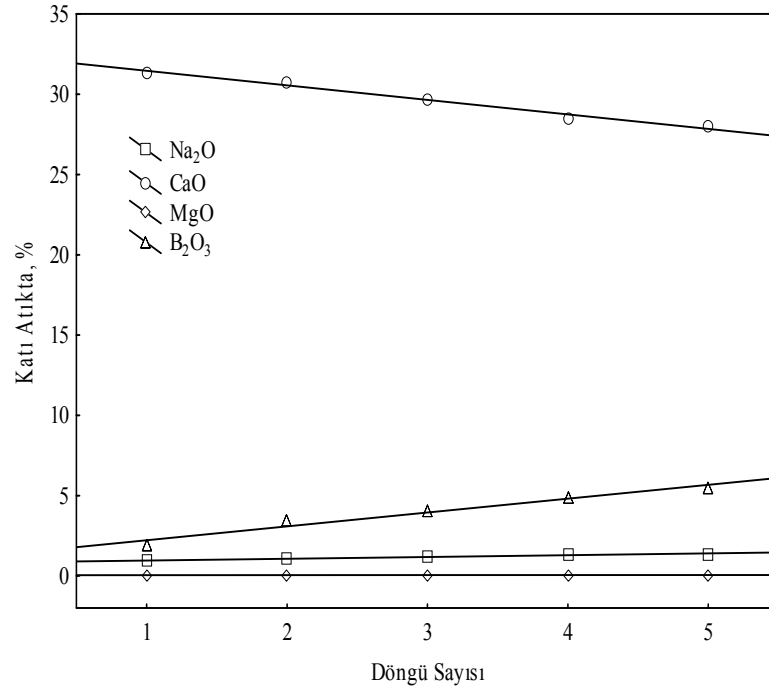
4.1.5.b. 2. Döngü denemesi

Bu denemede önceki denemede uygulanan deneysel prosedürden farklı olarak, döngünün her bir aşamasında elde edilen zayıf çözeltinin %50'si sodyum sülfid elde etmek üzere ayrılmış ve geriye kalan kısmı döngünün bir sonraki aşamasında belirli bir hacme tamamlanarak uleksiti çözündürmek için kullanılmıştır. Ayrıca zayıf çözeltinin içerdiği bor miktarını azaltmak için ürün borik asit kristallendirmesi 5°C'de yapılmıştır. Bu denemede uygulanan deneysel prosedürün şematik gösterimi Şekil 4.30'da verilmiştir.



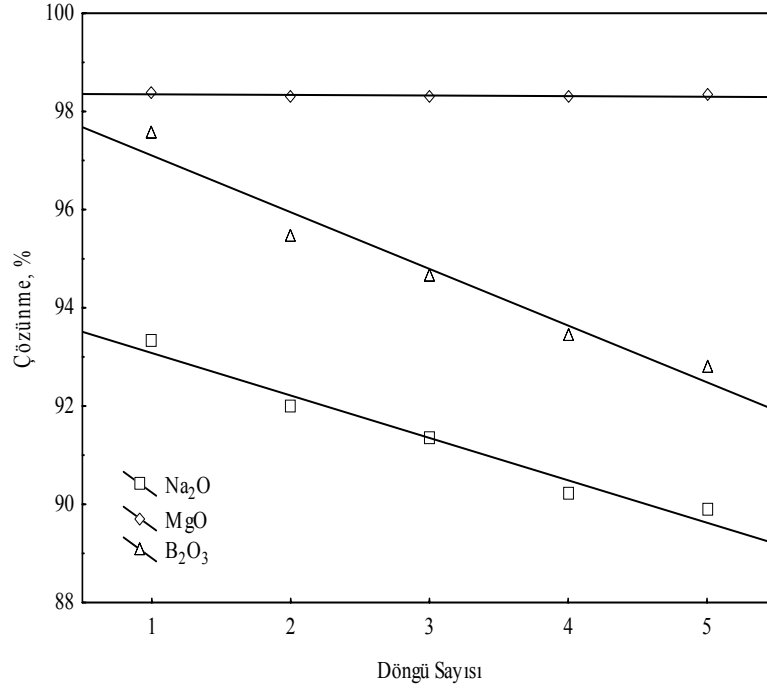
Şekil 4.30. Uygulanan deneysel prosedürün şematik gösterimi

Denemelerde her bir aşamanın sonunda elde edilen çözeltiler çözünmeden kalan katılar ve ürünler analiz edilmiştir. Buna göre, deney boyunca her aşamadan elde edilen katılarda Na_2O , CaO , MgO ve B_2O_3 analizleri yapılmıştır. Elde edilen veriler Şekil 4.31’de verilmiştir.



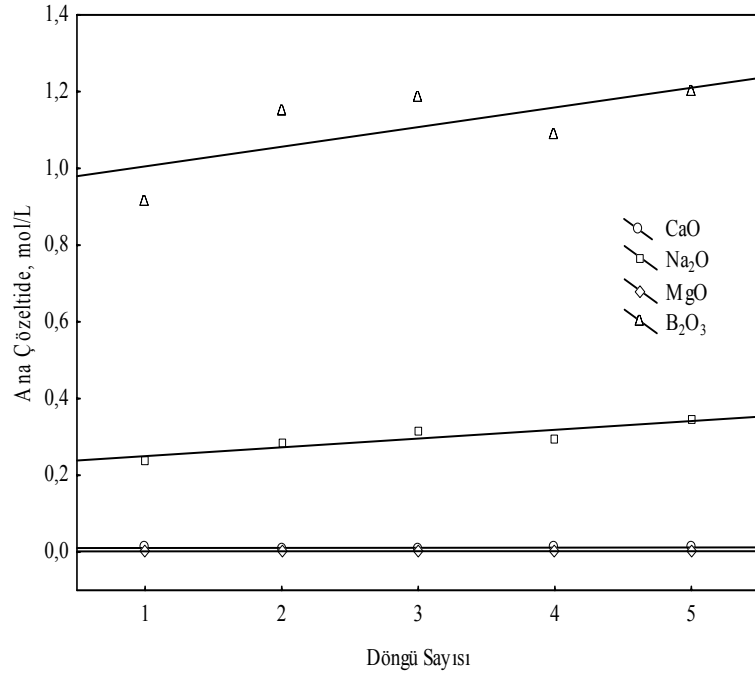
Şekil 4.31. Döngü sayısıyla katı maddede Na_2O , CaO , MgO ve B_2O_3 miktarlarının değişimi

Grafikten de görüleceği üzere döngü sayısının artmasıyla katıda kalan B_2O_3 ve Na_2O miktarının arttığı görülmektedir. Bu durum her iki maddenin çözünmelerindeki azalmanın bir sonucudur. Katıda kalan miktarları dikkate alınarak hesaplanan çözünme değerleri Şekil 4.32’de verilmiştir. Grafik incelendiğinde döngü sayısının artmasıyla çözünmenin önemli oranda azaldığı görülmektedir.

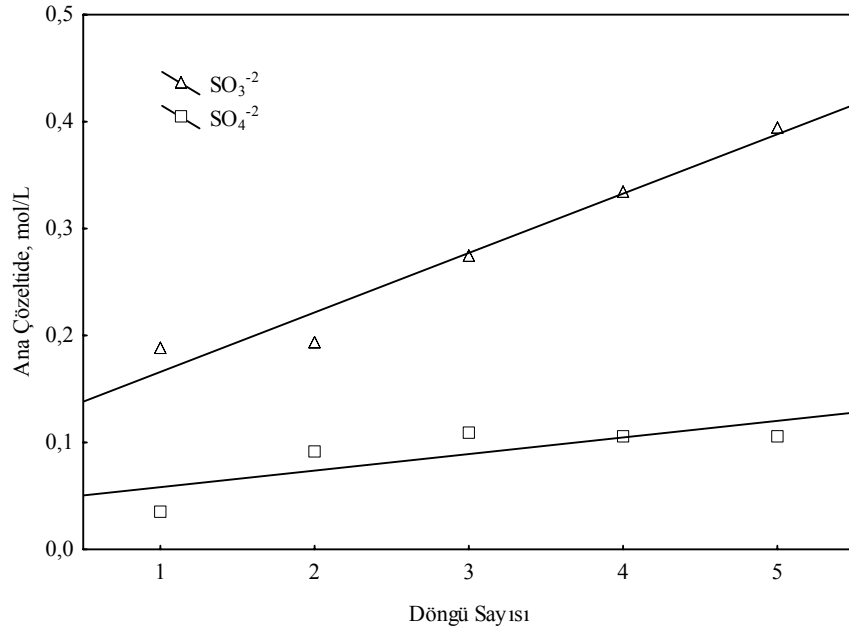


Şekil 4.32. Döngü sayısı ile, çözeltilere geçen Na_2O , CaO , MgO ve B_2O_3 miktarlarının değişimi

Ana çözeltilerde Na_2O , CaO , MgO ve B_2O_3 konsantrasyonlarının değişimi incelenmiş ve elde edilen deneysel veriler aşağıda Şekil 4.33’de gösterilmiştir. Buna göre döngü sayısı ile çözeltideki B_2O_3 ve Na_2O miktarlarında önemli miktarlarda değişim gözlemlenmiştir. Ca ve Mg miktarlarında ise önemli bir değişim gözlemlenmemiştir. Ayrıca ana çözeltilerde SO_3^{-2} ve SO_4^{-2} konsantrasyonlarının da döngü sayısı ile değişimi incelenmiş ve aşağıda Şekil 4.34’de verilmiştir.

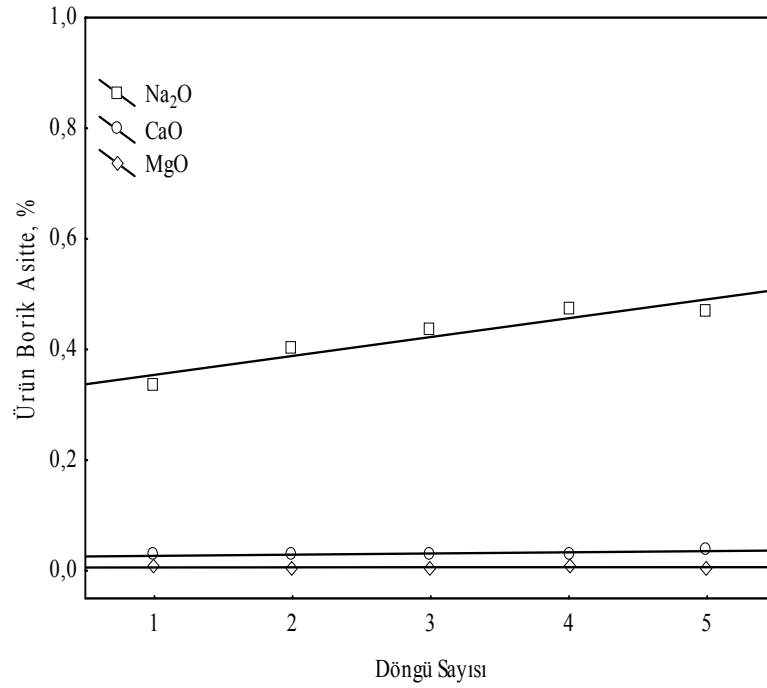


Şekil 4.33. Döngü sayısı ile ana çözeltideki Na₂O, CaO, MgO ve B₂O₃ konsantrasyonlarının döngü sayısı ile değişimi

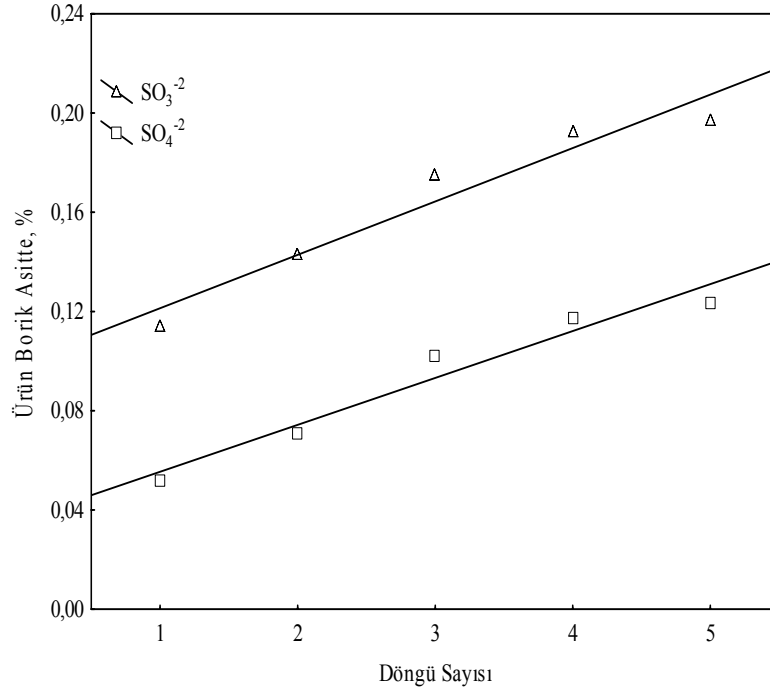


Şekil 4.34. Döngü sayısı ile ana çözeltideki SO₃⁻² ve SO₄⁻² konsantrasyonlarının döngü sayısı ile değişimi

Ana çözeltiler bir ceketli cam reaktörde 5 °C sıcaklıkta soğutulmuş pH değeri 4 oluncaya kadar çözeltilerden kükürt dioksit gazı geçirilmiştir. Bu işlem sonucunda oluşan borik asit ürünleri filtrelenerek ayrılmıştır. Buradan elde edilen ürün borik asitler içerdikleri safsızlıkları tespit etmek üzere analiz edilmiştir. Ürün borik asitlerin içerdikleri Na_2O , CaO ve MgO safsızlıklarının döngü sayısı ile değişimi Şekil 4.35’de verilmektedir. Ayrıca yine ürün borik asitlerin içerdikleri SO_3^{-2} ve SO_4^{-2} safsızlıklarının döngü sayısı ile değişimi Şekil 4.36’da verilmektedir.

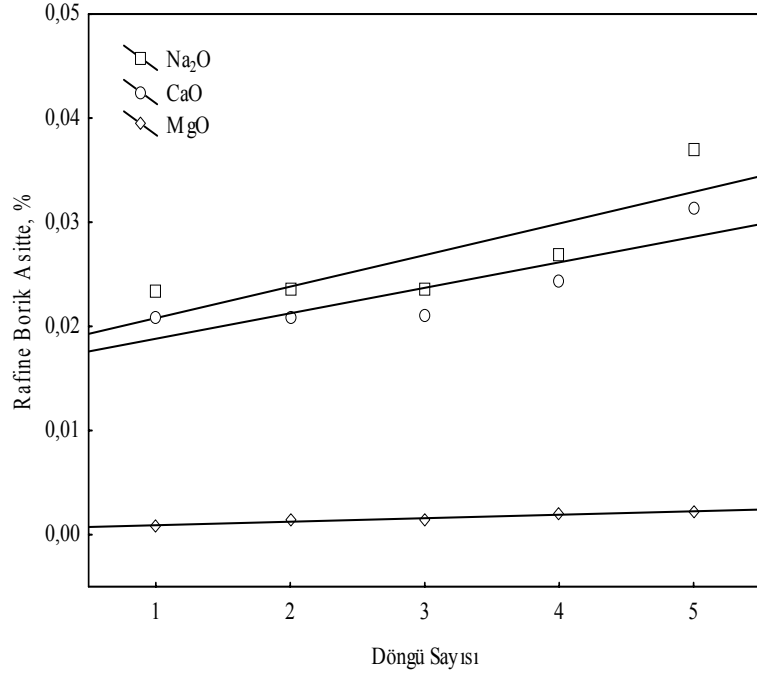


Şekil 4.35. Ürün borik asitlerin içerdikleri Na_2O , CaO ve MgO safsızlıklarının döngü sayısı ile değişimi

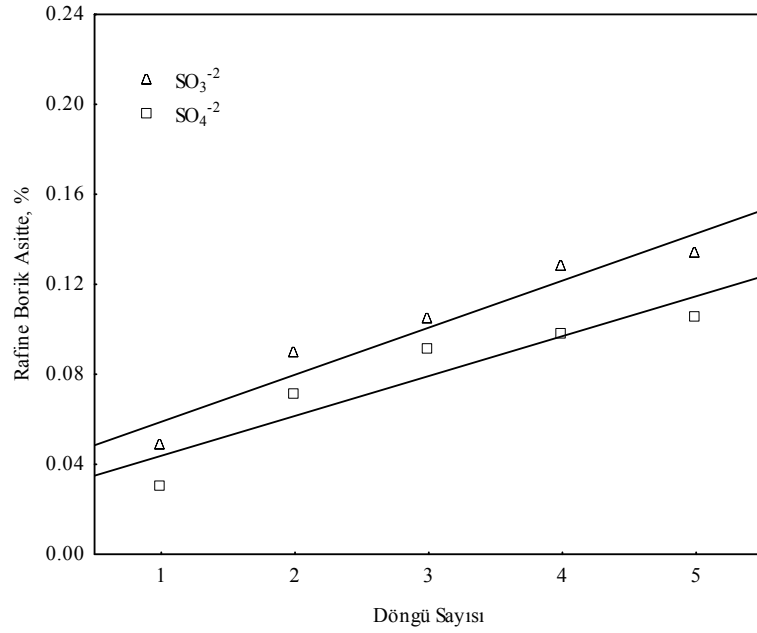


Şekil 4.36. Ürün borik asitlerin içerdikleri SO_3^{-2} ve SO_4^{-2} safsızlıklarının döngü sayısı ile değişimi

Döngü sayısı arttıkça oluşan ürünlerdeki safsızlıklarında arttığı görülmektedir. Ürün borik asitlerdeki safsızlıkların yıkama ile giderilebilir olup olmadıklarını incelemek amacıyla elde edilen ürün borik asitler belirli bir miktar su ile yıkanmıştır. Yıkama sonrası elde edilen rafine borik asit ürünlerinde, Na_2O , CaO , MgO , SO_3^{-2} ve SO_4^{-2} analizleri yapılmıştır. Rafine borik asit ürünlerin içerdikleri Na_2O , CaO ve MgO safsızlıklarının döngü sayısı ile değişimi Şekil 4.37’de verilmiştir. Ayrıca SO_3^{-2} ve SO_4^{-2} safsızlıklarının döngü sayısı ile değişimi ise Şekil 4.38’de verilmiştir.

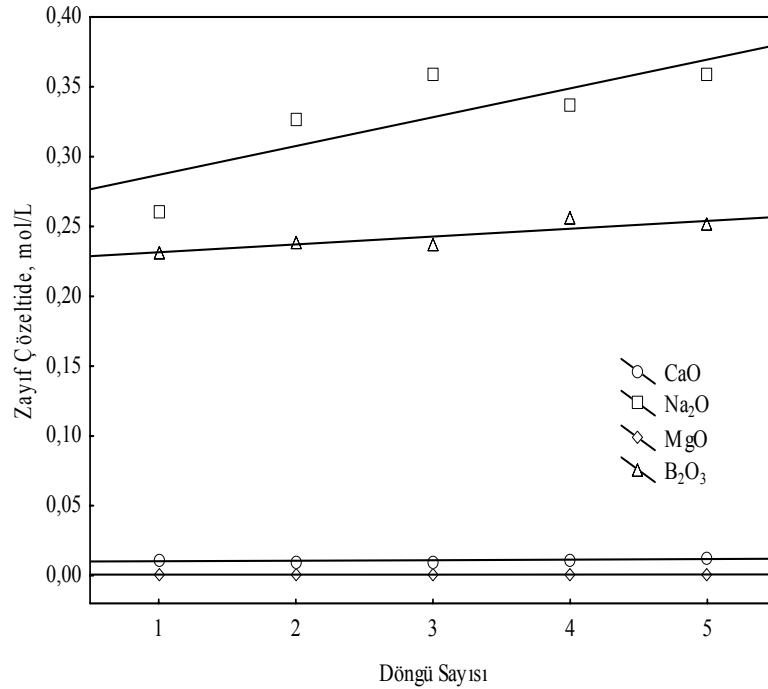


Şekil 4.37. Rafine borik asit ürünlerin içerdikleri Na₂O, CaO ve MgO safsızlıklarının döngü sayısı ile değişimi

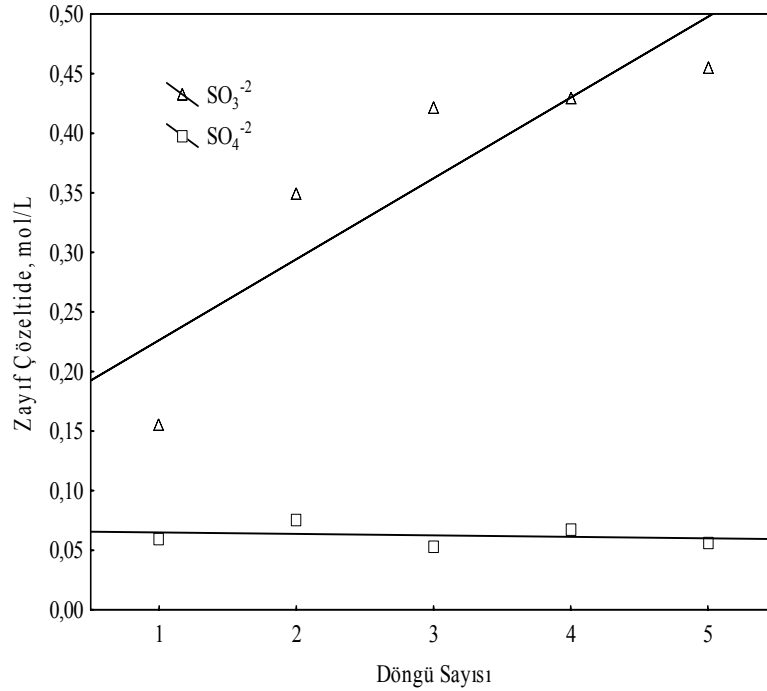


Şekil 4.38. Rafine borik asit ürünlerin içerdikleri SO₃⁻² ve SO₄⁻² safsızlıklarının döngü sayısı ile değişimi

Yukarıda yıkanmış ve yıkanmamış borik asit örnekleri için verilen grafikler incelendiğinde ürün borik asitler ile birlikte bulunan safsızlıkların büyük bir bölümünün yıkama ile giderilebilir olduğu görülmektedir. Ürünler ayrıldıktan sonra geriye kalan ve sodyum sülfid üretmek için kullanılan zayıf çözeltinin içerdiği Na_2O , CaO , MgO ve B_2O_3 'ün konsantrasyonlarının döngü sayısı ile değişimi incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.39'da verilmiştir. Zayıf çözeltilerde döngü sayısı ile SO_3^{-2} ve SO_4^{-2} konsantrasyonunun da döngü sayısı ile değişimi incelenmiş ve aşağıda Şekil 4.40'da verilmiştir.

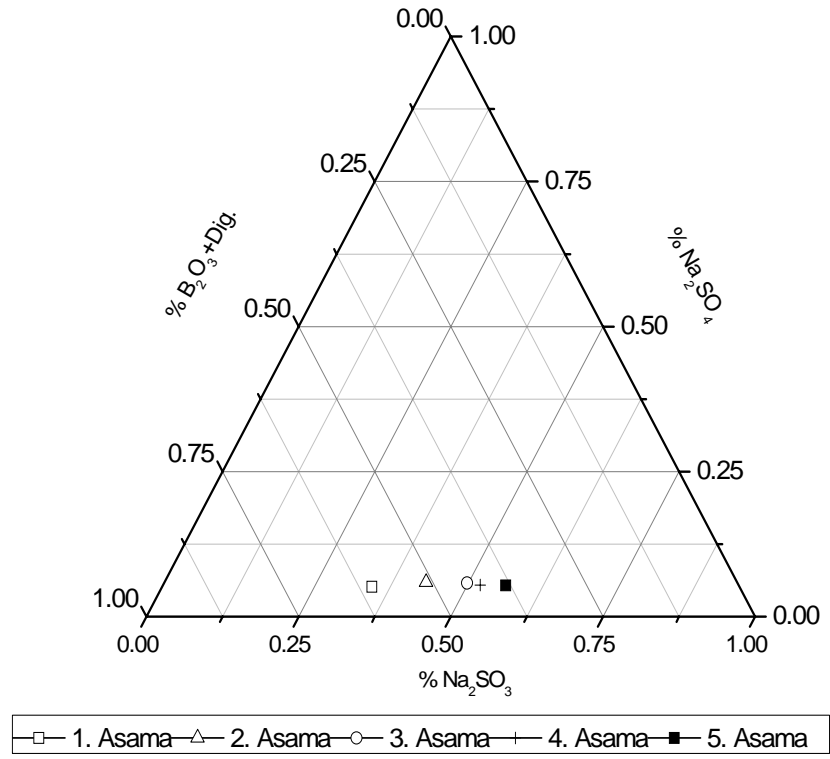


Şekil 4.39. Zayıf çözeltinin içerdiği Na_2O , CaO , MgO ve B_2O_3 ün konsantrasyonlarının döngü sayısı ile değişimi

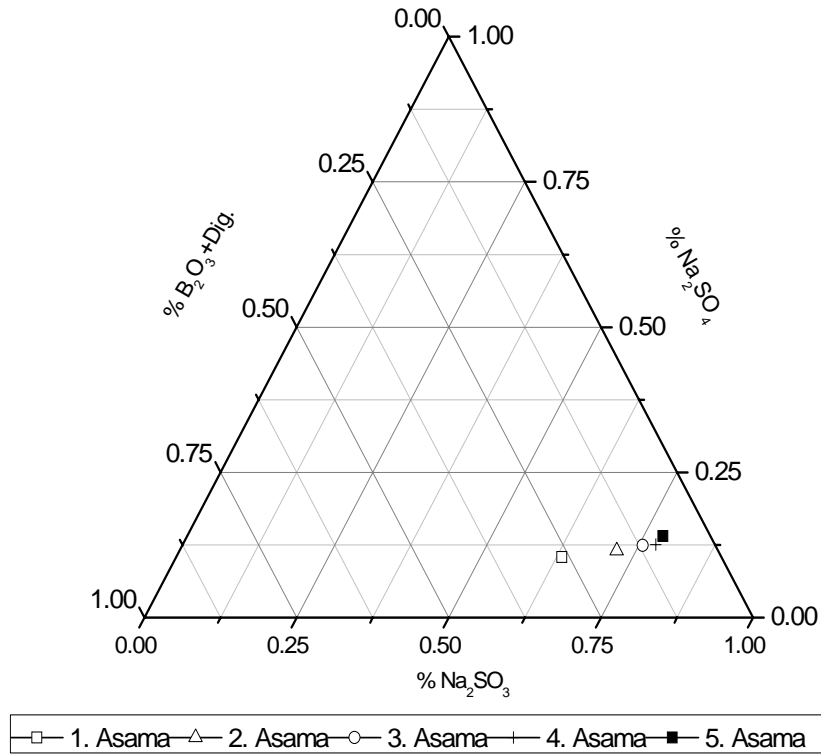


Şekil 4.40. Zayıf çözeltinin içerdiği SO_3^{-2} ve SO_4^{-2} konsantrasyonlarının döngü sayısı ile değişimi

Döngü denemesinin her bir aşamasında elde kristallendirilen ürün borik asit filtrelenerek ayrılmasından sonra geride kalan zayıf çözeltinin toplam miktarının %50'si bir sonraki aşamada üleksiti çözmek için kullanılmak üzere ayrılmıştır. Kalan %50'lik kısım ise sodyum sülfite üretmek için kullanılmıştır. Bu çözeltilerin pH değerleri yaklaşık 4,35-4,65 arasındadır. Bu çözeltinin yarısı direkt olarak kuruluğa kadar buharlaştırılmıştır. Kalan yarısı ise çözeltinin pH değeri ortama katı NaOH ilave etmek suretiyle doymuş Na_2SO_3 çözeltisinin pH değeri olan yaklaşık 9,20 seviyelerine yükseltilmiştir. Daha sonra elde edilen çözeltiler kuruluğa kadar buharlaştırılmıştır. Buharlaştırma sonucunda elde edilen katılar öğütülmüş ve örnek alınarak analiz edilmiştir. Buna göre deneyin her bir aşamasından elde edilen katı karışımlarının yüzde bileşimleri NaOH ilavesi olmadan elde edilen örnekler için Şekil 4.41'de NaOH ilavesi olan örnekler için ise Şekil 4.42'de verilmiştir.

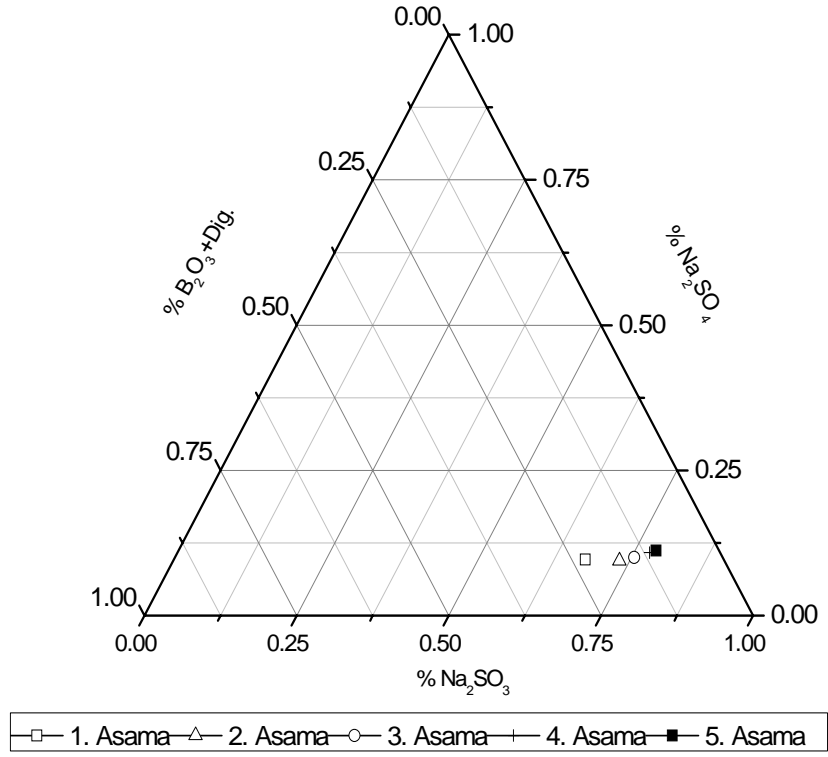


Şekil 4.41. 2.Döngü denemesinde NaOH ilavesi olmadan elde edilen örneklerin yüzde bileşimlerinin döngü sayısı ile değişimi

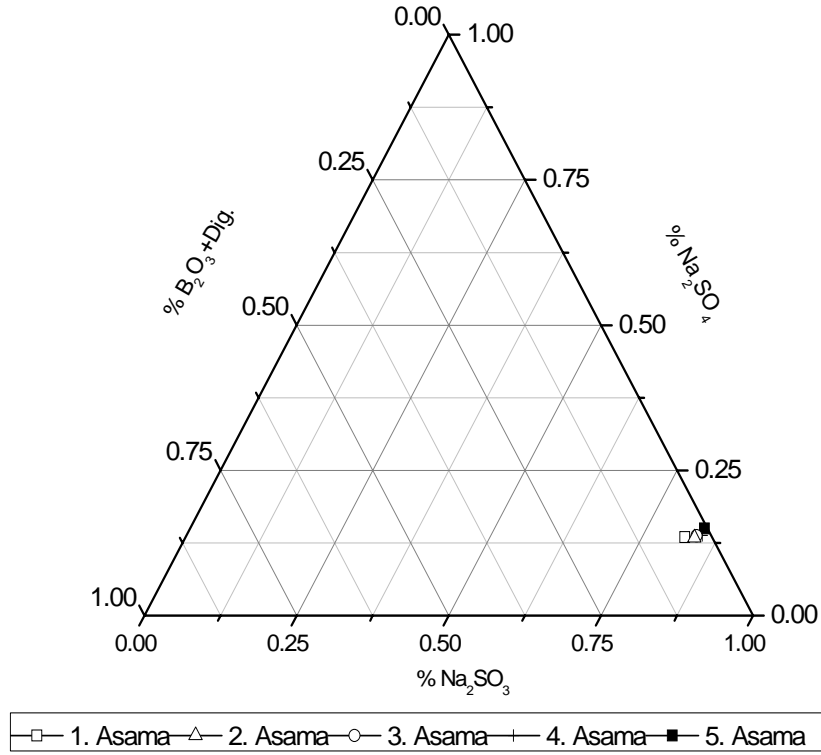


Şekil 4.42. 2.Döngü denemesinde NaOH ilavesi ile elde edilen örneklerin yüzde bileşimlerinin döngü sayısı ile değişimi

Yukarıda analiz sonuçları verilen katı örnekler içerdikleri B_2O_3 içeriğinin ayrıştırılması amacıyla saf metanol ile yıkanmıştır. Bu amaçla belirli bir miktar katı örnek alınarak saf metanol içerisinde bir saat süreyle karıştırılmıştır. İşlem sonunda elde edilen katı örneklerde tekrar B_2O_3 , SO_4^{2-} ve SO_3^{2-} analizleri yapılmıştır. Elde edilen katı karışımlarının yüzde bileşimleri NaOH ilavesi olmadan elde edilen örnekler için Şekil 4.43’de NaOH ilavesi olan örnekler için ise Şekil 4.44’de verilmiştir.



Şekil 4.43. 2. Döngü denemesinde, NaOH ilavesi olmadan elde edilen örneklerin metanol ile yıkandıktan sonra yüzde bileşimlerinin döngü sayısı ile değişimi



Şekil 4.44. 2. Döngü denemesinde NaOH ilavesi ile elde edilen örneklerin metanol ile yıkandıktan sonra yüzde bileşimlerinin döngü sayısı ile değişimi

4.2. Kükürt Dioksit Gazı İle Uleksitten Borik Asit Üretiminin Optimum Şartlarının Belirlenmesi

Önceki bölümde önerilen proses yüksek çözündürme verimlerine sahip olmasına rağmen bazı dezavantajlara sahiptir. Bunlar şöyle sıralanabilir; önerilen prosese göre uleksiti çözündürmek için kullanılan su, uleksit ilavesinden önce kükürt dioksit ile doyurulmaktadır. İşlem sonunda suyun pH değeri yaklaşık 1'in altına düşmektedir. Bu pH değeri oldukça asidik bir değerdir. Bu çözeltinin korozif özelliğinden dolayı sistemin konstrüksiyonuna zarar verebileceği düşünülmektedir. Bu pH değerlerinde uleksit ile beraber bulunan çeşitli safsızlıklar içeren kil vb. istenmeyen mineraller de

çözünmekte ve çok çeşitli ağır metaller vb. safsızlıklar çözelti ortamına geçmektedir. Bu maddeler daha sonra kristallendirme aşamasında ürün borik asit ile çökmekte ve elde edilen ürünlerin saflığını düşürmektedir. Bu durum ürünlerde yıkama işleminin yapılmasını gerektirir. Bu ise sistemde kullanılan su miktarının artmasına ve çözelti kayıplarına yol açmak suretiyle proses verimini olumsuz etkilemektedir. Ayrıca önerilen proseste hem çözündürme hem de kristallendirme aşamasında kükürt dioksit kullanıldığı için kükürt dioksit sarfiyatı oldukça fazladır. Ayrıca denemeler sonunda zayıf çözeltinin kuruluğa kadar buharlaştırılması ile elde edilen sodyum sülfid ürünlerinde, sülfidin yanında oldukça yüksek miktarlarda Sülfat oluştuğu gözlemlenmiştir. Bu durumda yine istenmeyen bir durumdur.

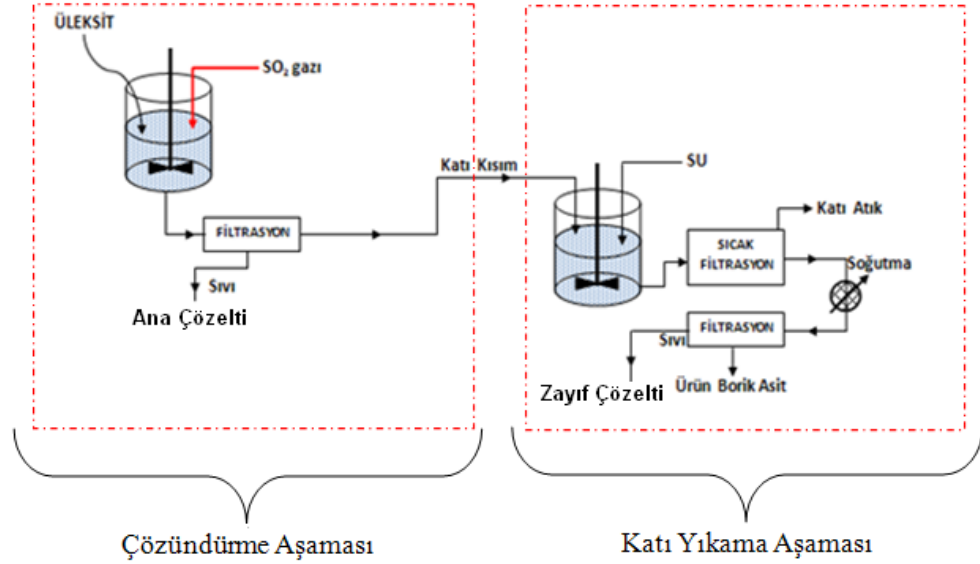
Yukarıda bahsedilen olumsuzlardan dolayı alternatif çalışma şartları belirlenmiştir. Buna göre, belli bir miktar saf suyun üzerine belirli bir miktarda öğütülmüş üleksit cevheri ilave edildiği ve daha sonra sistemin pH değerinin SO₂ kükürt dioksit gazı ile belirli bir değerde sabit tutulduğu bir çalışma şartı benimsenmiştir. Ayrıca gerek ürün borik asitlerin saflığı gerekse sodyum sülfid ürünlerinin saflıkları üzerinde olumlu etki yapacağı düşünülerek kükürt dioksit ile yapılan çözündürme işleminin oda sıcaklıklarında veya bu sıcaklığa yakın sıcaklıklarda yapılması ve daha sonra bir katı yıkama yapılarak da borik asitin ayrılması benimsenmiştir. Bu çalışma şekli ile çözündürme kademesinde, SO₂ ile çözüldürülen sodyum ve diğer çözünebilir safsızlıkların filtrelenerek ayrılması ve geriye kalan katının belirli bir miktar saf su ile yıkanarak borik asitin ayrıştırılması amaçlanmıştır. Çözünebilir safsızlıkların bir çoğu çözündürme kademesi sonucunda ayrıldığı için oluşan borik asit ürünlerin oldukça yüksek saflıkta olacağı düşünülmektedir.

4.2.1. Çözündürmenin optimum şartlarının belirlenmesi

4.2.1.a. Deneilerin yapılışı

Bu çalışma kapsamında sodyum ve kalsiyum içeren uleksit mineralinin kükürt dioksit gazının sulu çözeltilerinde çözündürülmesiyle yüksek saflıkta borik asit üretimi için optimum çalışma şartlarının belirlenmesi amaçlanmıştır. Ayrıca işlem sonunda elde edilen ve yüksek miktarlarda sodyum içeren çözelti uygun şartlarda buharlaştırılarak yan ürün olarak Sodyum sülfid elde edilecektir. Bu amaçla çözündürme işlemi iki aşamada uygulanmıştır. Birinci aşamada uleksit minerali düşük sıcaklıklarda ve belirli pH değerlerinde kükürt dioksit gazı ile muamele edilmiştir. Bu işlem sırasında cevherin içerdiği sodyumun büyük bir kısmının çözeltilmeye alınması ve bu işlemin döngüler halinde yapılarak çözeltinin sodyum içeriğinin derişiklendirilmesi amaçlanmaktadır. Denemelerin sonunda elde edilen karışımlar oda sıcaklığında, vakum filtrasyonu düzeneği ile filtrelenmiştir.

Kalan katı kısım ise üzerine belirli bir miktar su alınarak 90°C'ye kadar ısıtılmıştır. Bu aşamada cevher içerisinde kalan borik asidin tamamının çözeltilmeye alınması amaçlanmaktadır. Çözeltinin soğuyarak içerdiği borik asidin kristallenerek katıda kalmasını engellemek için filtrasyon işlemi ısıtma ceketli bir huni kullanılarak sıcaklığı muhafaza edilmek suretiyle yapılmıştır. Borik asit, su içerisinde soğukta az çözünürken, sıcaklık arttıkça çözünürlüğünün önemli oranda arttığı bilinmektedir. Dolayısıyla kristallendirme işlemi sıcak borik asit çözeltisinin soğutulması ile yapılmıştır. Filtrasyon sonunda elde edilen sıcak ve berrak çözelti sıcaklığı 10°C'ye düşürülünceye kadar soğutuldu. borik asit kristallerini ihtiva eden soğuk çözelti vakum filtrasyon düzeneği ile filtrelendi ve ürün borik asit kristalleri ayrıldı. Deneinin genel akış şeması aşağıda Şekil 4.45'de verilmiştir.



Şekil 4.45. Deneysel prosedürün şematik gösterimi

SO₂ ve B₂O₃ arasında gerçekleşen reaksiyon ilk aşamada gerçekleşmektedir. İkinci aşamada tekrar bir reaksiyon olamamakta ve sadece katının içerdiği borik asitin sıcak su ile yıkanarak çözeltilmesi amaçlanmıştır. Dolayısıyla işlem sırasında reaksiyona giren B₂O₃ miktarı, katıda kalan B₂O₃ miktarı üzerinden hesaplanmıştır.

Katının yıkanması işlemi sonunda filtrasyon işlemi sıcaklığı muhafaza edilerek yapılmasına rağmen bir miktar borik asitin kristallenerek katıda kaldığı gözlemlenmiştir. Katıda kalan ve su ile çözünebilen borik asit miktarını tespit edebilmek için geriye kalan son katı bir miktar su ile yıkanmıştır. Geride kalan katı kısımda ve borik asit ayrıldıktan sonra geriye kalan zayıf çözeltilde B₂O₃ ve analizleri yapıldı. Ayrıca elde edilen borik asit ürünlerinin ihtiva ettiği safsızlıkları belirleyebilmek için ürünlerde B₂O₃ ve Na₂O ve CaO analizleri yapılmıştır.

4.2.1.b. Deney tasarımı ve parametrelerin belirlenmesi

Kükürt dioksit ile doyurulmuş sularda uleksit çözünmesinin optimum şartlarını belirlemek için bir istatistiksel deney tasarımı uygulanmıştır. Optimum şartlar Taguchi

istatistiksel deney tasarımı metoduyla belirlenmiştir. Buna göre 6 parametre ve her bir parametre için de 3 farklı seviyenin incelenmesi düşünülerek L18 Taguchi faktöriyel fraksiyonel deney tasarımı planı yapılmıştır. Denemelerde kullanılan L18 ortogonal deney planı Çizelge 4.15’de verilmiştir.

Çizelge 4.15. Denemelerde kullanılan 6 parametre ve 3 seviyeli L 18 ortogonal deney planı

Deney No	Parametreler ve Seviyeleri					
	A	B	C	D	E	F
1	1	1	1	1	1	1
2	1	2	2	2	2	2
3	1	3	3	3	3	3
4	2	1	1	2	2	3
5	2	2	2	3	3	1
6	2	3	3	1	1	2
7	3	1	2	1	3	2
8	3	2	3	2	1	3
9	3	3	1	3	2	1
10	1	1	3	3	2	2
11	1	2	1	1	3	3
12	1	3	2	2	1	1
13	2	1	2	3	1	3
14	2	2	3	1	2	1
15	2	3	1	2	3	2
16	3	1	3	2	3	1
17	3	2	1	3	1	2
18	3	3	2	1	2	3

Optimizasyon denemelerinde incelenecek olan parametreler ve bu parametrelerin seviyeleri daha önce yapılan ön denemelerden elde edilen sonuçlara göre belirlenmiştir. Buna göre sıcaklık, katı-sıvı oranı, tane boyutu, karıştırma hızı ve zaman incelenecek parametreler olarak belirlenmiştir. Bu parametrelerin seviyeleri belirlenirken, parametrelerin incelenen seviyelerinin endüstriyel çapta uygulanabilir değerler olarak seçilmesine dikkat edilmiştir. Optimizasyon denemelerinde kullanılan parametreler ve bu parametrelerin seviyeleri Çizelge 4.16’da verilmiştir.

Çizelge 4.16. Denemelerde kullanılan parametreler ve seviyeleri

Parametreler		Seviye		
		1	2	3
A	pH	4,5	5	5,5
B	Katı/sıvı oranı (g/mL)	0,35	0,425	0,5
C	Tane boyutu (μm)	-250	-180	-150
D	Karıştırma Hızı (dev/dak)	400	500	600
E	Sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$)	20	25	30
F	Zaman(dak)	20	25	30

4.2.2. Cevherin Na_2O içeriğinin çözeltiye alınmasının optimizasyonu

Bu bölümde yapılan denemelerde, cevherdeki Na_2O içeriğinin oda sıcaklığında veya buna yakın sıcaklık değerlerinde yapılan çözme işleminin sonunda çözeltiye alınması hedeflenmiştir. Bu aşamanın sonunda filtrasyon dan sonra kalan çözeltide sodyum analizi yapılarak çözeltiye geçen sodyum miktarı belirlenmiştir. Burada yapılan filtrasyon işlemi son derece önemlidir. Katı ile birlikte kalan çözelti çözünmüş olsa dahi bir miktar sodyumun katı yıkama aşamasına taşınmasına sebep olacaktır. Bu durum hem sodyum sülfid veriminin düşmesine sebep olacaktır hem de elde edilecek ürün borik asitlerde safsızlık problemi yaratacaktır. Buna göre, bu aşamada Sodyum çözünmesinde optimum şartlar incelenirken ilk aşamanın sonunda çözeltiye geçen sodyum referans alınmıştır. Bu denemelerden elde edilen deneysel veriler aşağıda Çizelge 4.17’de verilmiştir.

Çizelge 4.17. Deneylerden elde edilen Na₂O için çözünme değerleri

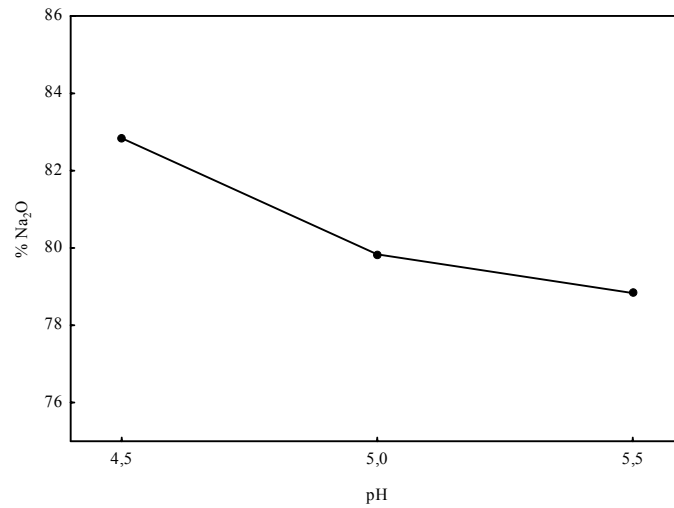
Deney No	Parametreler ve Seviyeleri						Deneylerden elde edilen Na ₂ O Çözünme değerleri			
	A	B	C	D	E	F	1.Seri	2.Seri	Ort.	S/N Oranı
1	1	1	1	1	1	1	77,86	77,87	77,87	37,8269
2	1	2	2	2	2	2	81,60	81,60	81,60	38,2338
3	1	3	3	3	3	3	79,27	84,23	81,75	38,2378
4	2	1	1	2	2	3	84,94	77,86	81,40	38,1878
5	2	2	2	3	3	1	75,78	75,78	75,78	37,5911
6	2	3	3	1	1	2	79,28	74,32	76,80	37,6936
7	3	1	2	1	3	2	77,86	84,93	81,40	38,1874
8	3	2	3	2	1	3	81,61	81,61	81,61	38,2349
9	3	3	1	3	2	1	79,28	74,33	76,80	37,6943
10	1	1	3	3	2	2	92,01	92,02	92,02	39,2772
11	1	2	1	1	3	3	81,61	87,44	84,53	38,5242
12	1	3	2	2	1	1	79,28	79,28	79,28	37,9833
13	2	1	2	3	1	3	92,02	92,01	92,02	39,2772
14	2	2	3	1	2	1	81,61	75,78	78,70	37,9011
15	2	3	1	2	3	2	74,33	74,33	74,33	37,4233
16	3	1	3	2	3	1	92,02	84,94	88,48	38,9160
17	3	2	1	3	1	2	69,95	75,78	72,87	37,2295
18	3	3	2	1	2	3	74,32	69,37	71,85	37,1125

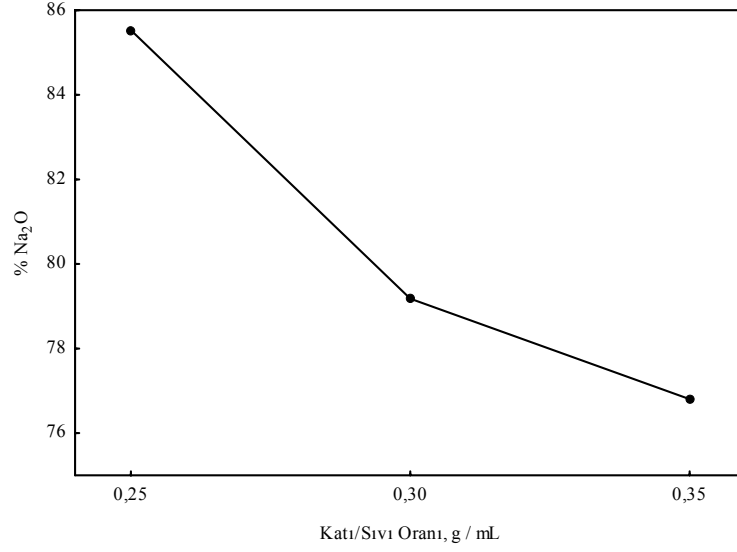
Burada verilen çözünme kesirleri ve eşitlik 4.1 kullanılarak her bir parametrenin her bir seviyesi için marjinal ortalama değerleri (Y_m) hesaplanmıştır. Na₂O çözüldürülmesi için hesaplanan marjinal ortalama değerleri (Y_m) Çizelge 4.18’de verilmiştir.

Çizelge 4.18. Na₂O çözünürlüğü için marjinal ortalama değerler

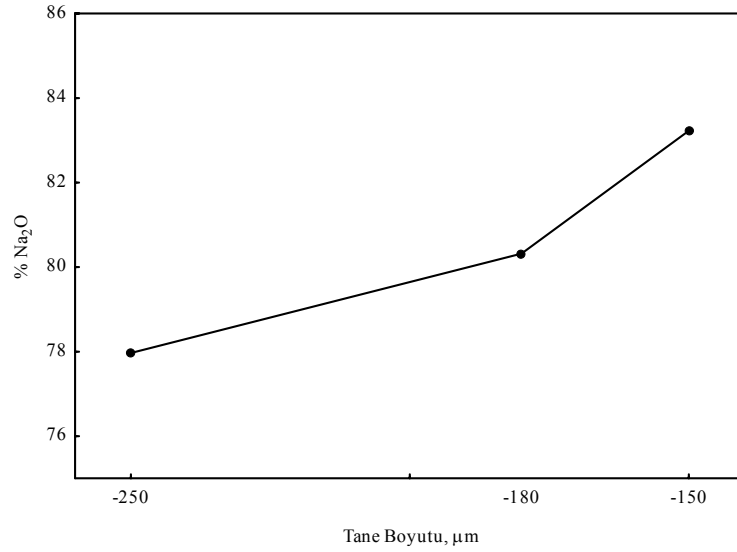
Parametre	Seviye	Ortalama
A (pH)	1	82,8392
	2	79,8367
	3	78,8333
B (Katı/ Sıvı Oranı)	1	85,5283
	2	79,1792
	3	76,8017
C (Tane Boyutu)	1	77,9650
	2	80,3192
	3	83,2250
D (Sıcaklık)	1	78,5208
	2	81,1167
	3	81,8717
E (Karıştırma Hızı)	1	80,0725
	2	80,3933
	3	81,0433
F (Zaman)	1	79,4842
	2	79,8342
	3	82,1908

Ym verilerinden faydalanılarak marjinal ortalamalar ile ilgili parametreye ait seviyeler arasında çizilen grafikler Şekil 4.46-4.51'de gösterilmiştir.

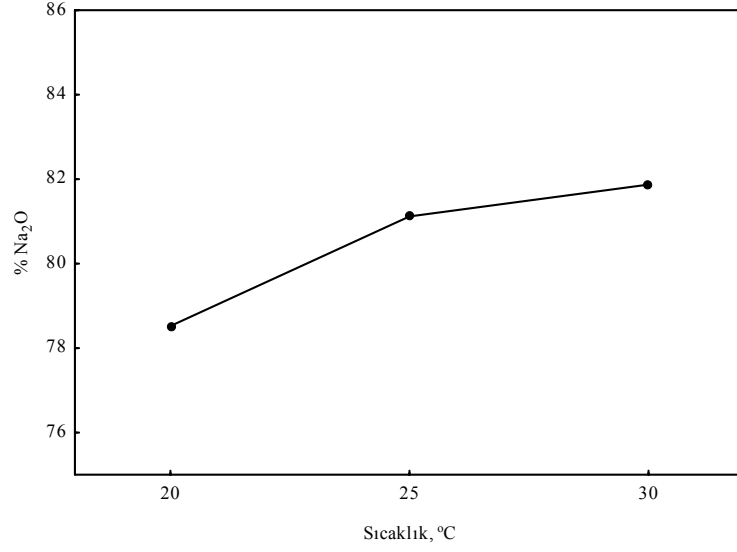
**Şekil 4.46.** pH değerinin Na₂O'in çözünürlüğü üzerine etkisi



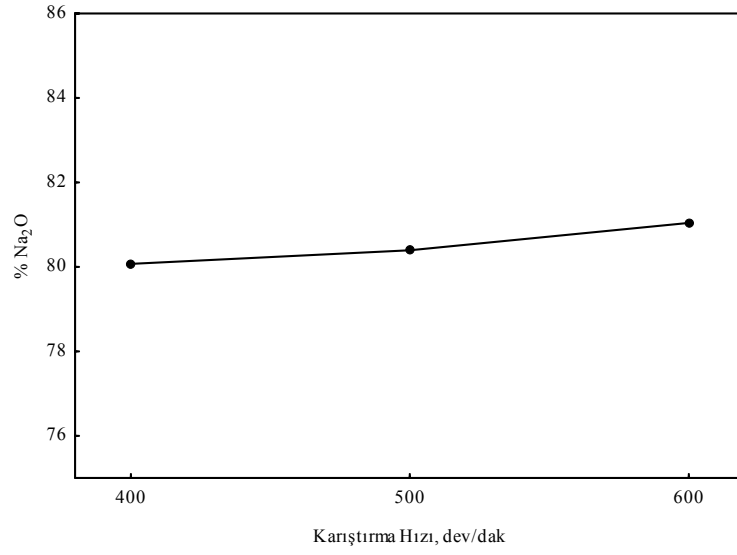
Şekil 4.47. Kati/sıvı oranının Na₂O'in çözünürlüğü üzerine etkisi



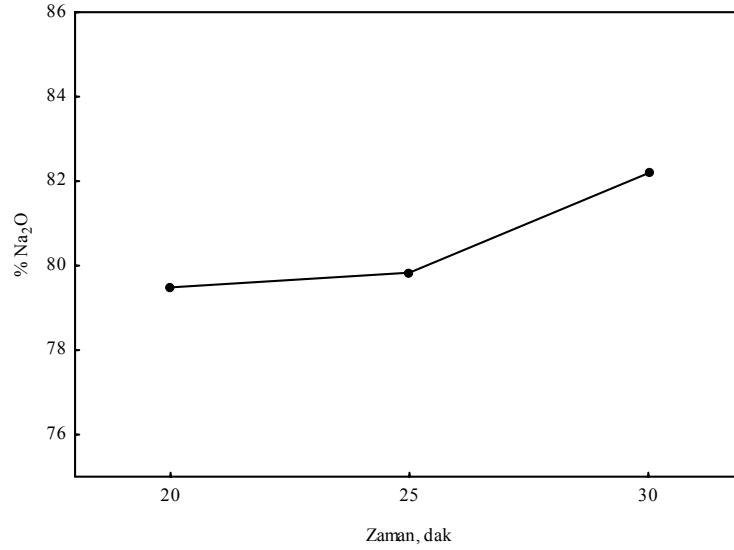
Şekil 4.48. Tane boyutunun Na₂O'in çözünürlüğü üzerine etkisi



Şekil 4.49. Reaksiyon sıcaklığının Na₂O'ın çözünürlüğü üzerine etkisi



Şekil 4.50. Karıştırma hızının Na₂O'ın çözünürlüğü üzerine etkisi



Şekil 4.51. Reaksiyon zamanının Na₂O'in çözünürlüğü üzerine etkisi

Na₂O çözünmesinin optimum şartlarını belirlemek içinde yine toplanan veriler kullanılarak etkin parametreleri ve bunların çözünme prosesi üzerindeki güven seviyelerini bulmak için varyans analizi (ANOVA) yapıldı. Na₂O çözünmesi için ANOVA analizi sonuçları Çizelge 4.19'da verilmiştir. Buna göre optimum şartlar B₂O₃ için, B₃ (30°C), C₁ (0,25 g/mL), D₃ (30 dak), E₃ (600 rpm), F₃ (-150 µm) dir.

Çizelge 4.19. Na₂O çözünmesi için ANOVA analizi sonuçları

Parametreler	SS	dF	MS	F	P
A	52,1368	2	26,0684	0,947436	0,447826
B	244,2383	2	122,1191	4,438329	0,077931
C	83,3071	2	41,6536	1,513868	0,306156
D	37,0729	2	18,5365	0,673694	0,550728
E	2,9359	2	1,4680	0,053352	0,948579
F	26,0048	2	13,0024	0,472563	0,648668
Hata	137,5733	5	27,5147		

ANOVA tablosuna göre, Na₂O çözünmesinde parametrelerin etkinlik sırası katı/sıvı oranı, sıcaklık, pH, zaman, tane boyutu ve karıştırma hızıdır.

4.2.3. B₂O₃ çözüldürülmesinin optimizasyonu

Bu denemelerde pH, katı/sıvı oranı, tane boyutu, sıcaklık ve zaman incelenecek parametreler olarak belirlenmiştir. Deneyler sıcaklığı kontrol edilebilen 500 mL hacimli ceketli bir reaktörde yapılmıştır. Reaktöre 200 mL saf su konularak sıcaklığı reaksiyon şartı olan değere getirilmiştir. Bu sıcaklıkta, önceden belirlenmiş olan katı sıvı oranlarını sağlayacak şekilde uleksit cevheri ilave edilmiştir. Başlangıçta pH değerinin yaklaşık 9-9,10 civarında olduğu gözlemlenmiştir. Bu pH değeri deney şartı olan pH değerine düşürülünceye kadar çözeltilen SO₂ gazı geçirilmiştir ve bu pH değeri deney süresi boyunca SO₂ gazı ile sabit tutulmuştur. Deney süresinin sonunda karışım oda sıcaklığında bir vakum filtrasyon düzeneyi yardımıyla filtrelenmiştir. Bu süzüntüde, Na, CaO ve B₂O₃ analizleri yapılarak çözeltiliye geçen Na₂O ve B₂O₃ miktarları belirlenmiştir. Sodyum için Sherwood marka bir alev fotometresi kullanılmıştır. B₂O₃ analizleri ise titrimetrik yöntemle yapılmıştır. Reaksiyona giren ve bu şartlarda çözünebilen B₂O₃ miktarını tesbit edebilmek için kalan katı kısım üzerine belirli bir miktar su alınarak 90°C'ye kadar ısıtılmıştır. Karışım sıcaklığı muhafaza edilerek filtrelenmiştir. Çözünerek çözeltiliye toplam B₂O₃ miktarı katıda yapılan analize göre belirlenmiştir.

Elde edilen berrak çözeltili soğutulmuş ve kristallendirilmiş ve filtrelenmiştir. Katı kısımda Na₂O ve B₂O₃ analizleri yapılmıştır.

Belirlenen parametreler ortogonal deney tasarımına yerleştirildi. Proses üzerinde kontrol edilemeyen etkileri (noise sources) belirlemek için denemeler farklı zamanlarda aynı şartlarda iki defa tekrarlandı. Geriye kalan katı kısımda ve ana çözeltilerde yapılan B₂O₃ ve Na₂O analizlerine göre, çözeltiliye geçen B₂O₃ ve Na₂O miktarları tesbit edilmiş ve bu miktarlar başlangıçta cevherde bulunan toplam B₂O₃ ve Na₂O miktarlarına oranlanarak çözünme değerleri hesaplanmıştır. Bu denemelerden elde edilen, B₂O₃ için çözünme değerleri Çizelge 4.20'de verilmiştir.

Çizelge 4.20. Optimizasyon denemelerinden elde edilen, B₂O₃ için çözünme değerleri

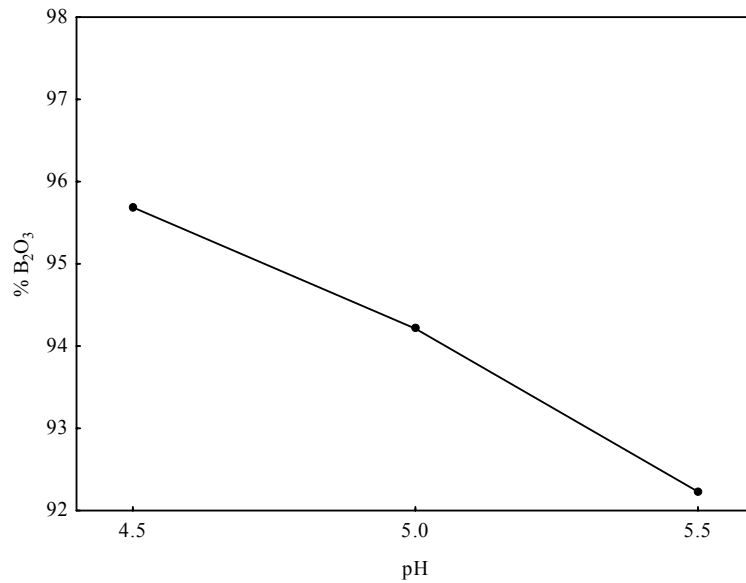
Deney No	Parametreler ve Seviyeleri						Deneylerden elde edilen B ₂ O ₃ Çözünme değerleri			
	A	B	C	D	E	F	1.Seri	2.Seri	Ort.	S/N Oranı
1	1	1	1	1	1	1	96,45	96,27	96,36	39,6779
2	1	2	2	2	2	2	96,94	96,59	96,77	39,7143
3	1	3	3	3	3	3	96,60	97,43	97,02	39,7365
4	2	1	1	2	2	3	95,93	95,77	95,85	39,6318
5	2	2	2	3	3	1	94,74	95,33	95,04	39,5575
6	2	3	3	1	1	2	93,06	92,61	92,84	39,3542
7	3	1	2	1	3	2	94,50	94,23	94,37	39,4962
8	3	2	3	2	1	3	92,37	92,78	92,58	39,3298
9	3	3	1	3	2	1	91,06	90,66	90,86	39,1674
10	1	1	3	3	2	2	98,31	97,88	98,10	39,8329
11	1	2	1	1	3	3	93,61	93,50	93,55	39,4209
12	1	3	2	2	1	1	92,77	91,92	92,35	39,3080
13	2	1	2	3	1	3	96,59	96,27	96,43	39,6842
14	2	2	3	1	2	1	94,91	92,46	93,69	39,4312
15	2	3	1	2	3	2	90,66	92,22	91,44	39,2218
16	3	1	3	2	3	1	94,90	95,16	95,03	39,5572
17	3	2	1	3	1	2	90,39	90,65	90,52	39,1349
18	3	3	2	1	2	3	90,26	89,80	90,03	39,0877

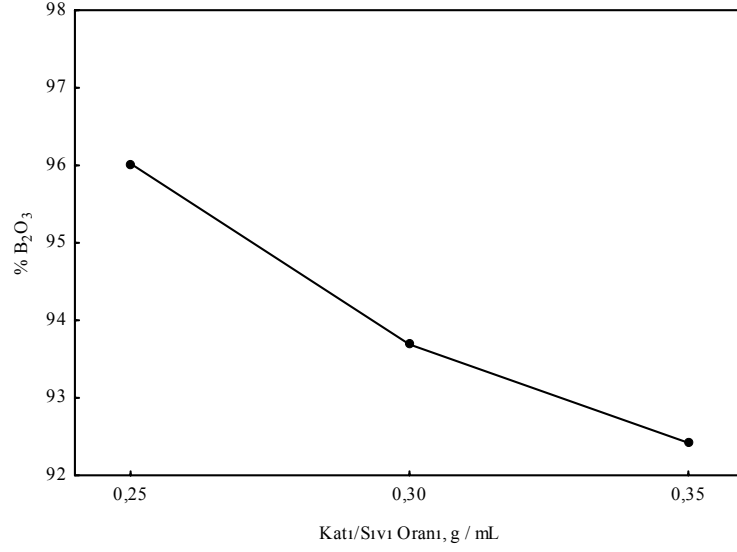
Çizelge 4.20'de verilen çözünme kesirleri eşitlik 4.1 kullanılarak her bir parametrenin her bir seviyesi için marjinal ortalama değerleri hesaplanmıştır. B₂O₃ çözüldürülmesi için belirlenen optimum şartlar aşağıda Çizelge 4.21'de verilmiştir.

Çizelge 4.21. B_2O_3 çözünürlüğü için marjinal ortalama değerleri

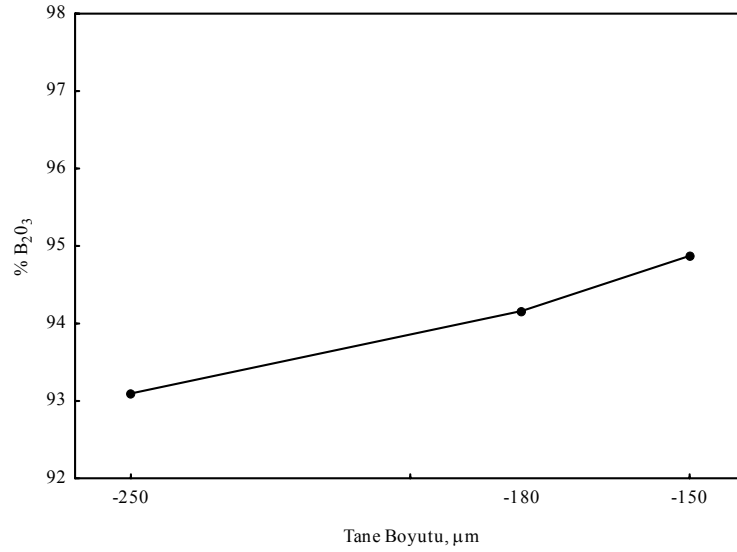
Parametre	Seviye	Ortalama
A (pH)	1	95,6892
	2	94,2125
	3	92,2300
B (Katı/ Sıvı Oranı)	1	96,0217
	2	93,6892
	3	92,4208
C (Tane Boyutu)	1	93,0975
	2	94,1617
	3	94,8725
D (Sıcaklık)	1	93,4717
	2	94,0008
	3	94,6592
E (Karıştırma Hızı)	1	93,5108
	2	94,2142
	3	94,4067
F (Zaman)	1	93,8858
	2	94,0033
	3	94,2425

Ym verilerinden faydalanılarak marjinal ortalamalar ile ilgili parametreye ait seviyeler arasında çizilen grafikler Şekil 4.52-4.57’de gösterilmiştir.

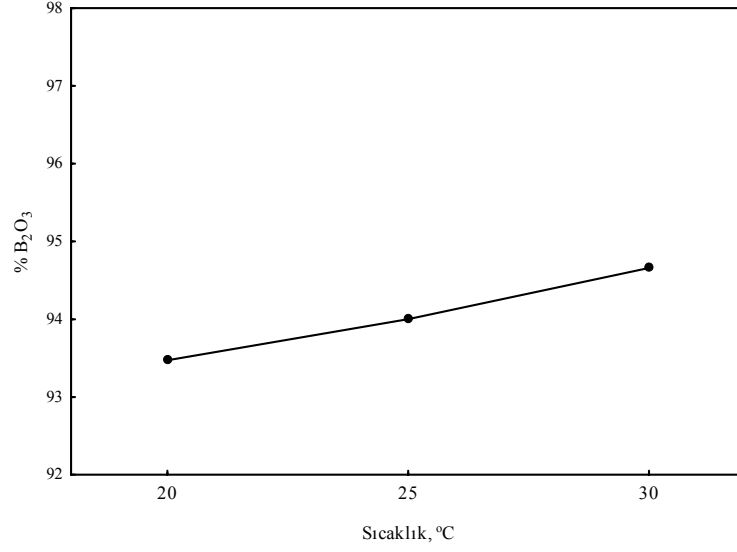
**Şekil 4.52.** pH değerinin B_2O_3 'ün çözünürlüğü üzerine etkisi



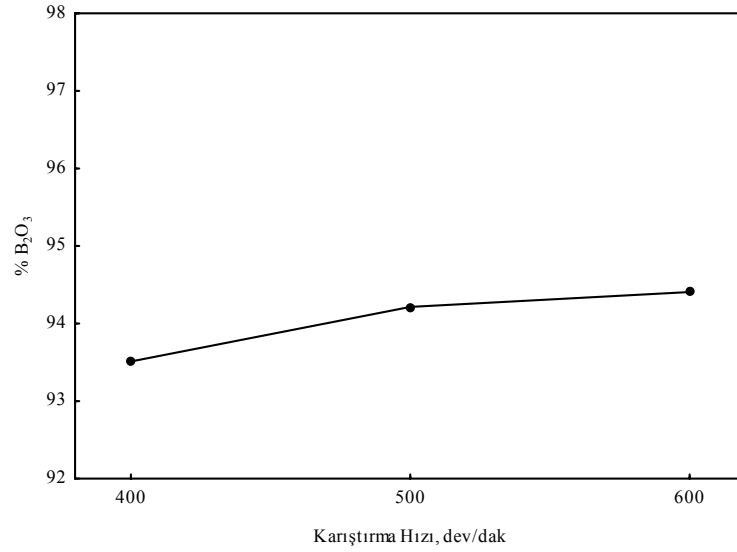
Şekil 4.53. Kati/Sıvı oranının B₂O₃'ün çözünürlüğü üzerine etkisi



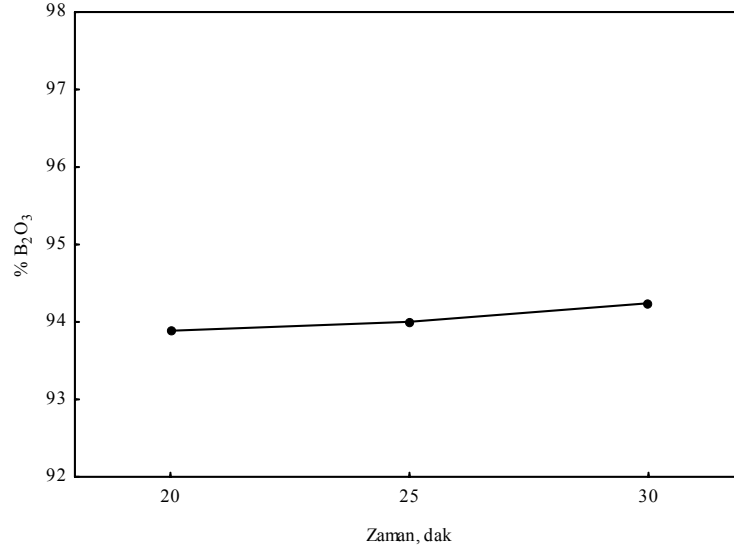
Şekil 4.54. Tane boyutunun B₂O₃'ün çözünürlüğü üzerine etkisi



Şekil 4.55. Reaksiyon sıcaklığının B₂O₃'ün çözünürlüğü üzerine etkisi



Şekil 4.56. Karıştırma hızının B₂O₃'ün çözünürlüğü üzerine etkisi



Şekil 4.57. Reaksiyon zamanının B₂O₃'ün çözünürlüğü üzerine etkisi

4.2.3.a. B₂O₃ çözündürülmesi için varyans analizi

Bir bilgisayar yardımıyla, toplanan veriler kullanılarak etkin parametreleri ve bunların çözünme prosesi üzerindeki güven seviyelerini bulmak için varyans analizi (ANOVA) yapıldı. ANOVA analizi sonuçları B₂O₃ için Çizelge 4.22'de verilmiştir. Buna göre optimum şartlar B₂O₃ için, A₁(pH 4,5), B₃(0,25 g/mL), C₁ (-150 µm), D₃ (90°C), E₃ (600 rpm), F₃ (30 dak)'dir.

Çizelge 4.22. B₂O₃ çözünmesi için ANOVA tablosu

Parametreler	SS	dF	MS	F	P
A	36,15337	2	18,07668	10,93152	0,014946
B	40,03045	2	20,01523	12,10382	0,012125
C	9,57672	2	4,78836	2,89567	0,146129
D	4,24715	2	2,12358	1,28419	0,354746
E	2,66850	2	1,33425	0,80686	0,496947
F	0,39644	2	0,19822	0,11987	0,889511
Hata	8,26815	5	1,65363		

4.2.4. Na₂O çözümlenmesinin optimizasyonu

Çözünmeden kalan katıların analizinde, cevherin sodyum içeriğinin oda sıcaklığında yapılan ilk çözündürme işlemi esnasında büyük oranda çözeltilmeye geçtiği görülmüştür. Fakat bu şartlarda çözünmeyen bir kısım Na₂O ise katı yıkama aşamasında çözünerek çözeltilmeye geçmiştir. Bu aşamadan sonra elde edilen katının analizine göre çözeltilmeye geçen toplam Na₂O miktarı tespit edilmiştir. Buna göre, denemelerde kullanılan ortogonal deney planı ve toplam Na₂O çözünmesi için elde edilen çözünme kesri değerleri Çizelge 4.23’de verilmiştir.

Çizelge 4.23. Deneylerden elde edilen Na₂O için çözünme değerleri

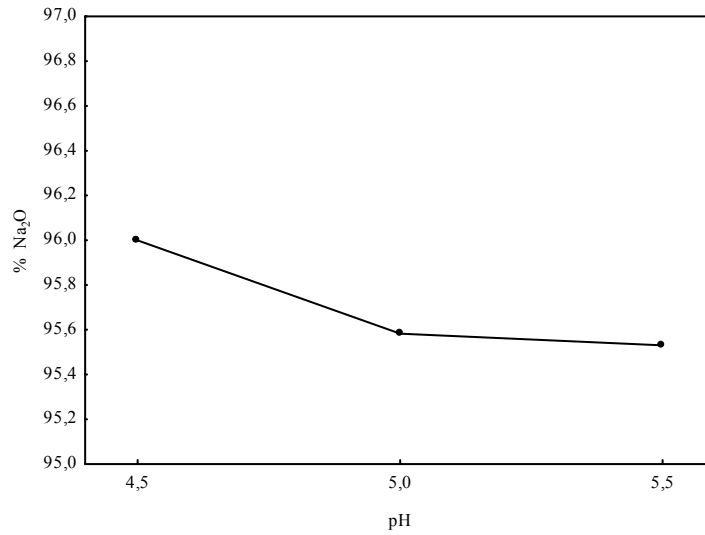
Deney No	Parametreler ve Seviyeleri						Deneylerden elde edilen Na ₂ O Çözünme değerleri			
	A	B	C	D	E	F	1.Seri	2.Seri	Ort.	S/N Oranı
1	1	1	1	1	1	1	94,16	93,34	93,75	39,43917
2	1	2	2	2	2	2	95,06	96,81	95,93	39,63846
3	1	3	3	3	3	3	97,14	97,94	97,54	39,78344
4	2	1	1	2	2	3	96,36	96,35	96,36	39,67749
5	2	2	2	3	3	1	94,97	95,96	95,47	39,59653
6	2	3	3	1	1	2	93,86	94,08	93,97	39,45977
7	3	1	2	1	3	2	93,31	93,49	93,40	39,40693
8	3	2	3	2	1	3	96,47	96,38	96,43	39,68379
9	3	3	1	3	2	1	94,28	94,92	94,60	39,51767
10	1	1	3	3	2	2	99,16	99,18	99,17	39,92760
11	1	2	1	1	3	3	96,25	96,21	96,23	39,66621
12	1	3	2	2	1	1	93,07	93,67	93,37	39,40401
13	2	1	2	3	1	3	98,38	98,12	98,25	39,84663
14	2	2	3	1	2	1	95,20	94,24	94,72	39,52850
15	2	3	1	2	3	2	94,92	94,55	94,73	39,53016
16	3	1	3	2	3	1	99,13	98,47	98,80	39,89499
17	3	2	1	3	1	2	95,01	95,31	95,16	39,56906
18	3	3	2	1	2	3	95,89	93,71	94,80	39,53444

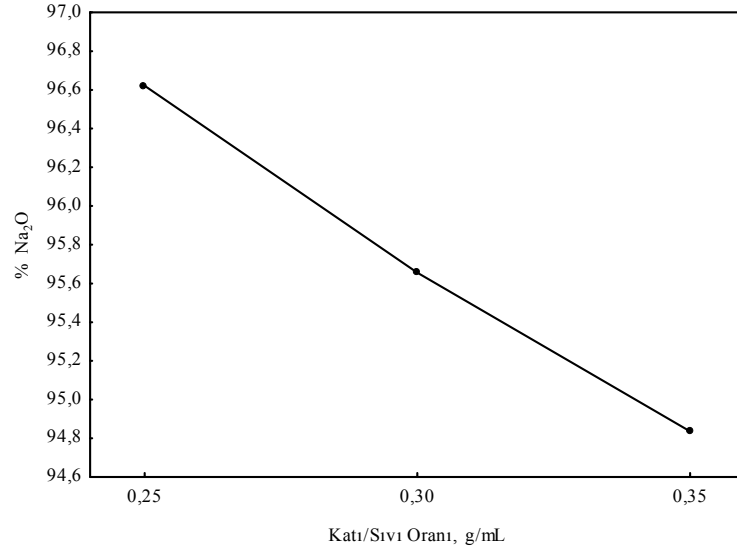
Burada verilen çözünme kesirleri ve eşitlik 4.1 kullanılarak her bir parametrenin her bir seviyesi için marjinal ortalama değerleri (Y_m) hesaplanmıştır. Na₂O çözündürülmesi için hesaplanan marjinal ortalama değerleri (Y_m) Çizelge 4.24’de verilmiştir.

Çizelge 4.24. Na₂O çözünürlüğü için marjinal ortalama değerler

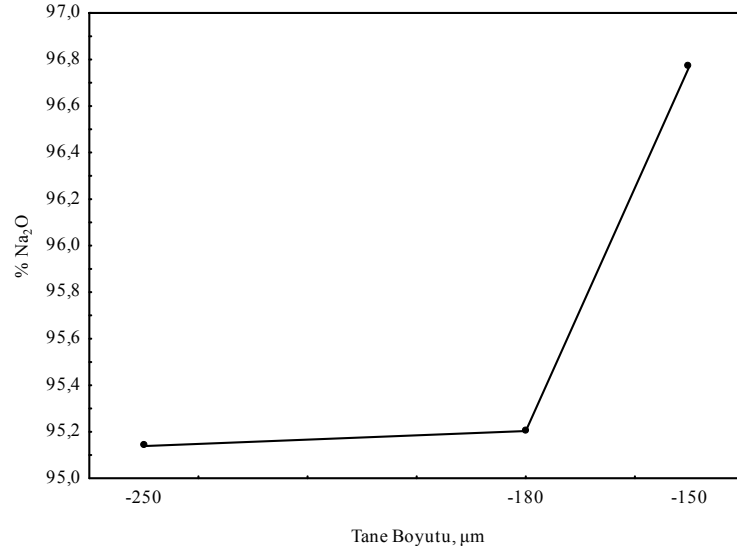
Parametre	Seviye	Ortalama
A (pH)	1	95.99917
	2	95.58250
	3	95.53083
B (Kati/ Sıvı Oranı)	1	96.62083
	2	95.65583
	3	94.83583
C (Tane Boyutu)	1	95.13834
	2	95.20333
	3	96.77084
D (Sıcaklık)	1	94.47833
	2	95.93667
	3	96.69750
E (Karıştırma Hızı)	1	95.15417
	2	95.93000
	3	96.02834
F (Zaman)	1	95.11750
	2	95.39500
	3	96.60000

Yukarıda Çizelge 4.24’de verilen marjinal ortalama değerleri kullanılarak marjinal ortalama ile parametrelerin seviyeleri parametrelerin etki grafikleri çizilmiştir. Elde edilen grafikler aşağıda Şekil 4.58-4.63’de verilmiştir.

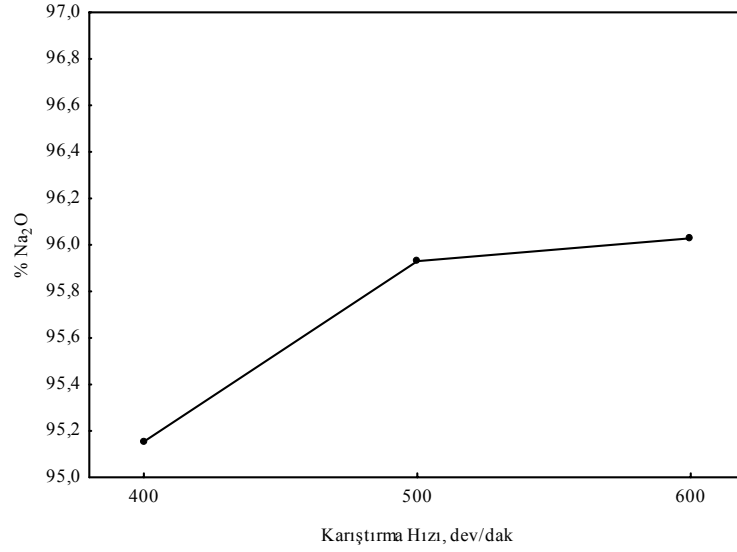
**Şekil 4.58.** pH değerinin Na₂O’ün çözünürlüğü üzerine etkisi



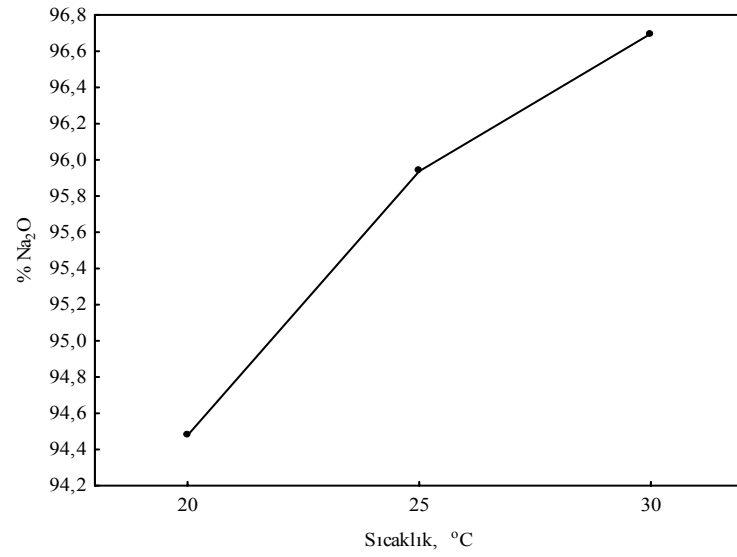
Şekil 4.59. Kıta/Sıvı oranının Na₂O'in çözünürlüğü üzerine etkisi



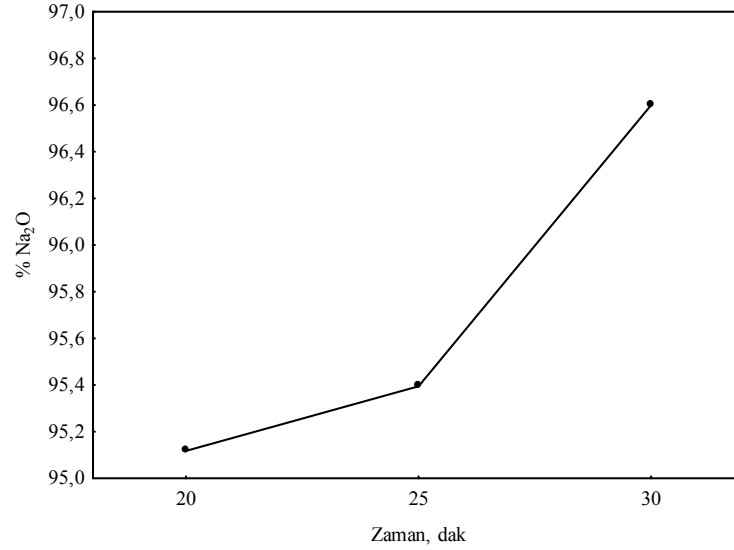
Şekil 4.60. Tane boyutunun Na₂O'in çözünürlüğü üzerine etkisi



Şekil 4.61. Karıştırma hızının Na₂O'in çözünürlüğü üzerine etkisi



Şekil 4.62. Reaksiyon sıcaklığının Na₂O'in çözünürlüğü üzerine etkisi



Şekil 4.63. Reaksiyon zamanının Na₂O'in çözünürlüğü üzerine etkisi

4.2.4.a. Na₂O çözündürülmesi için varyans analizi

Na₂O çözündürülmesi için ANOVA analizi sonuçları Çizelge 4.25'de verilmiştir. Buna göre optimum şartlar B₂O₃ için, A₁ (pH 4,5), B₃ (0,25 g/mL), C₁ (-150 µm), D₃ (90°C), E₃ (600 rpm), F₃ (30 dak) dir. Ayrıca cevherin Na₂O içeriğinin çözelti ortamına alınmasında parametrelerin etkinlik sırasının sıcaklık, tane boyutu, katı/sıvı oranı ve zaman şeklinde olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.25. Na₂O çözünmesi için ANOVA tablosu

Parametreler	SS	dF	MS	F	P
A	0,79123	2	0,395617	0,232365	0,800761
B	9,57970	2	4,789850	2,813318	0,151857
C	10,25268	2	5,126338	3,010954	0,138606
D	15,26061	2	7,630304	4,481659	0,076728
E	2,75151	2	1,375754	0,808049	0,496501
F	7,45367	2	3,726837	2,188958	0,207567
Hata	8,51281	5	1,702562		

4.2.5. Katı yıkama aşamasının optimum şartlarının belirlenmesi

Önceki aşamada, uleksit cevherinin içerdiği Na_2O 'in büyük bir bölümü ve reaksiyon sıcaklığında çözünebilecek borik asit miktarı kadar borik asit ve diğer çözünebilir safsızlıklar ilk aşamada çözünerek çözeltiliye geçmiştir. Bu aşamada ise ilk aşamada çözünmüş olan fakat reaksiyon sıcaklığındaki doyumluk değerinin üzerinde olduğu için katı ile birlikte kalan B_2O_3 içeriğinin yıkanarak çözeltiliye alınması amaçlanmaktadır. Buna göre, katı yıkama aşamasının optimum şartlarını belirlemek için bir deney tasarımı yapılmıştır.

4.2.5.a. Deney tasarımı ve parametrelerin belirlenmesi

Optimum şartlar Taguchi istatistiksel deney tasarımı metoduyla belirlenmiştir. Buna göre 4 parametre ve her bir parametre için de 3 farklı seviyenin incelenmesi düşünülerek L9 Taguchi faktöriyel fraksiyonel deney tasarımı planı yapılmıştır. Denemelerde kullanılan L 9 ortogonal deney planı Çizelge 4.26'da verilmiştir.

Çizelge 4.26 Denemelerde kullanılan 3 parametre ve 3seviyeli L9 ortogonal deney planı

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

Denemelerde, katı yıkama için kullanılacak suyun miktarı, sıcaklık karıştırma hızı ve zaman incelenecek olan parametreler olarak belirlenmiştir. Bu parametrelerin deneylerde incelenecek olan seviyeleri Çizelge 4.27'de verilmiştir.

Çizelge 4.27. Denemelerde kullanılan parametreler ve seviyeleri

Parametreler		Seviye		
		1	2	3
A	Su miktarı (mL)	200	235	280
B	Sıcaklık (°C)	70	80	90
C	Karıştırma Hızı (dev/dak)	400	500	600
D	Zaman (dak)	20	25	30

4.2.5.b. Deneyin yapılışı

Öğütülmüş uleksit yukarıda ilk aşamada verilen optimum şartlar altında SO₂ gazı ile muamele edilmiştir. Daha sonra karışım oda sıcaklığında filtrelenerek katı kısım ayrılmıştır. Bu katı kısım Çizelge 4.27'de verilen deneysel şartlara uygun olarak saf su ile yıkanmıştır. Daha sonra reaksiyon şartı olan sıcaklığı mümkün olduğunca muhafaza edilerek filtrelenmiştir. Geride kalan katı kısımda B₂O₃ analizi yapılarak cevherin içerdiği toplam B₂O₃ miktarının çözeltiye geçen miktarı tespit edilmiştir.

4.2.5.c. Katı yıkamanın optimizasyonu

Yukarıda verilen prosedüre uygun olarak yapılan denemelerden elde edilen deneysel sonuçlar aşağıda Çizelge 4.28'de verilmiştir.

Çizelge 4.28. Optimizasyon denemelerinden elde edilen B₂O₃ için çözünme değerleri

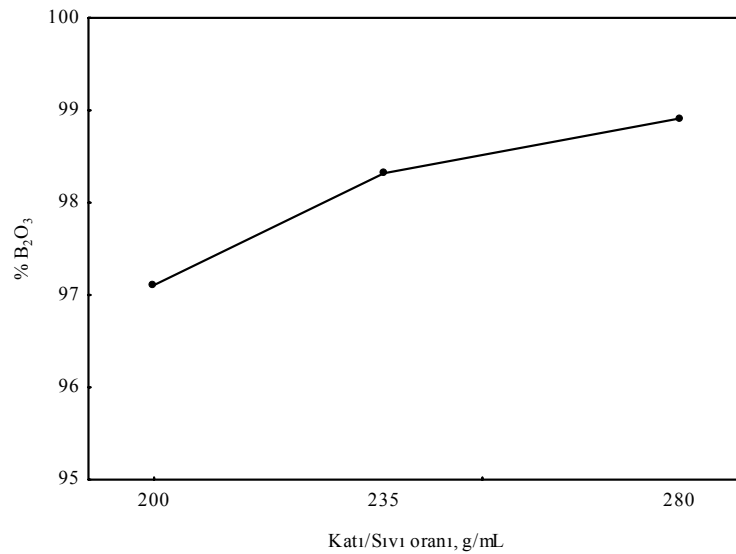
Deney No	Parametreler ve Seviyeleri				Katı yıkama ile çözeltiye geçen B ₂ O ₃ için çözünme değerleri			
	A	B	C	D	1.Seri	2.Seri	Ortalama	S/N Oranı
1	1	1	1	1	95,12	95,90	95,51	39,6008
2	1	2	2	2	97,21	97,40	97,31	39,7627
3	1	3	3	3	98,22	98,80	98,51	39,8695
4	2	1	1	2	98,45	99,12	98,79	39,8937
5	2	2	2	3	98,60	98,45	98,53	39,8709
6	2	3	3	1	97,40	97,90	97,65	39,7934
7	3	1	2	1	98,50	98,60	98,55	39,8731
8	3	2	3	2	98,90	99,02	98,96	39,9092
9	3	3	1	3	99,50	98,95	99,23	39,9323

Yukarıda verilen çözünme değerleri ve eşitlik 4.1 kullanılarak her bir parametrenin her bir seviyesi için marjinal ortalama değerleri hesaplanmıştır. Hesaplanan marjinal ortalama (Y_m) değerleri Çizelge 4.29'da verilmiştir.

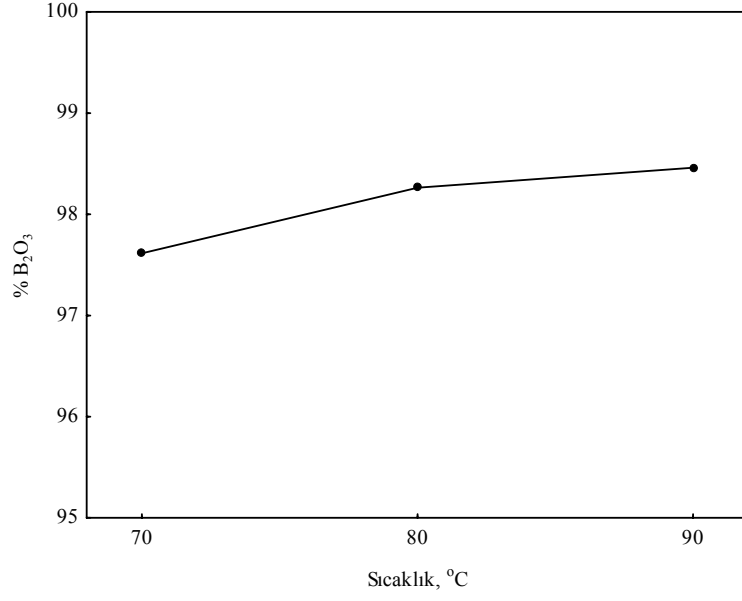
Çizelge 4.29. Parametrelerin seviyeleri için hesaplanan Marjinal Ortalama (Y_m) değerleri

Parametre	Seviye	Ortalama
A (Su miktarı)	1	97,1083
	2	98,3200
	3	98,9117
B (Sıcaklık)	1	97,6150
	2	98,2633
	3	98,4617
C (Karıştırma Hızı)	1	97,3733
	2	98,4383
	3	98,5283
D (Zaman)	1	97,7533
	2	97,8350
	3	98,7517

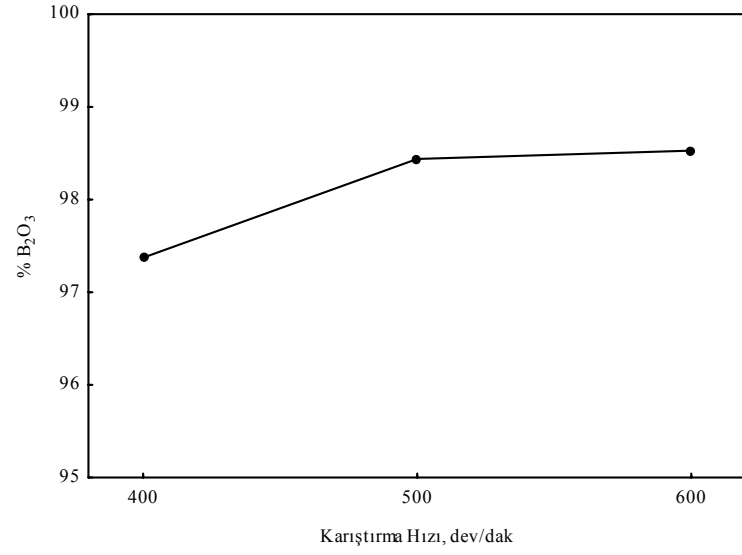
Çizelge 4.29'da verilen marjinal ortalama değerler kullanılarak, parametrelerin B_2O_3 ün çözeltiye alınması üzerindeki etki grafikleri çizilmiştir. Buna göre elde edilen grafikler aşağıda Şekil 4.64-4.67'da verilmiştir.



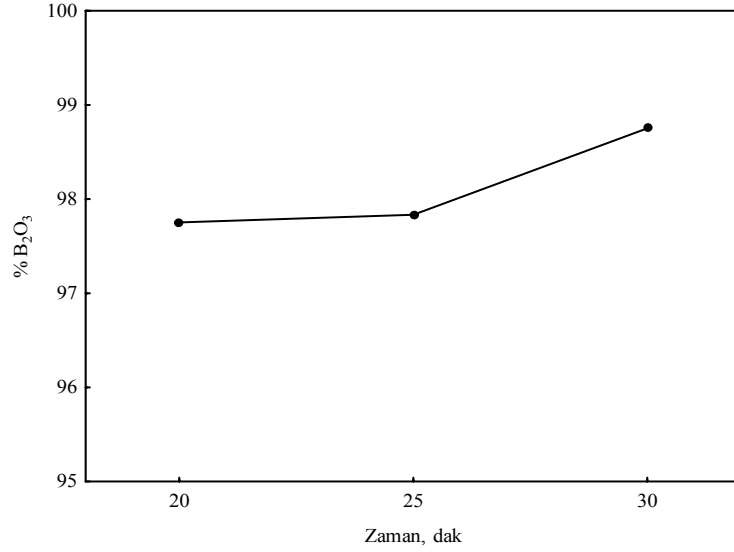
Şekil 4.64 Kıta/Sıvı oranının B_2O_3 'ün çözeltiye alınması üzerine etkisi



Şekil 4.65. Sıcaklığın B₂O₃'ün çözeltiliye alınması üzerine etkisi



Şekil 4.66. Karıştırma hızının B₂O₃'ün çözeltiliye alınması üzerine etkisi



Şekil 4.67. Zamanın B₂O₃'ün çözeltiliye alınması üzerine etkisi

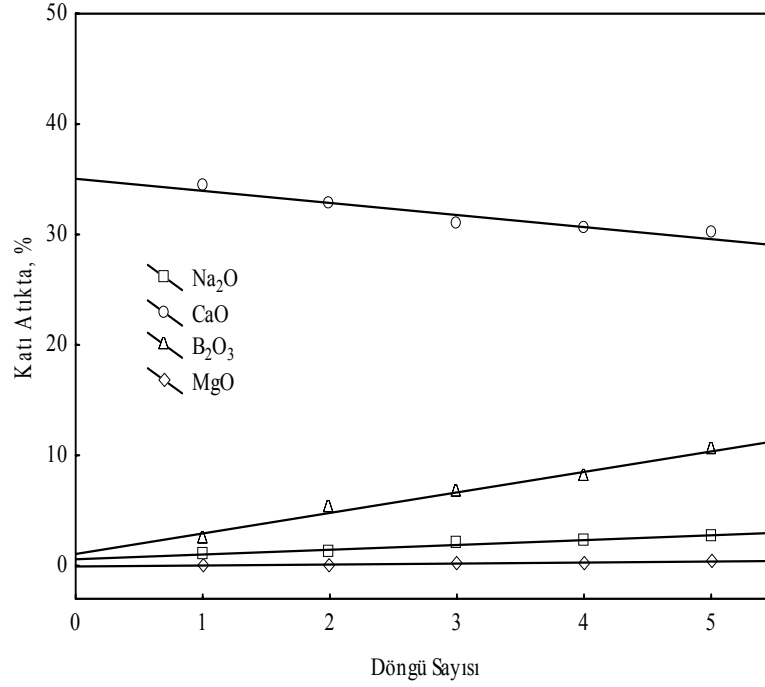
4.2.6. Döngü denemeleri

Optimizasyon denemeleri sonucunda belirlenen optimum deneysel şartlar esas alınarak bazı döngü denemeleri yapılmıştır. Döngülerin birinci aşamasında saf su kullanılarak deneye başlanmış ve daha sonraki aşamalarda önceki aşamalardan kalan zayıf çözeltilerin hacmi saf su ile belirli bir hacime tamamlanarak kullanılmıştır. Her döngünün her bir aşamasından elde edilen katılar, çözeltiler ve ürünlerde Na₂O, CaO MgO, B₂O₃, SO₃⁻² ve SO₄⁻² analizleri yapılmıştır. Bu şekilde gerçekleştirilen döngü denemesi aşağıda açıklanmaktadır.

4.2.6.a. 1. Döngü denemesi

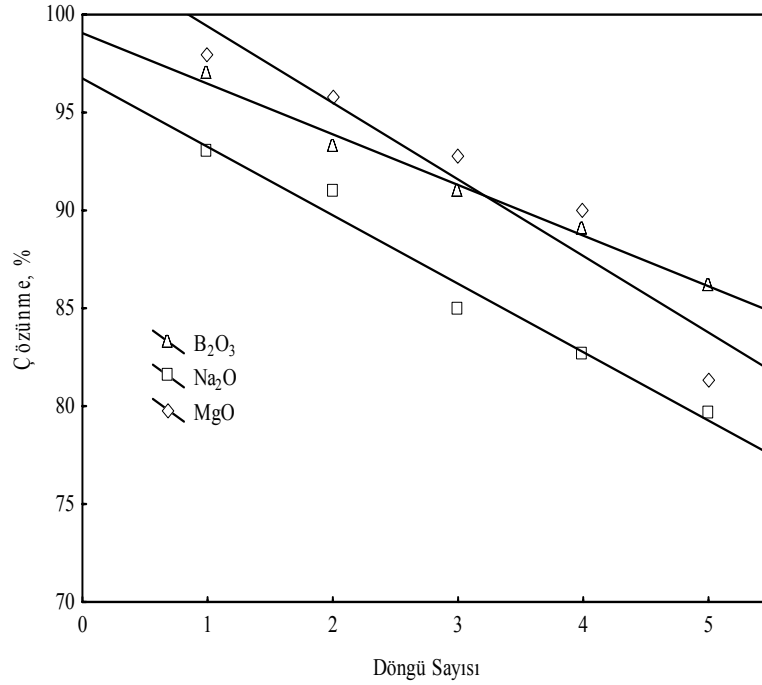
Optimizasyon denemelerinin sonuçlarına göre 500 mL'lik bir ceketli cam reaktöre 200 mL saf su alınarak sıcaklığı 30°C'ye getirilmiştir. Reaktör sıcaklığı istenilen seviyeye ulaştıktan sonra reaktöre 70 g ve (-150 µm tane boyutunda katı üleksit ilave edilmiştir. Karışım bir saat boyunca 600 dev/dak karıştırma hızında karıştırılmıştır. Reaksiyon süresince, sistemin pH değeri 4.5'da sabit olacak şekilde SO₂ gazı geçirilmiştir. Daha

sonra karışım oda sıcaklığında filtrelenmiştir. Filtrasyon sonucu elde edilen süzüntü 2. aşamada kullanılmak üzere ayrılmıştır. Geriye kalan katı kısım ise üzerine 280 mL saf su alınarak, sıcaklığı 90°C oluncaya kadar karıştırılarak ısıtılmıştır. Sıcak karışımın soğuyarak borik asitin kristallenmesini önlemek ve dolayısıyla daha verimli bir filtrasyon yapabilmek için sıcaklığı 90°C'ye ayarlanmış ceketli huni sistemiyle filtrelenmiştir. Filtrasyon sonucu oluşan katı kısım analiz edilmek üzere ayrılmıştır. Geriye kalan sıcak ve doygun borik asit çözeltisi sıcaklık kontrollü ceketli bir reaktörde 10°C'ye kadar soğutulmuştur. Bu aşamada borik asit kristalleri oluşumu gözlemlenmiştir. Ürün borik asitler filtrelenerek çözülden ayrılmıştır. Geriye kalan zayıf çözelti bir sonraki aşamada kullanılmıştır. Deneyin ikinci aşamasında bir önceki aşamadan gelen birinci filtrasyon çözeltisinin eksilen hacmi kristallendirme işlemi sonrası geriye kalan zayıf çözelti ile 200 mL hacme tamamlanmış ve birinci aşamadaki deneysel şartlar aynı şekilde uygulanarak devam edilmiştir. Katı yıkama suyu olarak yine önceki aşamadan kalan zayıf çözeltinin hacmi saf su ile tamamlanarak kullanılmıştır. Bu deneme için uygulanan deneysel akış prosedürü şematik olarak Şekil 4.68'de verilmektedir.



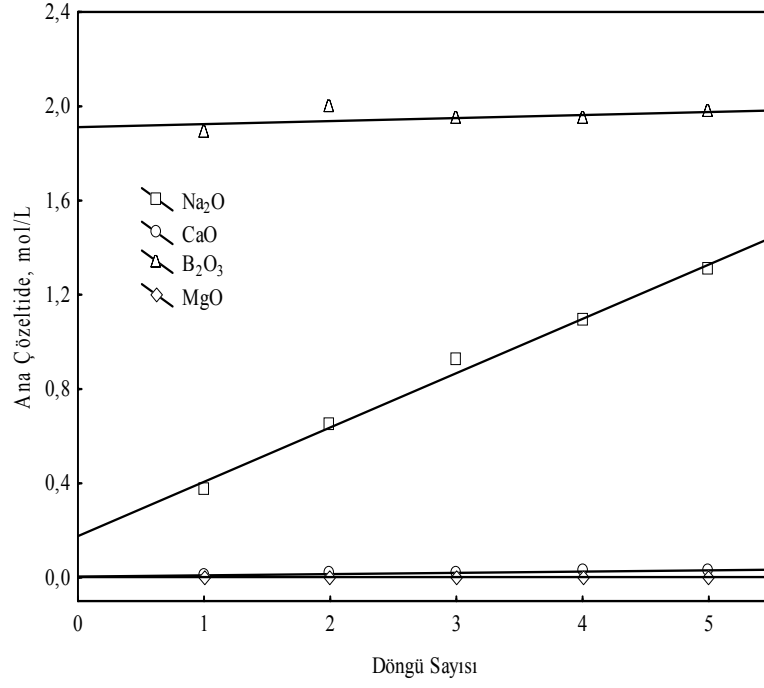
Şekil 4.69. Döngü denemesinde kıta atıkta kalan Na₂O, CaO, MgO ve B₂O₃ miktarlarının değişimi

Yukarıda verilen grafiğe göre üleksit mineralinin kükürt dioksit ile muamelesinden sonra içerdiği Na₂O ve B₂O₃ miktarının önemli bir oranda çözünerek çözeltiliye geçtiği görülmektedir. Bu iki maddenin kıta kalan miktarları esas alınarak deneyin herhangi bir aşamasında çözünerek çözeltiliye geçmiş olan miktarları tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.70'de verilmiştir.

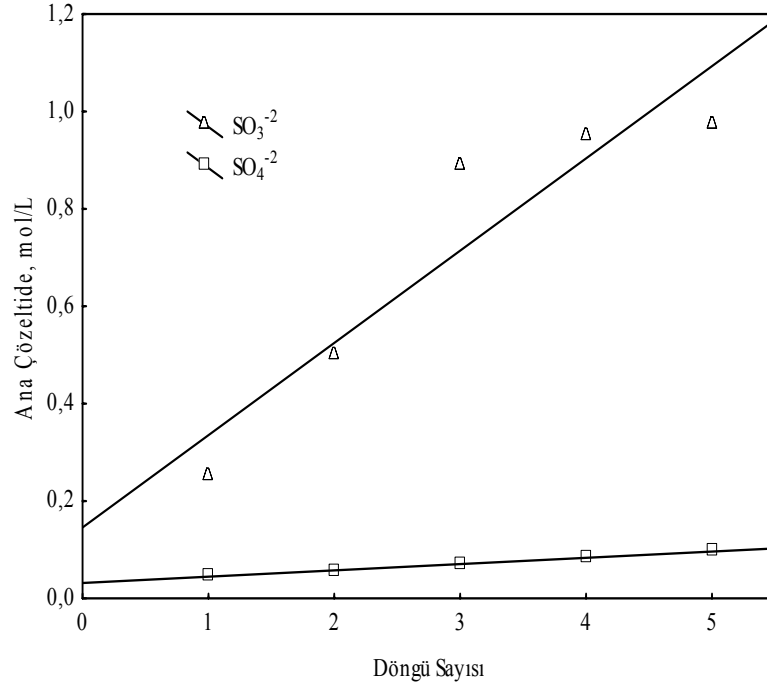


Şekil 4.70. Döngü sayısı ile çözeltilere geçen Na₂O, MgO ve B₂O₃ miktarlarının değişimi

Döngü sayısının artmasıyla çözünmenin önemli oranda azaldığı görülmektedir. Döngü denemesinde cevherin içerdiği sodyumun büyük bir kısmının ana çözeltilere alınması ve bu çözeltinin birkaç döngü boyunca devrettirilerek sodyum açısından derişiklendirilmesi amaçlanmıştır. Bu şekilde döngünün son aşamasından elde edilen çözeltinin buharlaştırılması ile Na₂SO₃ elde edilebilecektir. Dolayısıyla ana çözeltilerdeki Na₂O ve SO₃⁻² konsantrasyonlarının döngü sayısı ile değişimi önem arz etmektedir. Buna göre, ana çözeltilerdeki Na₂O, CaO, MgO ve B₂O₃ konsantrasyonlarının döngü sayısı ile değişimi Şekil 4.71’de verilmektedir. Ayrıca ana çözeltilerdeki SO₃⁻² ve SO₄⁻² miktarlarının döngü sayısı ile değişimi de aşağıda Şekil 4.72’de verilmektedir.

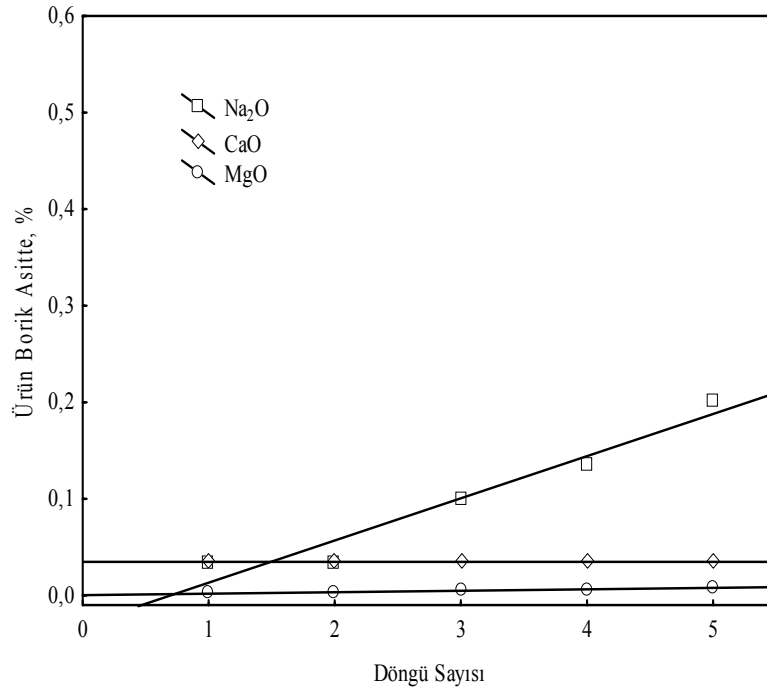


Şekil 4.71. Ana çözeltilerdeki Na₂O, CaO, MgO ve B₂O₃ konsantrasyonlarının döngü sayısı ile değişimi

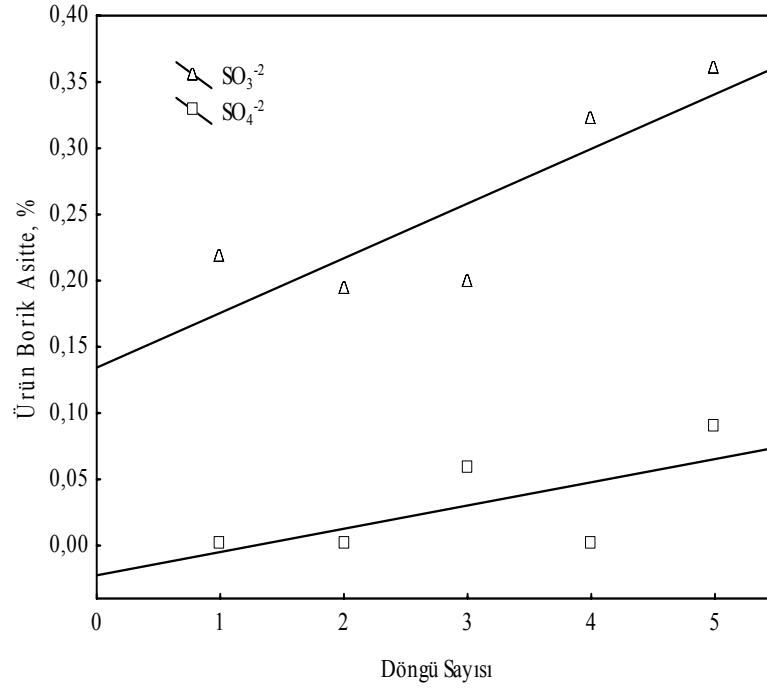


Şekil 4.72. Ana çözeltilerdeki SO₃⁻² ve SO₄⁻² miktarlarının döngü sayısı ile değişimi

Yukarıda Şekil 4.70-4.71’de verilen grafikler incelendiğinde ana çözeltilerdeki Na_2O ve SO_3^{-2} miktarlarının döngü sayısı ile önemli oranda arttığı gözlemlenmiştir. Ana çözeltiler ayrıldıktan sonra kalan katı yukarıda belirlenen optimum şartlara uygun olarak yıkanarak içerdiği borik asit çözeltiye alınmıştır. Daha sonra bu doygun borik asit çözeltisi uygun şartlar altında kristallendirilmiştir. Ürün borik asitler filtrelenerek çözeltiden alınmıştır. Elde edilen nemli borik asit kurutulduktan sonra içerdiği Na_2O , CaO , MgO , SO_4^{-2} ve SO_3^{-2} safsızlıklarının miktarlarını tespit etmek üzere analiz edilmiştir. Elde edilen deneysel sonuçlar Şekil 4.73’de verilmektedir. Ayrıca ürün borik asitlerin içerdikleri SO_3^{-2} ve SO_4^{-2} safsızlıklarının döngü sayısı ile değişimi de Şekil 4.74’de verilmektedir.

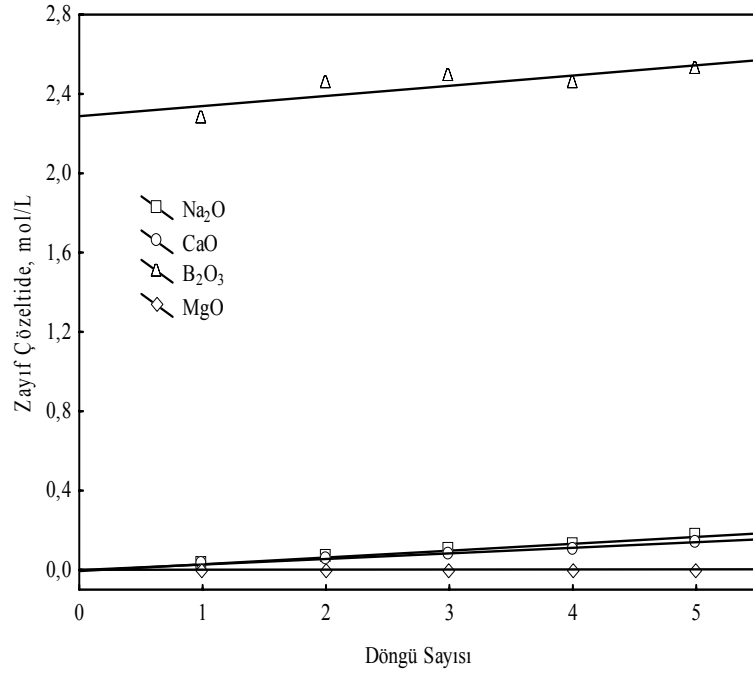


Şekil 4.73. Ürün borik asitlerin içerdikleri Na_2O , CaO ve MgO safsızlıklarının döngü sayısı ile değişimi

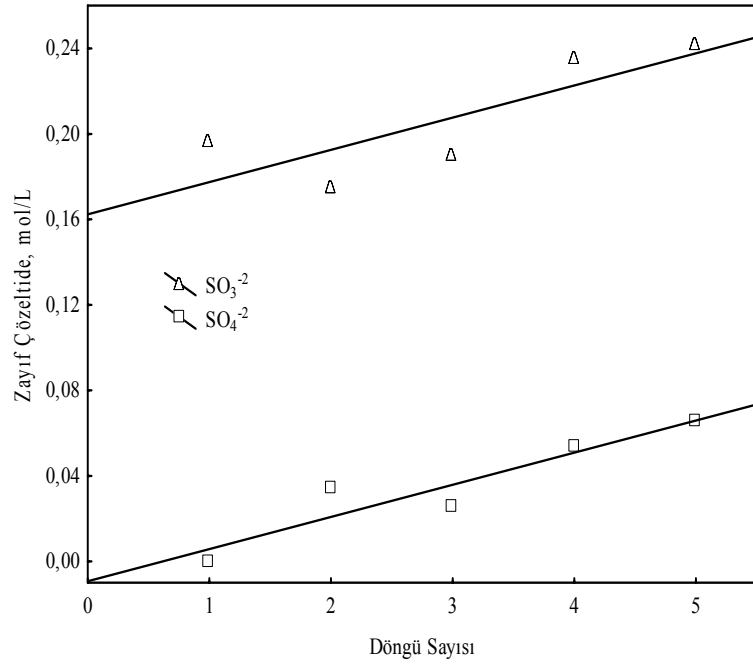


Şekil 4.74. Ürün borik asitlerin içerdikleri SO_3^{-2} ve SO_4^{-2} safsızlıklarının döngü sayısı ile değişimi

Döngü denemesinin her bir aşamasında ürün borik asitlerin filtrasyonundan kalan zayıf çözelti bir sonraki aşamada proseste su ihtiyacı olan yerlerde kullanılmaktadır. Zayıf çözeltilerde Na_2O , CaO , MgO ve B_2O_3 ün konsantrasyonlarının döngü sayısı ile değişimi Şekil 4.75’de verilmektedir. Ayrıca yine bu çözeltilerdeki SO_4^{-2} ve SO_3^{-2} konsantrasyonlarının döngü sayısı ile değişimi Şekil 4.76’da verilmektedir.



Şekil 4.75. Zayıf çözeltilerde Na₂O, CaO, MgO ve B₂O₃'ün konsantrasyonlarının döngü sayısı ile değişimi



Şekil 4.76. Zayıf çözeltilerde SO₄²⁻ ve SO₃²⁻ konsantrasyonlarının döngü sayısı ile değişimi

Döngü denemesinin 5. aşamasının sonunda elde edilen ana çözeltinin pH değeri yaklaşık 4,5 civarındadır. Bu çözeltinin yarısı sodyum sülfid üretmek amacıyla direkt olarak kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Buradan elde edilen ürünün kütlece yüzde bileşimi Çizelge 4.30'da verildiği gibidir.

Çizelge 4.30. Direkt olarak buharlaştırma ile üretilen Na_2SO_3 ürününün bileşimi

	% Na_2SO_3	% Na_2SO_4	% $\text{B}_2\text{O}_3 + \text{Diğ.}$
Yüzde Bileşim	59,27	6,80	33,93

Bu örnekten yaklaşık 5 gram alınarak 50 mL metanol ile yaklaşık bir saat süre ile oda sıcaklığında yıkanmıştır. Yıkama işleminden sonra karışım filtrelenecek çözünmeyen katı kısım metanolden ayrılmıştır. Katı örnek kurutulduktan sonra analiz edilmiştir. Analiz sonucunda örneğin B_2O_3 oranının önemli miktarda azaldığı gözlemlenmiştir. Bu örneğin SO_4^{2-} ve SO_3^{2-} analizleri de bu sonucu doğrulamaktadır. Yıkama sonrası elde edilen katının bileşimi Çizelge 4.31'de verilmiştir.

Çizelge 4.31. Direkt olarak buharlaştırma ile üretilen Na_2SO_3 ürününün metanol ile yıkandıktan sonraki bileşimi

	% Na_2SO_3	% Na_2SO_4	% $\text{B}_2\text{O}_3 + \text{Diğ.}$
1. Yıkama	84,50	9,44	6,06
2. Yıkama	90,10	8,95	0,95

Zayıf çözeltinin kalan yarısı ise içerdiği Na_2SO_3 miktarını zenginleştirmek suretiyle saflığını arttırmak amacıyla bir dizi ek işleme tabi tutulmuştur. Buna göre, bu çözelti yaklaşık olarak 30°C 'de çözünebilen borik asit miktarına tekabül eden miktarlarda B_2O_3 ihtiva etmektedir. Öncelikle çözelti 5°C sıcaklığa kadar soğutularak B_2O_3 içeriğinin bir kısmı borik asit şeklinde kristallendirilmiş ve çözeltisinden ayrılmıştır. Daha sonra çözeltinin yaklaşık 4.5 civarında olan pH değeri katı sodyum hidroksit taneleri ilave edilerek doygun sodyum sülfid çözeltisinin pH değeri olan yaklaşık 9,20

civarına kadar yükseltilmiştir. Daha sonra elde edilen çözelti kuruluğa kadar buharlaştırılmıştır. Elde edilen ürünün bileşimi Çizelge 4.32’de verilmiştir.

Çizelge 4.32. NaOH ile üretilen Na_2SO_3 ürününün ağırlıkça yüzde bileşimi

	% Na_2SO_3	% Na_2SO_4	% B_2O_3 + Diğ.
Yüzde bileşim	83,23	4.10	12.67

Bu ürün Na_2SO_4 halen daha önemli miktarlarda B_2O_3 ihtiva etmektedir. Borik asitin Metanol çözeltilerinde önemli miktarlarda çözüldüğü bilinmektedir. Dolayısıyla ürün Na_2SO_3 ün B_2O_3 içeriğinin azaltılması için metanol ile katı ürün metanol ile yıkanmıştır. Yıkama sonrasında elde edilen katı maddenin bileşimi aşağıda Çizelge 4.33’de verilmiştir.

Çizelge 4.33. NaOH ile üretilen ve metanol ile yıkanmış Na_2SO_3 ürününün bileşimi

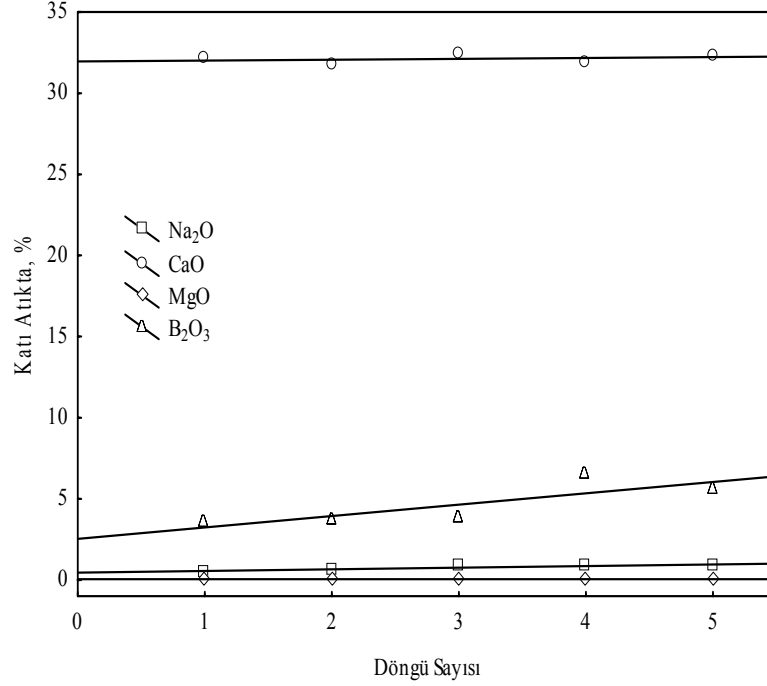
	% Na_2SO_3	% Na_2SO_4	% B_2O_3 + Diğ.
1.Yıkama	94,10	4,49	1.41
2.Yıkama	96.68	3.12	0.20

4.2.6.b. 2.Döngü denemesi

Bu denemede, önerilen prosesin sürekli bir üretime uygunluğunu incelemek üzere bir döngü denemesi planlanmıştır. Buna göre bu döngü denemesinin her aşamasında ana çözeltinin yarısı sodyum sülfite elde etmek üzere ayrılmıştır. Deneyin ilk aşamasına saf su ile başlanılmış daha sonraki aşamalarda önceki aşamalardan kalan zayıf çözeltiler kullanılmıştır. Ana çözeltinin kalan yarısının hacmi saf su ile 200 mL hacme tamamlanarak üzerine katı uleksit ilave edilmiştir. Daha sonra karışımın pH değeri kükürt dioksit gazı ile yaklaşık 4,5 seviyelerinde sabit tutulmuştur. Deney süresinin sonunda karışım oda sıcaklığında bir vakum filtrasyon düzeneği yardımı ile filtrelenmiştir.

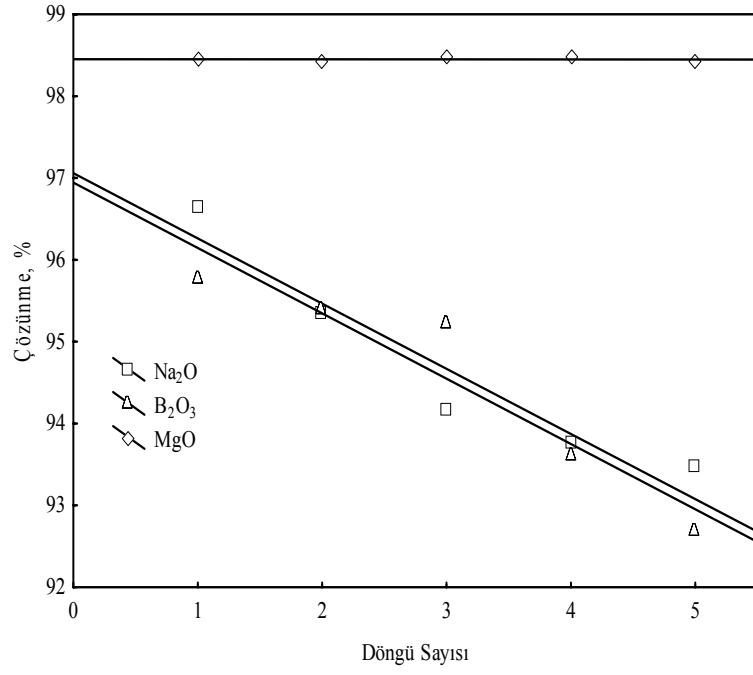
Katı kısmı yıkamak için, bir önceki aşamanın zayıf çözeltisinin hacmi 280 mL ye tamamlanarak bu çözelti kullanılmıştır. Denemelerde uygulanan deneysel prosedür Şekil 4.77’de şematik olarak verilmiştir.

Denemenin sonunda her bir aşamada elde edilen katı maddelerde Na_2O , CaO , MgO ve B_2O_3 analizleri yapılmıştır. Bu analizlerin sonuçları aşağıda Şekil 4.78’de grafiksel olarak verilmektedir.

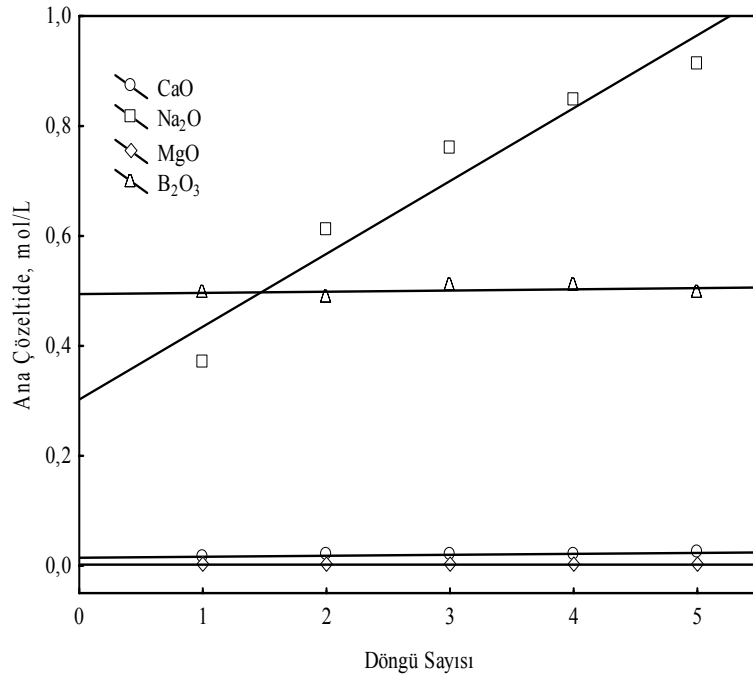


Şekil 4.78. Çözünmeden kalan katı atıkta Na_2O , CaO , MgO ve B_2O_3 miktarının döngü sayısı ile değişimi

Na_2O , MgO ve B_2O_3 ün katıda kalan miktarları esas alınarak bu maddelerin çözünerek çözültüye geçen miktarları tespit edilmiştir. Buna göre elde edilen çözünme değerleri Şekil 4.79’da grafik olarak verilmiştir.

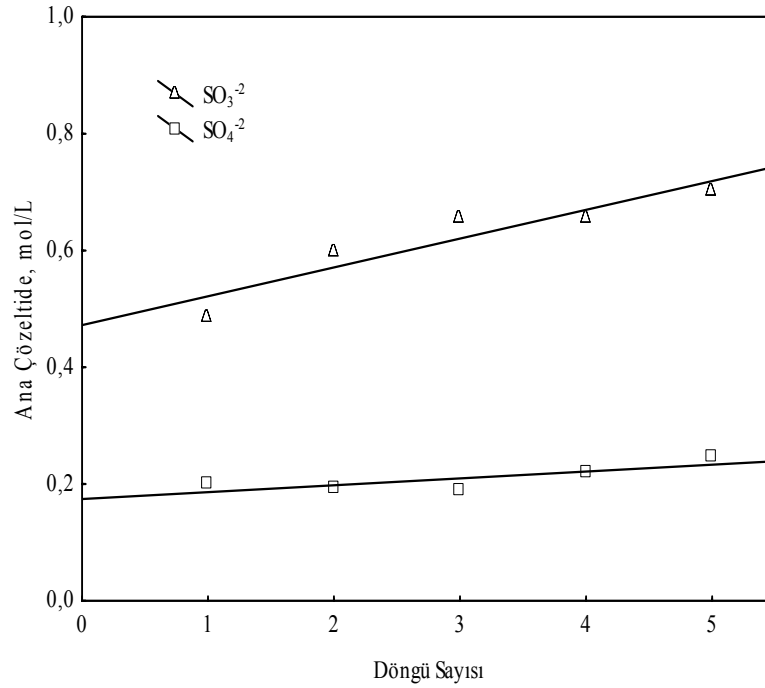


Şekil 4.79. Döngü denemesi boyunca ana çözeltilerdeki B₂O₃, Na₂O CaO ve MgO konsantrasyonlarındaki değişim



Şekil 4.80. Ana çözeltilerdeki B₂O₃, Na₂O, CaO ve MgO konsantrasyonlarının döngü sayısının değişimi

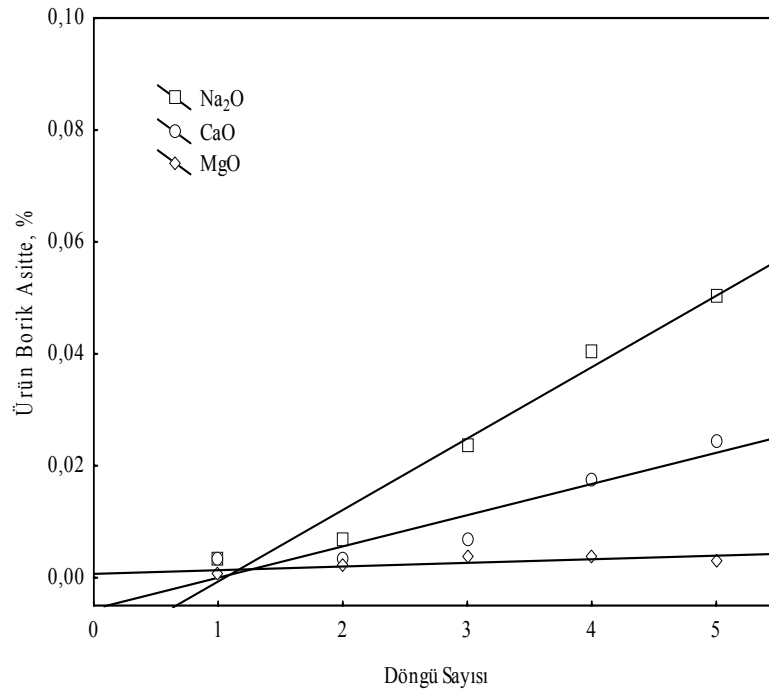
Şekil 4.80’da verilen grafik incelendiğinde döngü sayısının artmasıyla, ana çözeltilerde Na_2O konsantrasyonunun döngü sayısı arttıkça derişiklendiği buna karşın B_2O_3 , CaO ve MgO konsantrasyonlarında ise önemli oranda bir değişimin olmadığı gözlemlenmiştir. Ayrıca ana çözeltilerde SO_3^{-2} ve SO_4^{-2} analizleri yapılmıştır. Elde edilen deneysel sonuçlar Şekil 4.81’de verilmiştir.



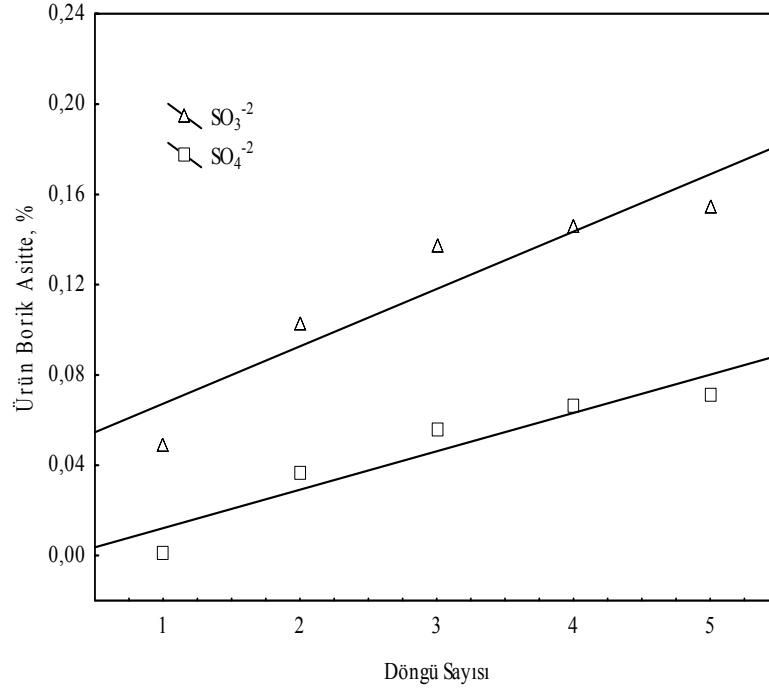
Şekil 4.81. Ana çözeltilerde SO_3^{-2} ve SO_4^{-2} konsantrasyonlarının döngü sayısı ile değişimi

Yukarıda verilen göre, döngü sayısının artmasıyla ortamdaki sülfat konsantrasyonunun döngü sayısı ile arttığı, sülfat konsantrasyonunun ise çok fazla değişim göstermediği görülmektedir. Döngü denemesinin her bir aşamasında bu çözeltinin yarısı alınarak sodyum sülfat üretmek üzere bazı işlemlere tabi tutulmuştur. Geriye kalan kısmı ise önceki aşamadan gelen zayıf çözelti ile tamamlanarak bir sonraki aşamada üleksiti çözündürmede kullanılmıştır.

Ana çözelti ayrıldıktan sonra, kalan katı kısım yıkanarak içerdiği borik asit çözeltiye alınmıştır. Burada yıkama suyu olarak ilk döngüde saf su kullanılmış ve daha sonraki aşamalarda ise önceki aşamalardan gelen zayıf çözeltinin hacmi saf su belirli bir hacime tamamlanarak kullanılmıştır. Karışım 90°C'ye kadar ısıtıldıktan sonra sıcaklığı muhafaza edilerek filtrelenmiştir. Elde edilen çözelti 10°C sıcaklıkta soğutularak kristallendirilmiştir. Elde edilen ürünler kurutulduktan sonra içerdikleri safsızlıkları tespit etmek üzere analiz edilmiştir. Buna göre ürün borik asitlerin içerdiği CaO, MgO, Na₂O safsızlıklarının döngü sayısı ile değişimi Şekil 4.82'de verilmiştir. Ayrıca ürün borik asitlerin içerdikleri SO₃⁻² ve SO₄⁻² miktarları ise Şekil 4.83'de verilmiştir.

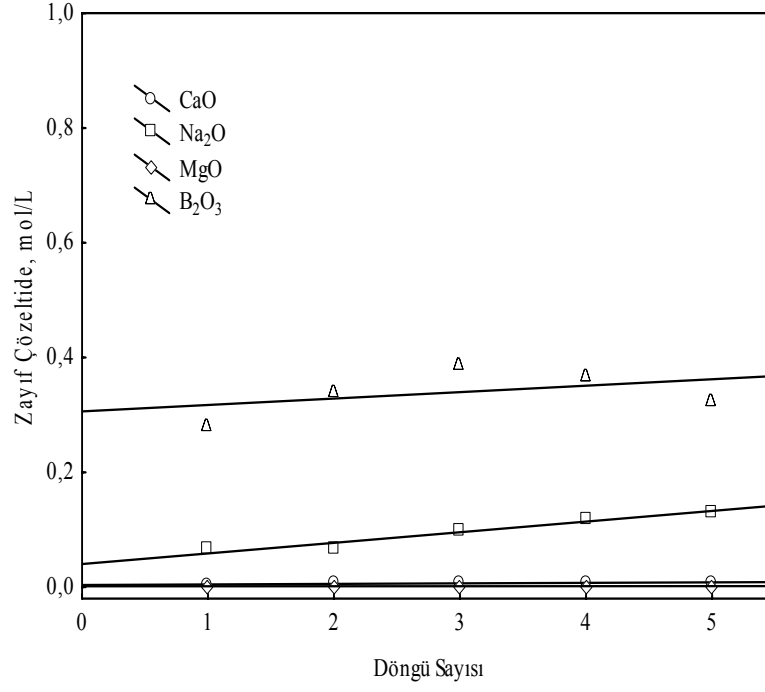


Şekil 4.82. Ürün borik asitlerin içerdiği CaO, MgO, Na₂O safsızlıklarının döngü sayısı ile değişimi

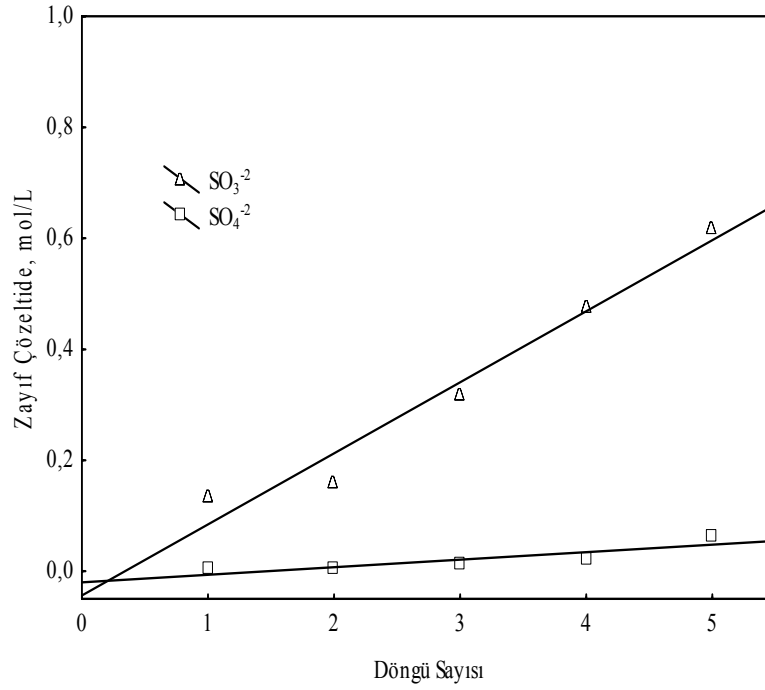


Şekil 4.83. Ürün borik asitlerin içerdikleri SO_3^{-2} ve SO_4^{-2} safsızlıklarının döngü sayısı ile değişimi

Ürün borik asitlerin filtelenmesinden kalan her bir zayıf çözelti bir sonraki aşamada üleksiti çözündürme ve katı yıkama için kullanılmaktadır. Bu şekilde tüm proses boyunca su birikmesi engellenmektedir. Döngü denemesinin her bir aşamasından elde edilen zayıf çözeltilerde Na_2O , CaO , B_2O_3 ve MgO konsantrasyonlarının değişimi incelenmiştir. Elde edilen deneysel veriler Şekil 4.83'de verilmiştir. Buna göre Na_2O konsantrasyonunun döngü sayısı ile arttığı ve diğerlerinin ise önemli oranda bir değişim göstermediği gözlemlenmiştir. Ayrıca zayıf çözeltilerde döngü sayısı ile SO_3^{-2} ve SO_4^{-2} konsantrasyonlarının değişimi incelenmiştir. Elde edilen deneysel sonuçlar Şekil 4.84-4.85'de verilmiştir.

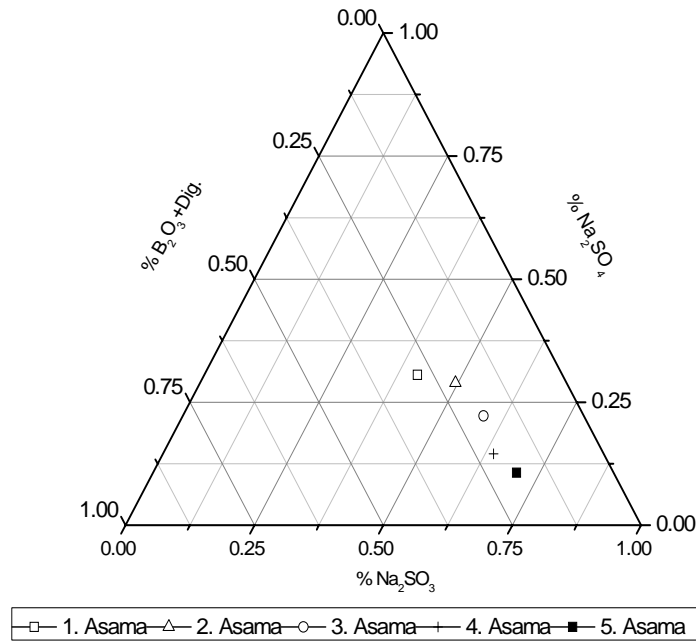


Şekil 4.84. Zayıf çözeltilerde Na₂O, CaO, B₂O₃ ve MgO konsantrasyonlarının değişimi



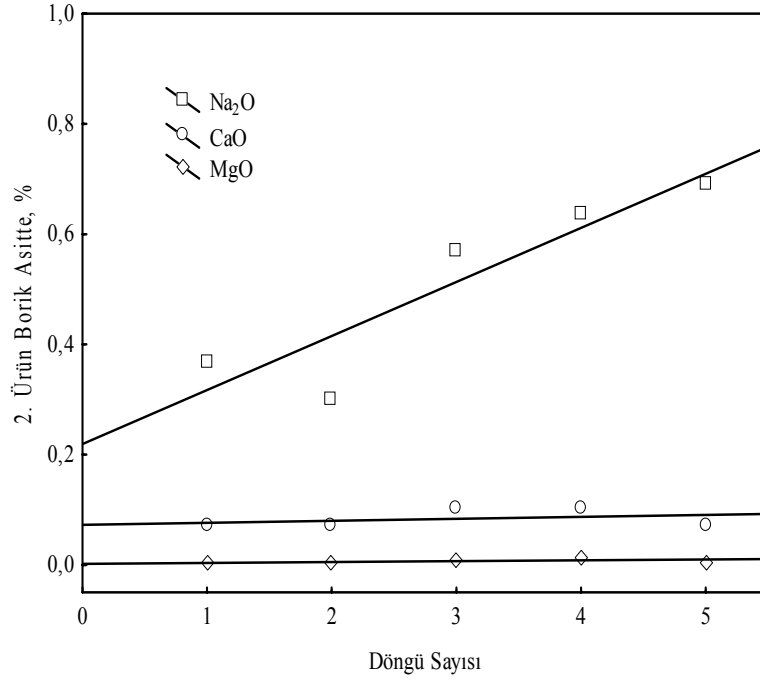
Şekil 4.85. Zayıf çözeltilerde döngü sayısı ile SO₃⁻² ve SO₄⁻² konsantrasyonlarının değişimi

Döngü denemesinde, deneyin her aşamasında elde edilen ana çözeltilerin yarısı sodyum sülfite elde etmek üzere ayrılmıştır. Bu çözelti tekrar ikiye ayrılmış ve bir bölümü direkt olarak kuruluğa kadar buharlaştırılmıştır. Elde edilen katı maddelerin bileşimleri aşağıda Şekil 4.86'da verilmiştir.

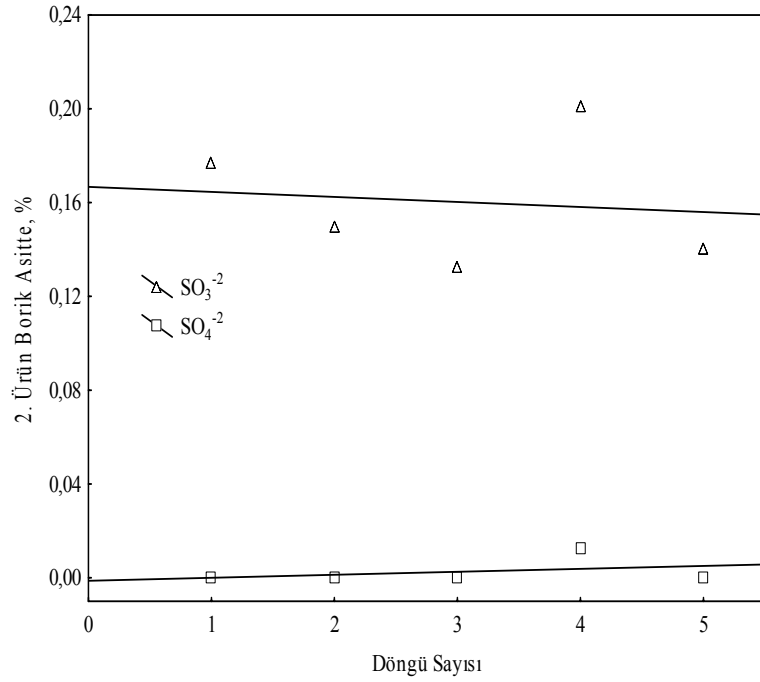


Şekil 4.86. 2.Döngü denemesinde direkt buharlaştırma ile elde edilen örneklerin yüzde bileşimlerinin döngü sayısı ile değişimi

Sodyum sülfite elde etmek üzere ayrılan çözeltinin diğer bölümü, öncelikle içerdiği B₂O₃ miktarının azaltılması için 5 °C'ye kadar soğutulmuş bir miktar borik asidin daha kristallendirilmesi sağlanmıştır. Bu borik asit ürünlerinin içerdikleri Na₂O, MgO ve CaO gibi safsızlıkların miktarlarının belirlenmesi için analizler yapılmıştır. 2. Ürün borik asit olarak kodlanan bu ürünlerin içerdiği Na₂O, CaO ve MgO safsızlıklarının döngü sayısı ile değişimi aşağıda Şekil 4.87'de verilmiştir. Ayrıca bu ikinci ürün borik asit ürünlerinin içerdikleri SO₃⁻² ve SO₄⁻² safsızlıklarının döngü sayısı ile değişimi aşağıda Şekil 4.88'de verilmiştir.

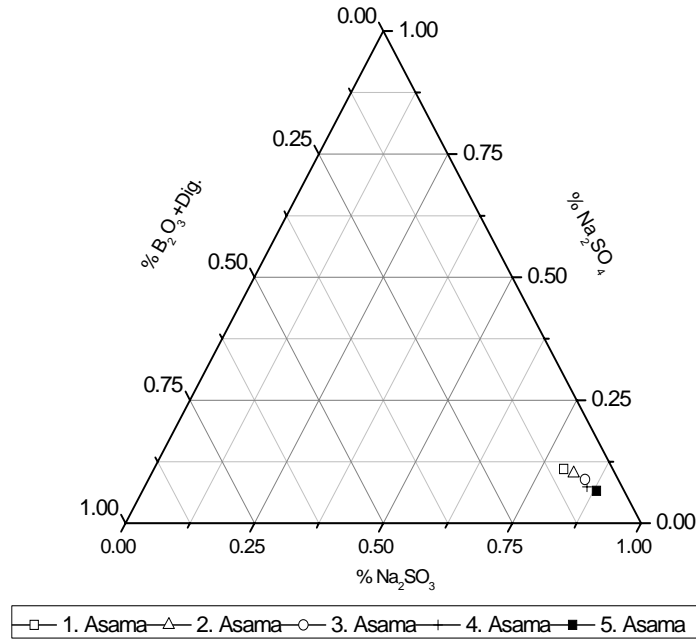


Şekil 4.87. 2. Ürün borik asit ürünlerinin içerdikleri Na₂O, MgO ve CaO safsızlıklarının döngü sayısı ile değişimi



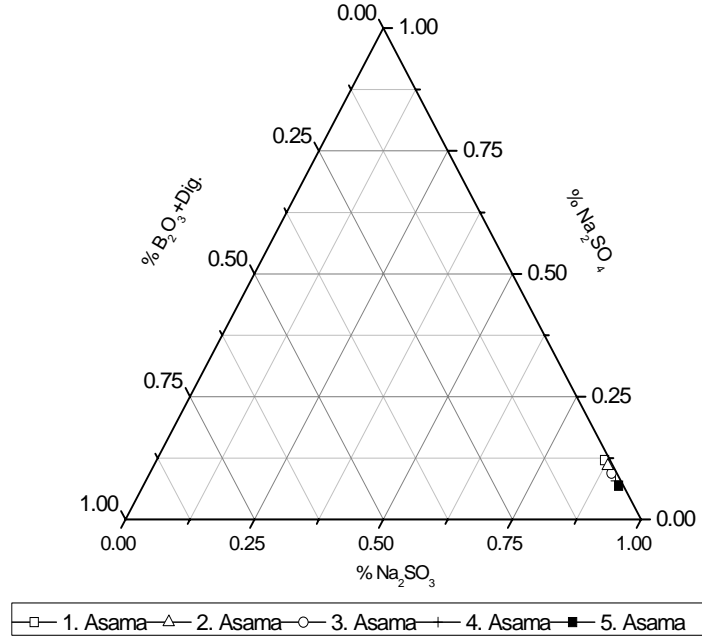
Şekil 4.88. 2. Ürün borik asit ürünlerinin içerdikleri SO₃⁻² ve SO₄⁻² safsızlıklarının döngü sayısı ile değişimi

Çözeltilerin B_2O_3 içeriği azaltıldıktan sonra elde edilen son çözeltinin pH değeri 9.20 oluncaya kadar çözeltiye katı NaOH tanecikleri ilave edilmiştir. Daha sonra katı karışımlar kütlece yüzde bileşimini belirlemek amacıyla analiz edilmiştir. Elde edilen sonuçlar aşağıda Şekil 4.89’da verilmektedir.



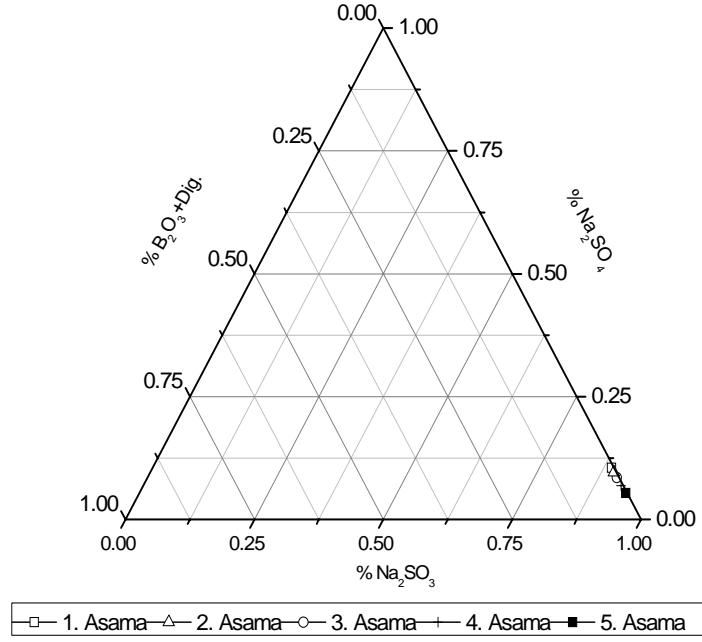
Şekil 4.89. NaOH ilavesi ile elde edilen örneklerin kütlece yüzde bileşimleri

Bu ürünler içerdikleri B_2O_3 içeriğinin tamamen uzaklaştırılması ve Na_2SO_3 içeriğinin bir miktar daha zenginleştirilebilmesi için saf metanol ile yıkanmıştır. Yıkama işlemi sonrasında elde edilen katıları kütlece yüzde bileşimleri aşağıda Şekil 4.90’da verilmektedir.



Şekil 4.90. Yıkama işlemi sonrasında elde edilen katıların kütlece yüzde bileşimleri

Şekil 4.90 incelendiğinde katı örneklerin içerdikleri B_2O_3 içeriğinin metanol ile yapılan yıkama ile büyük oranda ayrıldığı görülmektedir. Katı maddelerin içerdiği B_2O_3 içeriğinin tamamen uzaklaştırılabilmesi için 2 kez metanol ile yıkanmıştır. 2.yıkama işlemi sonrasında elde edilen katıların kütlece yüzde bileşimleri aşağıda Şekil 4.91’de verilmektedir.

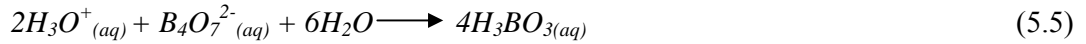
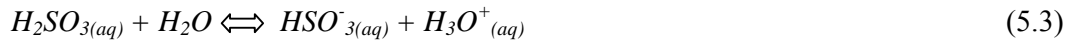
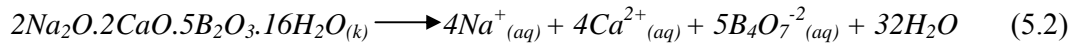


Şekil 4.91. 2. yıkama işlemi sonrasında elde edilen katıların kütlece yüzde bileşimleri

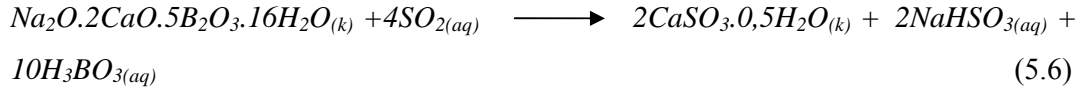
5.TARTIŞMA VE SONUÇ

5.1. Uleksit ve SO₂ Gazı Arasında Gerçekleşen Reaksiyonlar

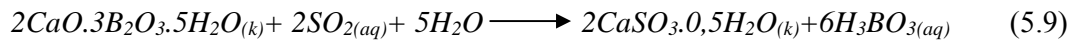
Uleksitin SO₂ ile sulu ortamda verdiği reaksiyonlar şu şekilde ifade edilebilir:



Çözeltinin pH sına bağlı olarak ortamda $B_5O_6(OH)_4^-$ ve $B_3O_3(OH)_4^-$ formundaki poliborat iyonları da oluşabilir. Buna göre toplam reaksiyonlar şu şekilde yazılabilir:

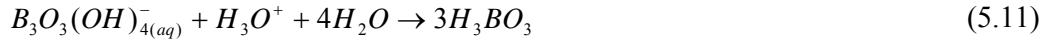
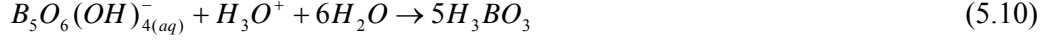


Diğer taraftan kullanılan cevherde az da olsa kolemanit bulunmaktadır. Bu kolemanit de aşağıdaki reaksiyona göre borik aside dönüşmektedir:



Deneme sonunda elde edilen çözelti 5.3-5.6 reaksiyonlarına göre oluşan borik asit ve poliborat iyonlarını içermektedir. Bu çözeltinin pH sı çözeltiliye SO₂ göndermek

suretiyle 3,9 a düşürüldüğünde 5.5 ve 5.6 reaksiyonlarına göre oluşmuş olan poliborat iyonları 1.4 ve 1.5 reaksiyonlarına göre oluşan hidronyum iyonları ile aşağıdaki gibi borik aside dönüşmektedir:



5.2. Kükürt Dioksit İle Doyurulmuş Sularda Uleksitten Borik Asit Üretimi

5.2.1. Optimizasyon verilerinin değerlendirilmesi

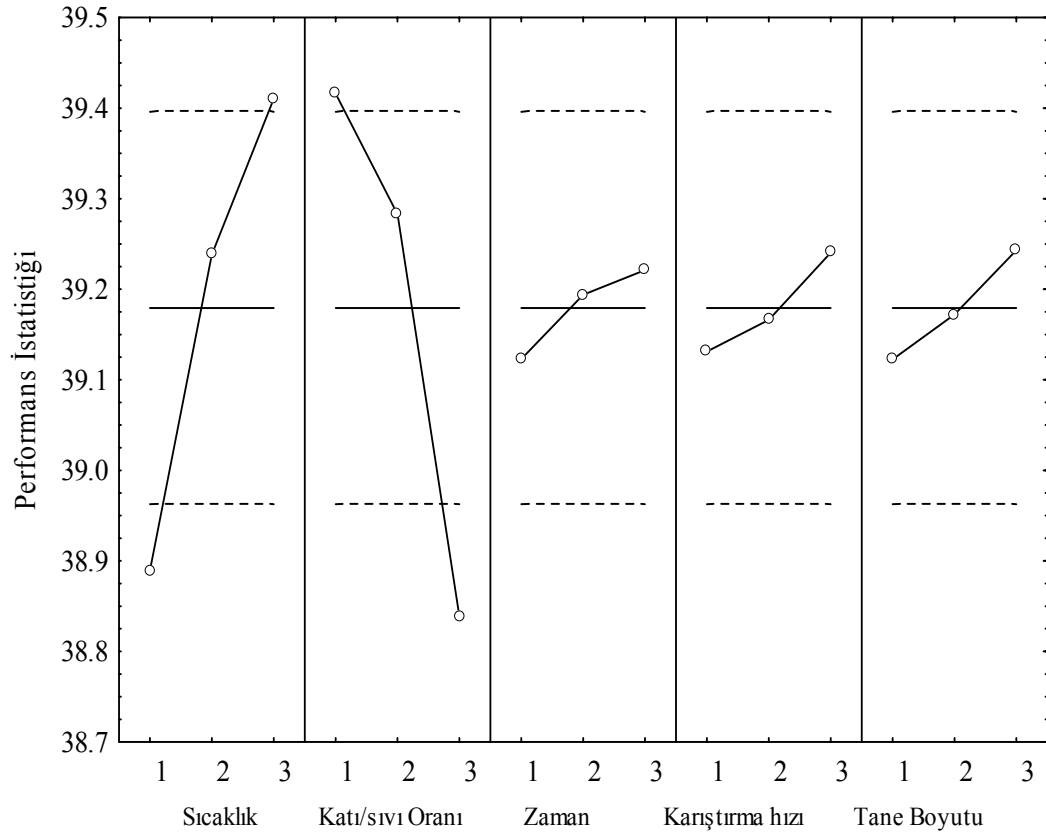
Bu bölümde yapılan optimizasyon denemelerinde, cevherin içerdiği B_2O_3 ve Na_2O 'in tamamının çözündürülerek çözelti ortamına alınması planlanmıştır. Her iki madde içinde en yüksek çözünme oranları hedeflendiği için performans kriteri olarak “daha büyük daha iyi” durumu seçilmiştir. Buna göre elde edilen deneysel veriler Statistica 7.0 bilgisayar yazılımı yardımıyla değerlendirilerek her bir parametrenin her bir seviyesinin performans istatistiği üzerindeki etkileri incelenmiştir.

Optimizasyon denemelerinde, reaksiyon sıcaklığı, katı/sıvı oranı, zaman, karıştırma hızı ve tane boyutu incelenecek olan parametreler olarak belirlenmiştir. Bu parametrelerin seviyeleri belirlenirken, belirlenen endüstriyel çapta uygulanabilir olmasına dikkat edilerek belirlenmiştir.

Performans istatistiği olarak en büyük en iyi durumunun kullanıldığı optimizasyon işlemi için performans istatistiği değerleri Çizelge 5.1’de verilmiştir. Ayrıca parametrelerin performans istatistiği üzerindeki etkileri de Şekil 5.1’de verilmiştir.

Çizelge 5.1. B₂O₃ çözünürlüğü için performans istatistiği değerleri (1. aşama)

Seviyeler	Parametreler				
	A	B	C	D	E
1	38,8892	39,4160	39,1229	39,1312	39,1225
2	39,2382	39,2828	39,1938	39,1661	39,1723
3	39,4104	38,8390	39,2210	39,2404	39,2430

**Şekil 5.1.** B₂O₃ çözündürülmesi için parametrelerin performans istatistiği üzerine etkisi

Performans istatistiği ile parametrelere ait seviyeler arasında çizilen her bir grafikteki maksimum noktaların sayısal değeri, ilgili parametrenin en iyi değerini göstermektedir. Performans istatistiği ile ilgili şekiller incelendiğinde ortalama performans istatistiğini maksimum yapan parametre seviyeleri o parametre için optimum şartı ifade eder. Buna göre Çizelge 4.2'de verilen deneysel şartlar altında, SO₂ ile doyurulmuş sularda

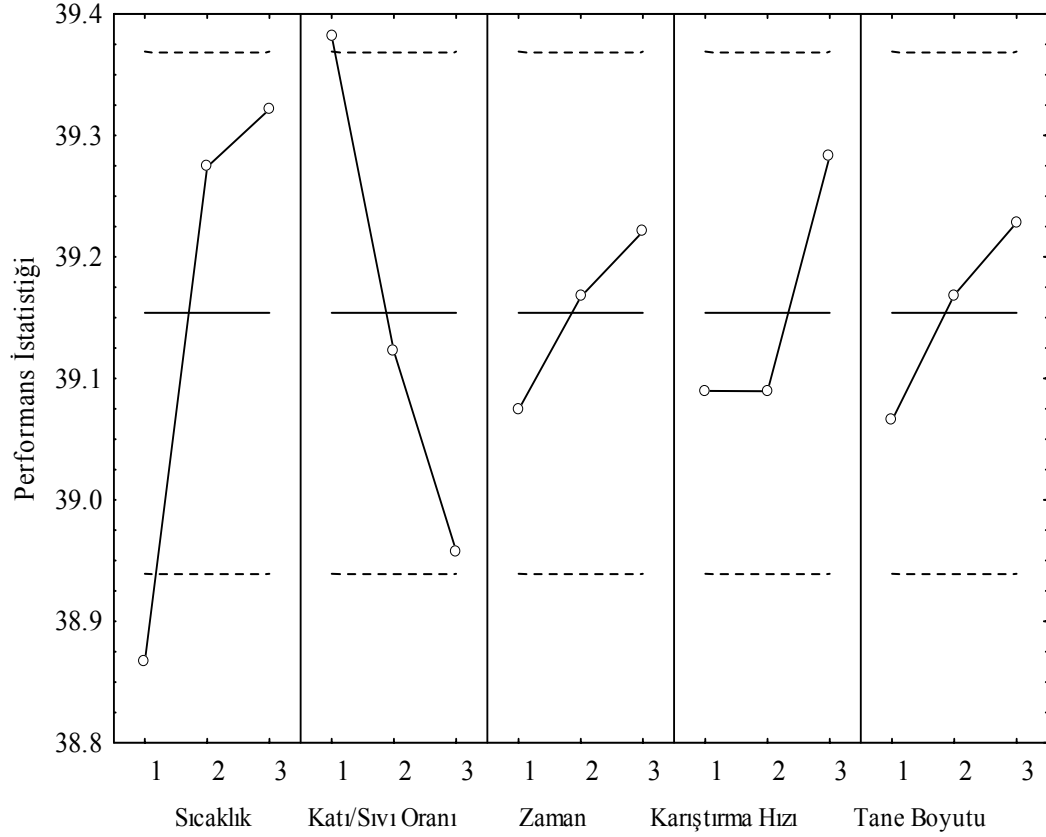
uleksit cevherindeki B_2O_3 'ün çözündürülmesi için optimum şartlar, A_3 ($90^\circ C$), B_1 (0,25 g/mL), C_3 (30 dak), D_3 (600 dev/dak), E_3 (-150 μm) dir.

Tane boyutunun küçülmesi ile yüzey alanı artmaktadır. Böylece tepkimeye giren akışkan ile katı tanecik arasındaki temas yüzeyi artacağından, çözünme kesrinin artması beklenen bir sonuçtur. Ayrıca katı-sıvı oranı arttıkça çözünme azalmaktadır. Çalışılan aralıkta karıştırma hızı uleksitin dönüşüm kesri üzerinde önemli bir etkiye sahip değildir. Reaksiyon sıcaklığının artması ile çözünme oranı artmaktadır.

Çizelge 5.2. Na_2O çözünürlüğü için ortalama performans istatistiği değerleri

Seviyeler	Parametreler				
	A	B	C	D	E
1	38,8666	39,3821	39,0741	39,0897	39,0654
2	39,2741	39,1222	39,1672	39,0895	39,1686
3	39,3216	38,9580	39,2210	39,2831	39,2283

Aynı şartlarda Na_2O çözünmesinde optimum şartlar belirlenmiştir. Na_2O çözünürlüğü için her bir parametrenin her bir seviyesi için performans istatistiği değerleri Çizelge 5.2'de ve Na_2O çözündürülmesi için parametrelerin performans istatistiği üzerine etkisi Şekil 5.2'de verilmiştir.



Şekil 5.2. Na₂O çözündürülmesi için parametrelerin performans istatistiği üzerine etkisi

Buna göre, Çizelge 4.2’de verilen deneysel şartlar altında, uleksit cevherindeki B₂O₃’ün çözündürülmesi için optimum şartlar, A₃ (90°C), B₁ (0,25 g/mL), C₃ (30 dak), D₃ (600 dev/dak), E₃ (-150 µm) dir.

Borik asitin sudaki çözünürlüğü sıcaklıkla önemli oranda artmaktadır. Sıcak çözeltilerde çözülmüş olan borik asit çözeltinin sıcaklığındaki küçük değişmelerle dahi kristallenerek katıda kalmaktadır. Katıda B₂O₃ kalması ekonomik açıdan uygun bulunmamaktadır. Dolayısıyla çözülmüş olduğu halde, filtrasyon problemleri ve çözeltinin soğuması gibi problemlerle katıda kalan B₂O₃ ve Na₂O miktarlarını tespit edebilmek amacıyla deneylerden elde edilen katı maddeler belirli bir miktar saf su ile yıkanmıştır. Daha sonra tekrar B₂O₃ ve Na₂O analizleri yapılarak bu maddelerin çözülmüş olan net miktarları tespit edilmiştir. Buna göre, bu prosesler için hesaplanan

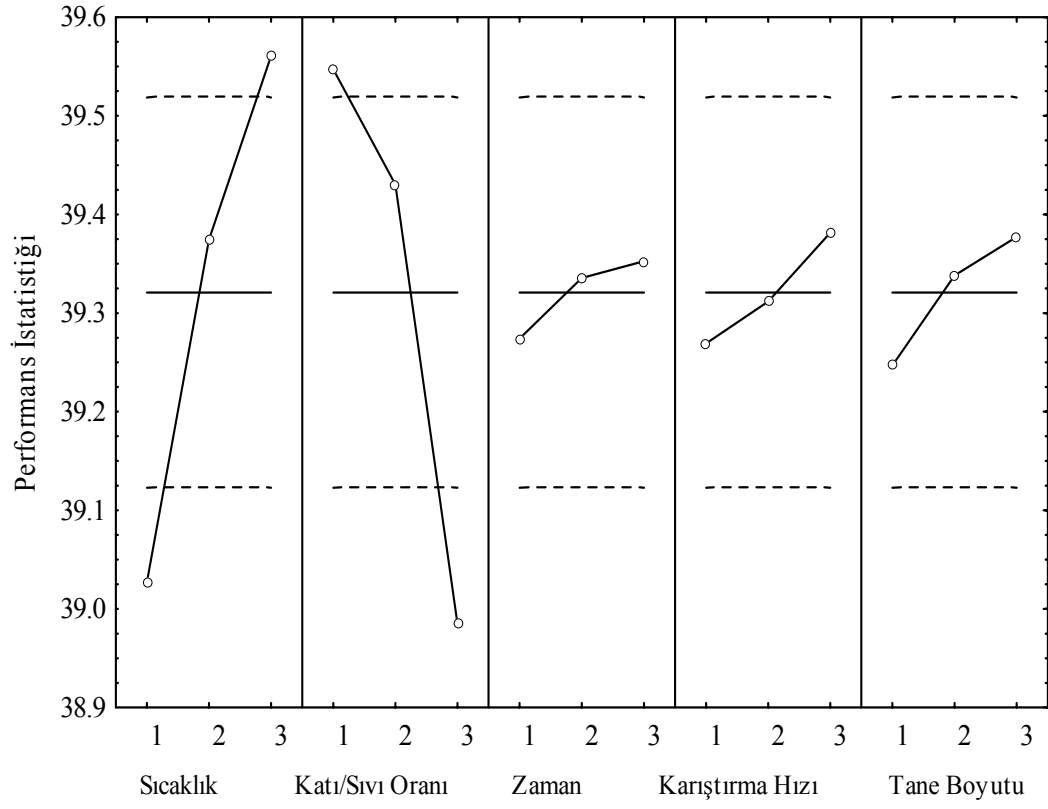
ortalama performans istatistiği değerleri, yıkama ile çözeltiye geçen B_2O_3 ve Na_2O miktarları eklenerek yeniden hesaplanmıştır. Elde edilen veriler B_2O_3 için Çizelge 5.3'de ve Na_2O için Çizelge 5.5'de verilmektedir. Bu veriler kullanılarak hazırlanan ve parametrelerin performans istatistiği değerleri üzerindeki etkisini gösteren grafikler B_2O_3 için Şekil 5.3'de ve Na_2O için Şekil 5.4'de verilmektedir.

Çizelge 5.3. B_2O_3 için yıkamadan önce ve sonra elde edilen çözünme kesri değerlerinin karşılaştırması

Deney No	Yıkamadan Önce			Yıkamadan Sonra		
	1.Seri	2.Seri	Ort	1.Seri	2.Seri	Ort.
1	89,07	89,05	89,06	89,92	90,10	90,01
2	89,56	89,24	89,40	91,00	91,21	91,11
3	87,23	88,48	87,85	88,29	89,58	88,94
4	97,08	95,06	96,07	98,48	97,14	97,81
5	95,54	95,52	95,53	96,74	97,02	96,88
6	88,65	88,93	88,79	89,95	89,95	89,95
7	98,40	98,25	98,33	99,65	99,49	99,57
8	97,24	95,54	96,39	98,50	96,94	97,72
9	91,40	92,85	92,13	93,25	94,29	93,77
10	88,45	90,67	89,56	90,50	92,16	91,33
11	88,55	88,54	88,55	90,42	90,07	90,25
12	84,52	82,94	83,73	85,75	84,21	84,98
13	93,81	92,69	93,25	95,07	94,01	94,54
14	91,23	91,14	91,19	92,57	92,80	92,69
15	84,50	86,10	85,30	86,07	87,81	86,94
16	95,15	95,10	95,13	96,46	96,85	96,66
17	91,22	92,15	91,68	93,13	93,94	93,54
18	87,20	87,62	87,41	89,18	89,86	89,52

Çizelge 5.4. Yıkama işlemi sonrasında B_2O_3 çözünmesi için parametrelerin ortalama performans karakteristiği değerleri

Seviyeler	Parametreler				
	A	B	C	D	E
1	39,0271	39,5471	39,2741	39,2692	39,2469
2	39,3745	39,4304	39,3356	39,3116	39,3381
3	39,5607	38,9847	39,3526	39,3815	39,3773



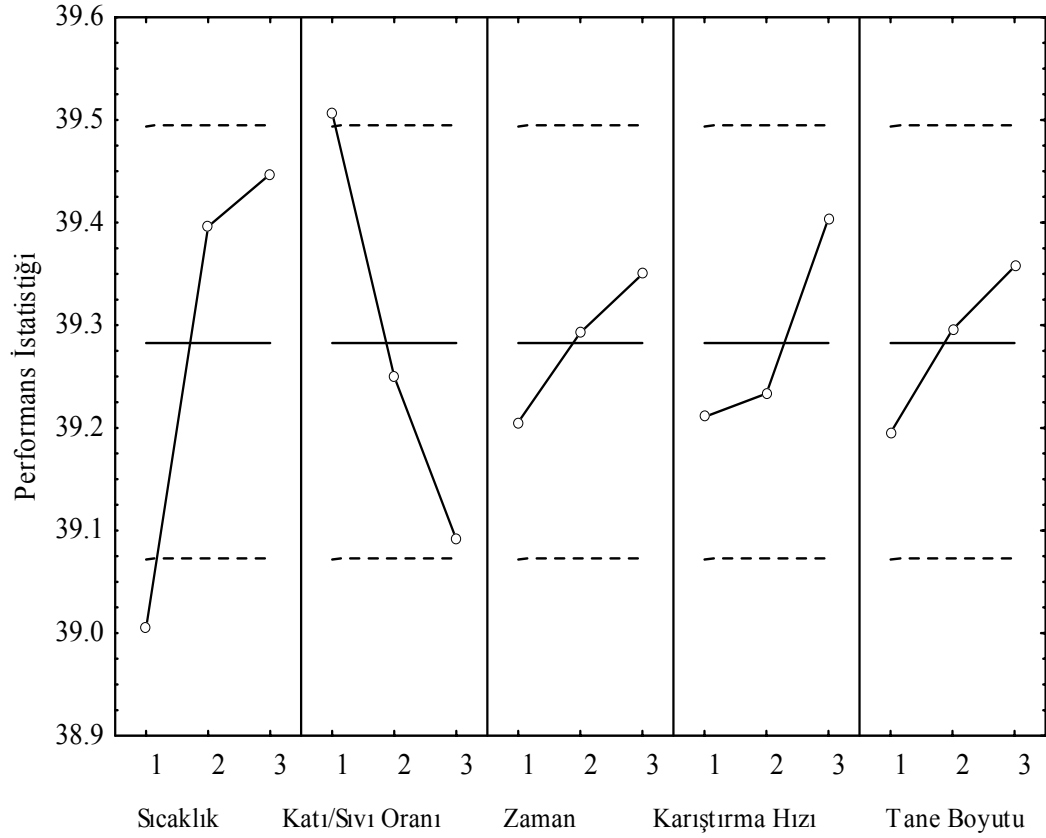
Şekil 5.3. Yıkama işlemi sonrasında B_2O_3 çözünmesi için parametrelerin performans karakteristiği üzerindeki etkileri

Çizelge 5.5. Na₂O için yıkamadan önce ve sonra elde edilen çözünme kesri değerlerinin karşılaştırılması

Deney No	Yıkamadan Önce			Yıkamadan Sonra		
	1.Seri	2.Seri	Ort.	1.Seri	2.Seri	Ort.
1	85,86	86,87	86,37	87,06	88,1	87,58
2	87,27	87,38	87,33	88,71	88,75	88,73
3	91,48	91,42	91,45	92,81	92,74	92,78
4	96,05	96,03	96,04	97,6	97,53	97,57
5	92,61	92,27	92,44	93,83	93,50	93,67
6	88,77	89,71	89,24	89,81	91,25	90,53
7	97,69	98,86	98,28	99,09	99,81	99,45
8	92,28	91,29	91,79	93,48	93,01	93,25
9	88,72	88,71	88,72	90,04	89,97	90,01
10	92,08	92,09	92,09	93,41	93,57	93,49
11	86,18	85,17	85,68	87,72	86,55	87,14
12	85,03	83,02	84,03	86,76	84,54	85,65
13	94,13	93,68	93,91	95,37	94,82	95,10
14	92,13	90,74	91,44	93,21	91,96	92,59
15	94,13	84,71	89,42	95,73	86,01	90,87
16	94,13	91,12	92,63	95,56	92,82	94,19
17	94,13	93,82	93,98	95,34	95,22	95,28
18	90,13	89,66	89,90	91,35	90,97	91,16

Çizelge 5.6. Yıkama işlemi sonrasında Na₂O çözünmesi için parametrelerin ortalama performans karakteristiği değerleri

Seviyeler	Parametreler				
	A	B	C	D	E
1	39,0048	39,5068	39,2055	39,2107	39,1951
2	39,3961	39,2499	39,2928	39,2335	39,2957
3	39,4472	39,0914	39,3499	39,4040	39,3573



Şekil 5.4. Yıkama işlemi sonrasında Na_2O çözünmesi için parametrelerin performans karakteristiği üzerindeki etkileri

5.2.2. Optimum şartlar ve doğrulama deneyleri

Yukarıda gösterilen grafikler incelendiğinde uleksit mineralinin yapısında bulunan B_2O_3 ve Na_2O 'in çözümlenerek çözeltiliye alınmasında, elde edilen optimum çözümlendirme şartları aşağıda Çizelge 5.7'de özetlenmiştir. Burada verilen optimum şartlar, Çizelge 4.2'de verilen parametreler ve bu parametrelerin aynı tabloda gösterilen değerleri için optimum şartları yansıtmaktadır. Buna göre, parametrelerin etkinlik sıralaması farklılık gösterse de B_2O_3 ve Na_2O çözünmesi için optimum şartların her ikisi içinde aynı olduğu görülmektedir. Bu durumun önerilen prosesin endüstriyel olarak uygulanması halinde önemli bir avantaj sağlayacağı düşünülmektedir.

Çizelge 5.7. Çözündürme denemeleri sonucunda B_2O_3 ve Na_2O çözündürülmesi için elde edilen optimum şartların karşılaştırılması

Sembol	Parametre	B_2O_3 çözündürülmesi için		Na_2O çözündürülmesi için	
		Parametrenin Seviyesi	Parametrenin Değeri	Parametrenin Seviyesi	Parametrenin Değeri
A	Sıcaklık ($^{\circ}C$)	3	90	3	90
B	Katı-Sıvı Oranı (g/mL)	1	-0.25	1	-0.25
C	Zaman (dak)	3	30	3	30
D	Karıştırma Hızı (dev/dak)	3	600	3	600
E	Tane Boyutu (μm)	3	-150	3	-150

Çizelge 5.7’de verilen optimum şartlarda ve bu optimum şartlar yakın çalışma şartlarında doğrulama deneyleri yapılmıştır. Optimum şartlara karşılık gelen performans değerleri eşitlik 2.13 ile verilmiş olan denklem kullanılarak hesaplanmıştır. Deneysel sonuçlar % olarak verildiği için eşitlik 2.13 kullanılmadan önce eşitlik 2.17 ile verilen Ω dönüşümü yapıldı. Daha sonra eşitlik 2.13’den elde edilen Y_i değerine ters Ω dönüşümü yapıldı.

Ayrıca, eşitlik 2.13’den hesaplanan değer bir nokta tahmin olduğundan, toplanabilir modelin (additive model) yeterli olup olmadığını anlamak için eşitlik 2.14’den tahmin hatasının güven aralıkları hesaplandı. Optimum şartlarda yapılan denemelerin sonuçları ve istatistiksel olarak hesaplanan tahmin değerleri ve bu tahmin güven aralığı Çizelge 5.8’de verilmiştir.

Çizelge 5.8. Optimum şartlarda yapılan denemenin sonuçları

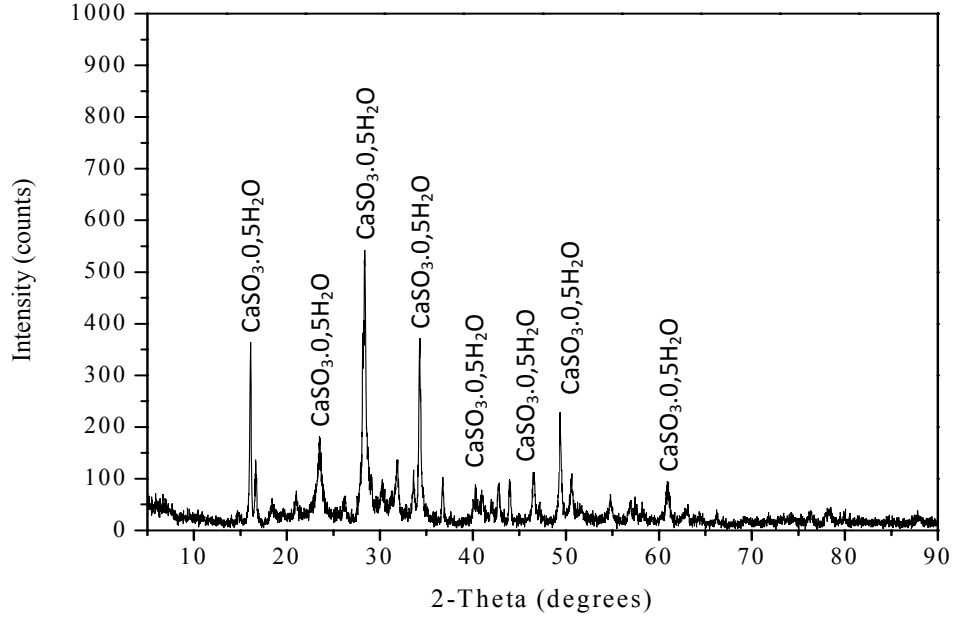
Deneysel Şartlar	Hesaplanan (%)		Gözlenen (%)		Güven aralığı	
	B ₂ O ₃	Na ₂ O	B ₂ O ₃	Na ₂ O	B ₂ O ₃	Na ₂ O
Sıcaklık: 30°C, Katı/Sıvı Oranı:0,25 g/mL, Tane Boyutu: -100 mesh, Hızı:600 dev/dak, Zaman : 30 dak.	98,56	98,21	99,24	98,92	100-95,54	100-96,22
Sıcaklık: 30°C, Katı/Sıvı Oranı:0,30 g/mL, Tane Boyutu: -100 mesh, Hızı:600 dev/dak, Zaman : 30 dak.	98,02	97,94	98,53	98,67	100-95,08	100-95,72

İstatistik olarak belirlenen tahmin değeri B₂O₃ için %99,10 ve Na₂O için %97,67 olarak hesaplanmıştır. Hesaplanan ve gözlenen deney sonuçları arasında iyi bir uyumun olduğu görülmektedir. Doğrulama deney sonuçlarının hesaplanan güven aralığında bulunması, parametre seçiminin doğru ve parametrelerin iç etkileşimlerinin ihmal edilebilir seviyede olduğunu göstermektedir. Sonuç olarak bu model (additive model) bu prosesin çalışılan parametrelere bağlılığını tanımlamak için uygundur. Bu şartlarda yapılan denemeden elde edilen borik asit ürünlerinin yıkanmadan önce ve yıkandıktan sonraki safsızlık içerikleri aşağıda Çizelge 5.9’ da verilmiştir.

Çizelge 5.9. Optimum şartlarda elde edilen borik asit ürünlerinin yıkanmadan önce ve yıkandıktan sonraki safsızlık içerikleri

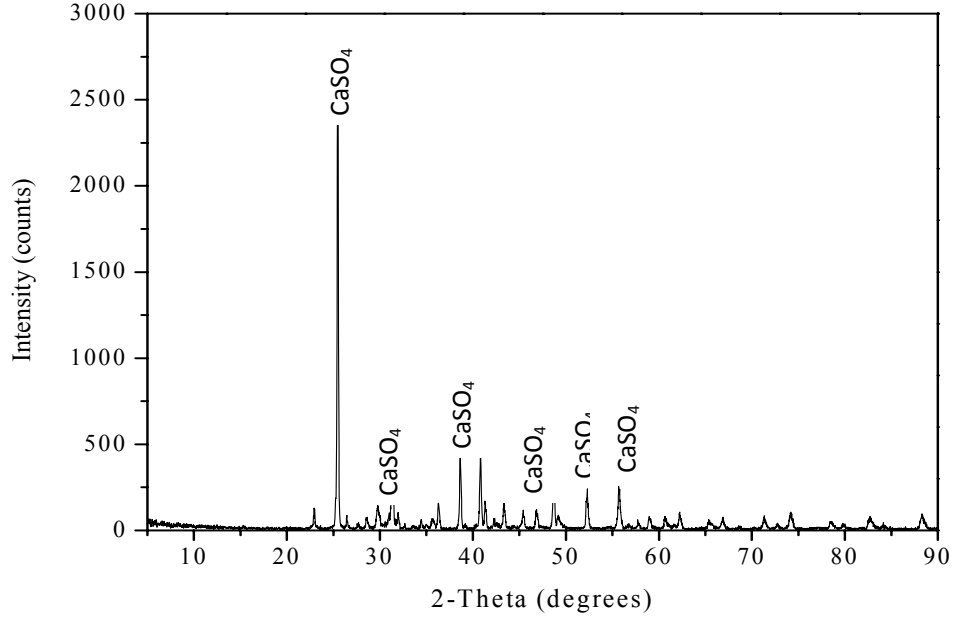
Safsızlık Türü	Yıkanmamış Örnek (%)	Yıkanmış Örnek (%)
Ca	0.0093	0.0081
Na	0.1843	0.0880
Mg	0.0014	0.0006
SO ₄ ⁻²	0.3813	0.1279
SO ₃ ⁻²	0.3213	0.2124

Bu şartlarda elde edilen çözünmeyen katı kısımlarda XRD analizi yapıldı. Bu analizin sonucu Şekil 5.5’de verilmektedir. Analiz sonucu elde edilen piklerin JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) toz difraksiyon kartlarıyla yapılan karşılaştırma sonucunda oluşan yapının CaSO₃.0,5.H₂O (#39-0725) olduğu tesbit edilmiştir.



Şekil 5.5. Optimum şartlarda elde edilen katının X-Ray difraktogramı

Yukarıda X-Ray grafiği verilen katı madde 800°C’de 5 saat süre ile kalsine edilmiş ve elde edilen numunede tekrar X-Ray analizi yapılmıştır. Bu analizin sonucu Şekil 5.6’da verilmektedir.



Şekil 5.6. Optimum şartlarda elde edilen katının 800°C’de 5 saat süre ile kalsine edildikten sonraki X-Ray difraktogramı

Analiz sonucuna göre elde edilen katının JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) toz difraksiyon kartlarıyla yapılan karşılaştırma sonucunda oluşan yapının CaSO_4 (#37-1496) olduğu tesbit edilmiştir.

5.2.3. Döngü denemelerinin değerlendirilmesi

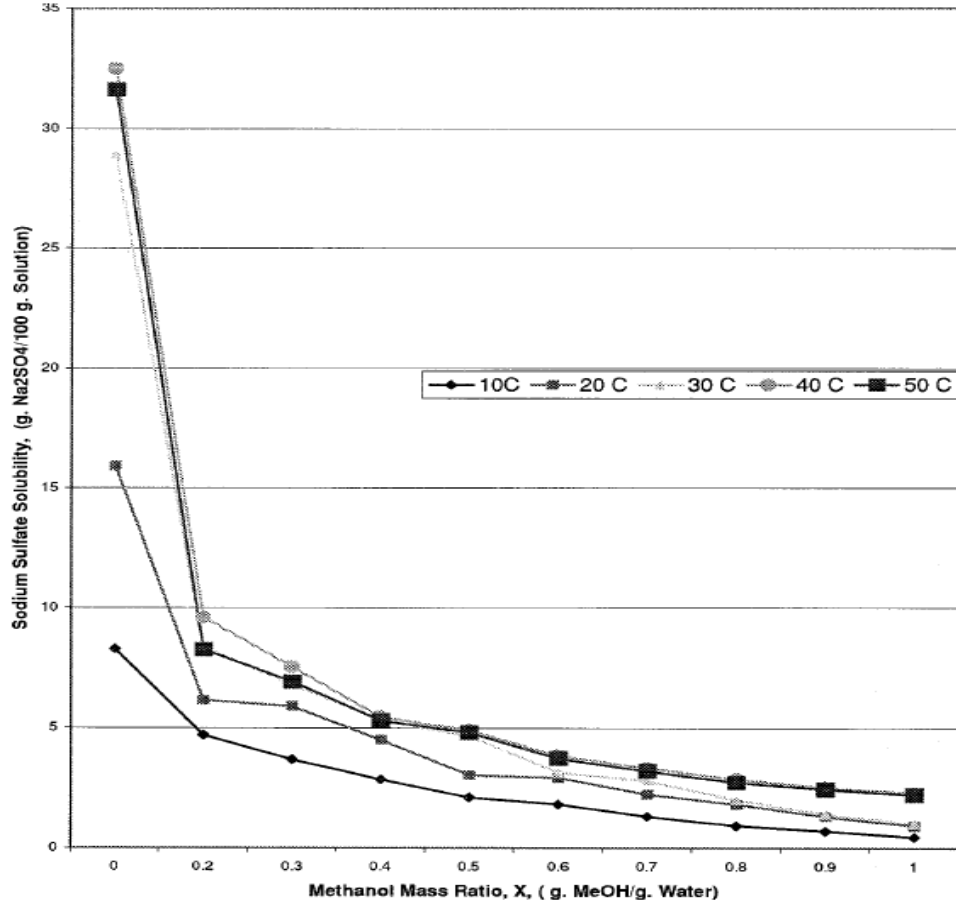
5.2.3.a. 1.Döngü denemesinin değerlendirilmesi

Bu bölümde yapılan birinci döngü denemesinde çözündürme denemeleri sonunda elde edilen optimum şartlar esas alınarak bir döngü denemesi yapılmıştır. Bu döngü denemesinde çözündürme işlemi sonrasında elde edilen çözelti uygun şartlar altında kristallendirilmiş ve daha sonra tekrar filtrelenmiştir. Elde edilen borik asit ürünlerinin içerdiği çeşitli safsızlıklar incelenmiştir. Buna göre döngü sayısındaki artışa paralel olarak ürünlerdeki safsızlıkların da önemli oranda artış gösterdiği tespit edilmiştir. Daha

önceki bölümde belirtildiği üzere çözeltilerin yıkanması proste kullanılan su miktarının artmasına ve dolayısıyla çözelti kayıplarına yol açmaktadır. Bu ise proses veriminin düşmesine sebep olmaktadır. Bu nedenle çözeltinin çok fazla sayıda devrettirilmesinin uygun olmadığı düşünülmektedir. Bu denemenin sonunda elde edilen zayıf çözeltinin buharlaştırılması ile Na_2SO_3 , Na_2SO_4 ve H_3BO_3 den ibaret olan bir katı karışımı elde edilmiştir. Bu katı karışımın yaklaşık bileşiminin, %55,4 Na_2SO_3 , %17,43 Na_2SO_4 ve %27,12 B_2O_3 ve diğer safsızlıklar şeklinde olduğu tespit edilmiştir. Bu katı karışım, içerdiği borik asitin ayrıştırılabilmesi için saf metanol ile yıkanmıştır. Yıkama sonrasında elde edilen katı maddenin bileşiminin, %70,89 Na_2SO_3 , %21,89 Na_2SO_4 ve %7,13 B_2O_3 ve diğer safsızlıklar şeklinde olduğu gözlemlenmiştir.

Buna göre katıda bulunan B_2O_3 içeriğinin metanol ile yıkama sonucu büyük oranda giderilebilir olduğunu göstermiştir. Geride kalan B_2O_3 içeriğinin de ayrıştırılması amacıyla metanol ile yıkanmış olan katı örnek ikinci defa metanol ile yıkanmıştır. Bu işlem sonunda elde edilen katı maddenin bileşiminin, %75,71 Na_2SO_3 , %22,98 Na_2SO_4 ve %1,31 B_2O_3 ve diğer safsızlıklar şeklinde olduğu gözlemlenmiştir. Buna göre iki defa yapılan metanol ile yıkamanın katı karışımın B_2O_3 içeriğinin ayrıştırılmasında oldukça etkili bir yöntem olduğu görülmektedir.

Saf metanol içerisinde bir miktar Na_2SO_4 çözünebildiği bilinmektedir. Çeşitli karışım oranlarındaki metanol-su sistemi içerisinde Na_2SO_4 'ün çözünme grafiği Şekil 5.7' de verilmektedir (Okorafor 1999). Laboratuvarda yürütülen çalışmalarda aynı şartlarda saf metanolün Na_2SO_3 ü de bir miktar çözebildiği gözlemlenmiştir. Elde edilen deneysel sonuçlara göre, metanol ile yıkama sonrasında ürün sodyum sülfidin saflığındaki artışın bu durum ile açıklanabileceği düşünülmektedir.



Şekil 5.7. Su-metanol çözeltisinde sodyum sülfatın çözünürlüğü (Okorafor 1999).

5.2.3.b. 2. Döngü denemesinin değerlendirilmesi

Bu bölümde yapılan ikinci döngü denemesinde, birinci döngü denemesi için uygulanan deneysel şartlar aynen uygulanmış fakat burada, deneyin her aşamasında ürün borik asit kristallendirildikten sonra elde edilen zayıf çözeltinin yarısı sodyum sülfat üretmek üzere ayrılmış ve kalan yarısı ise hacmi saf su ile belirli bir hacime tamamlanarak üleksit çözündürme de kullanılmıştır. Ayrıca bu denemelerde zayıf çözeltideki B_2O_3 içeriğini azaltmak için kristallendirme işlemi $5^\circ C$ 'de yapılmıştır. Sodyum sülfat elde etmek üzere ayrılan çözelti tekrar ikiye ayrılmış ve yarısının yaklaşık ~ 4 olan pH değeri katı kristal NaOH ile doymuş Na_2SO_3 çözeltisinin pH değeri olan yaklaşık 9,20'ye ayarlanmıştır.



NaOH ilavesi ile, çözeltilerde bulunan serbest kükürt dioksitinde eşitlik ile verilen reaksiyon gereğince sodyum sülfite dönüştürülmesi ve bu şekilde çözeltildeki Na_2SO_3 konsantrasyonunun artırılması amaçlanmıştır. Daha sonra her iki çözeltilde kuruluğa kadar buharlaştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar aşağıda NaOH ilavesi olmadan elde edilen örnekler için Çizelge 5.10'da ve NaOH ilavesi ile elde edilen örnekler için Çizelge 5.11'de verilmektedir.

Çizelge 5.10. 2.Döngü denemesinde NaOH ilavesi olmadan elde edilen örneklerin yüzde bileşimlerinin döngü sayısı ile değişimi

Döngü Sayısı	% Na_2SO_3	% Na_2SO_4	% $\text{B}_2\text{O}_3 + \text{Diğ.}$
1.Aşama	34,46	5,13	60,41
2.Aşama	43,02	5,91	51,08
3.Aşama	49,79	5,80	44,41
4.Aşama	52,10	5,45	42,45
5.Aşama	56,34	5,39	38,27

Çizelge 5.11. 2.Döngü denemesinde NaOH ilavesi ile elde edilen örneklerin yüzde bileşimlerinin döngü sayısı ile değişimi

Döngü Sayısı	% Na_2SO_3	% Na_2SO_4	% $\text{B}_2\text{O}_3 + \text{Diğ.}$
1.Aşama	63,34	10,44	26,22
2.Aşama	71,81	11,51	16,68
3.Aşama	75,65	12,41	11,95
4.Aşama	77,68	12,58	9,73
5.Aşama	78,15	14,06	7,79

Yukarıda verilen çizelgeler incelendiğinde sonuçta NaOH ilavesinin sodyum sülfidin saflığı üzerinde oldukça önemli bir pozitif etkiye sahip olduğu görülmektedir. Bu

şekilde elde edilen ürünler önceki denemede olduğu gibi içerdikleri B_2O_3 içeriğinin uzaklaştırılması ve ürün saflığının artırılabilmesi amacıyla saf metanol ile yıkanmıştır. Yıkama sonrası elde edilen ürünlerin analiz sonuçları NaOH ilavesi olmadan elde edilen örnekler için Çizelge 5.12’de ve NaOH ilavesi ile elde edilen örnekler için Çizelge 5.13’de verilmektedir.

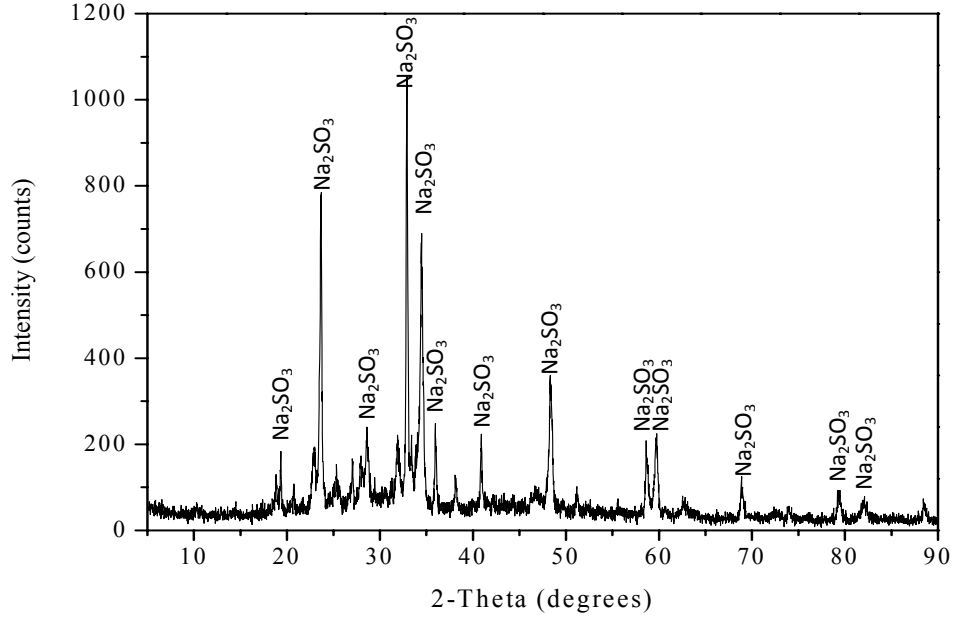
Çizelge 5.12. 2. Döngü denemesinde, NaOH ilavesi olmadan elde edilen örneklerin metanol ile yıkandıktan sonra yüzde bileşimlerinin döngü sayısı ile değişimi

Döngü Sayısı	% Na_2SO_3	% Na_2SO_4	% $B_2O_3 + Diğ.$
1.Aşama	67,60	9,64	22,76
2.Aşama	73,35	9,39	17,26
3.Aşama	75,45	10,01	14,54
4.Aşama	77,85	10,88	11,62
5.Aşama	78,45	11,21	10,34

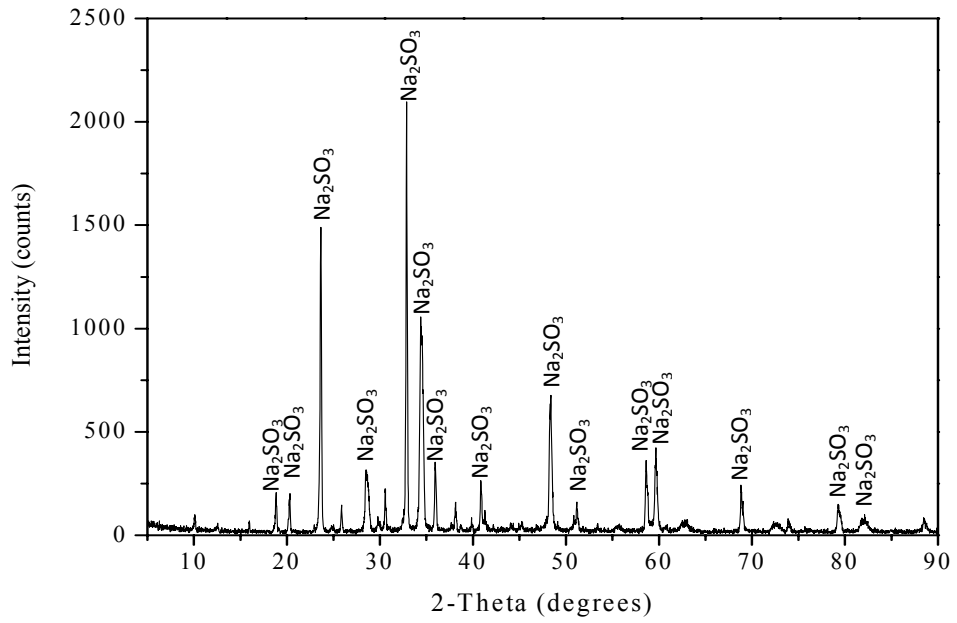
Çizelge 5.13. Döngü denemesinde NaOH ilavesi ile elde edilen örneklerin metanol ile yıkandıktan sonra yüzde bileşimlerinin döngü sayısı ile değişimi

Döngü Sayısı	% Na_2SO_3	% Na_2SO_4	% $B_2O_3 + Diğ.$
1.Aşama	82,01	13,52	4,47
2.Aşama	83,66	13,41	2,94
3.Aşama	83,86	13,76	2,38
4.Aşama	84,75	13,81	1,44
5.Aşama	84,51	15,01	0,48

NaOH ilave edilmeden ve NaOH ilave edilerek elde edilen katı toz örneklerde X-Ray analizi yapılmıştır. Elde edilen ürünlerin X-Ray analizi sonuçları, NaOH ilavesi olmadan elde edilen örnekler için Şekil 5.8’de ve NaOH ilavesi ile elde edilen örnekler için Şekil 5.9’da verilmektedir.



Şekil 5.8. NaOH ilavesi olmadan elde edilen örneğe ait X-Ray difraktogramı



Şekil 5.9. NaOH ilavesi ile elde edilen örneğe ait X-Ray difraktogramı

Şekil 5.8 ve Şekil 5.9'da verilen X-Ray difraktogramlarının standart Pdf kartlarıyla (JCPDS #37-1488) yapılan karşılaştırması sonucu her iki yapısında sodyum sülfitten ibaret olduğu gözlemlenmiştir.

Tüm bu denemelerin sonuçları değerlendirildiğinde, önerilen prosesin yüksek çözündürme verimlerine sahip olmasına rağmen bazı dezavantajlara sahip olduğu görülmektedir. Bunlar şöyle sıralanabilir; önerilen prosese göre uleksiti çözümdürmek için kullanılan su, uleksit ilavesinden önce kükürt dioksit ile doyurulmaktadır. İşlem sonunda suyun pH değeri yaklaşık 1'in altına düşmektedir. Bu pH değeri oldukça asidik bir değerdir. Bu çözeltinin korozif özelliğinden dolayı sistemin konstrüksiyonuna zarar verebileceği düşünülmektedir. Bu pH değerlerinde uleksit ile beraber bulunan çeşitli safsızlıklar içeren kil ve $MgCO_3$, $CaCO_3$ gibi maddeler çözünmekte ve çeşitli safsızlıklar çözelti ortamına geçmektedir. Bu maddeler daha sonra kristallendirme aşamasında ürün borik asit ile çökmekte ve elde edilen ürünlerin saflığını düşürmektedir. Bu durum ürünlerde yıkama işleminin yapılmasını gerektirir. Bu ise sistemde kullanılan su miktarının artmasına ve çözelti kayıplarına yol açmak suretiyle proses verimini olumsuz etkilemektedir. Ayrıca önerilen proseste hem çözündürme hem de kristallendirme aşamasında kükürt dioksit kullanıldığı için kükürt dioksit sarfiyatı oldukça fazladır. Ayrıca denemeler sonunda zayıf çözeltinin kuruluğa kadar buharlaştırılması ile elde edilen sodyum sülfid ürünlerinde, sülfidin yanında oldukça yüksek miktarlarda sülfat olduğu gözlemlenmiştir. Bu durumda yine istenmeyen bir durumdur. Bu nedenle alternatif çalışma şartları oluşturmak amacıyla yeni bir çalışma yapılmıştır.

5.3. Kükürt Dioksit Gazı İle Uleksitten Borik Asit Üretiminin Optimum Şartlarının Belirlenmesi

Önceki bölümde önerilen prosesin bazı olumlu ve olumsuz yönleri değerlendirilerek yeni ve alternatif çalışma şartları oluşturulmuştur. Bunun için iki aşamadan oluşan bir çözündürme sistemi benimsenmiştir. Buna göre ilk aşamada uleksit cevheri belirli pH değerlerinde SO_2 ile muamele edilerek çözüldürülmüştür. Katı karışım filtrelenerek

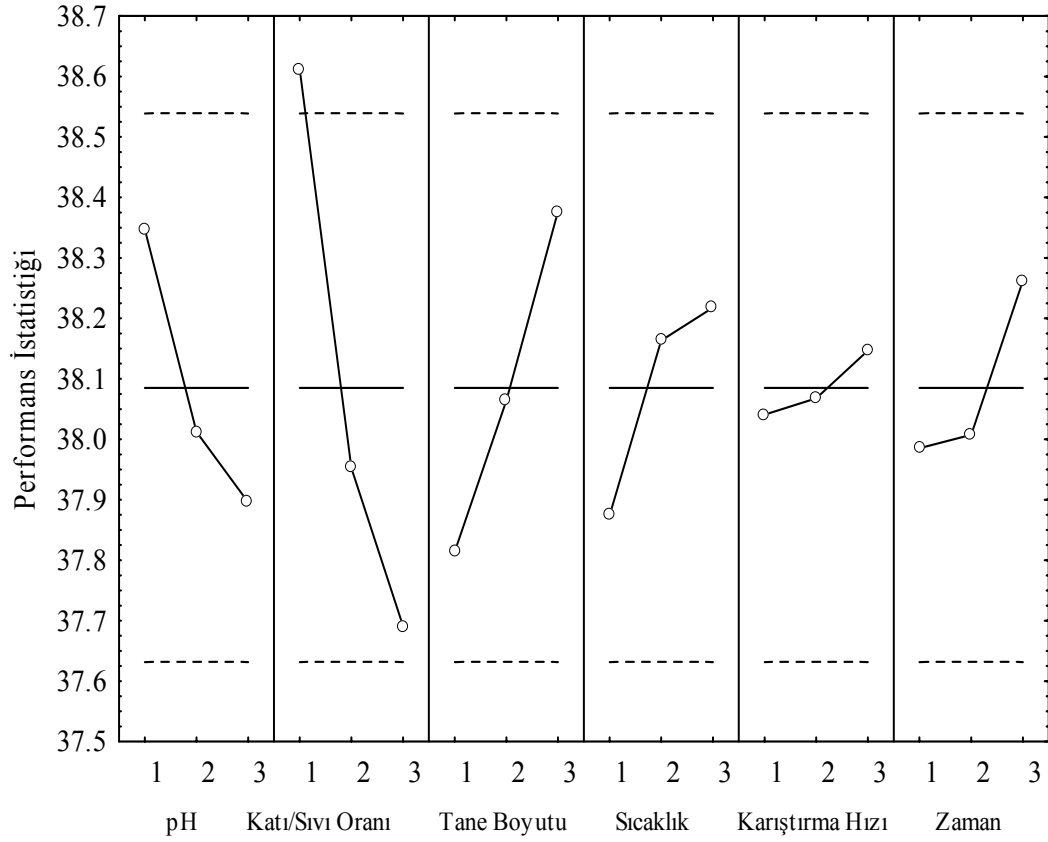
ayrılmış ve katının üzerine belirli bir miktar su alınarak önceden belirlenmiş sıcaklığa ulaşmaya kadar ısıtılmıştır. Sıcak katı karışım içerdiği B_2O_3 ün soğuyarak kristallenmesini önlemek için sıcaklığını muhafaza edecek şekilde ceketli bir filtrasyon hunisi kullanılarak filtrelenmiştir. Sıcak ve berrak çözelti uygun şartlar altında kristallendirilerek borik asit elde edilmiştir. Bu proseste, cevherin içerdiği sodyum ve diğer çözünebilir safsızlıkların ilk aşamada çözeltiye alınması ve bu şekilde hem ürün borik asitlerde yıkama yapılmaksızın oldukça yüksek saflıkta ürün üretilebilmesi hem de sodyum sülfat ürünlerinde istenmeyen şekilde oluşan sodyum sülfat miktarının azaltılması amaçlanmıştır.

5.3.1. Optimizasyon verilerinin değerlendirilmesi

İlk çözüldürme aşamasında cevherin içerdiği toplam Na_2O miktarının büyük oranda çözeltiye alınması amaçlanmıştır. Bu nedenle optimum şart belirlenirken cevherin toplam Na_2O içeriğinin çözeltiye geçen kısım esas alınmıştır. Na_2O in optimum çözünme performansını elde etmek için daha büyük-daha iyi performans karakteristiği seçilmiştir. Bu proses için performans karakteristikleri üzerinde parametrelerin etki dereceleri Şekil 5.10'da verilmektedir. Cevherin Na_2O içeriğinin ilk aşamada çözeltiye alınması için ortalama performans istatistiği değerleri ise Çizelge 5.14'de verilmektedir.

Çizelge 5.14. Cevherin Na_2O içeriğinin ilk aşamada çözeltiye alınması için ortalama performans istatistiği değerleri

Seviyeler	Parametreler					
	A	B	C	D	E	F
1	38,3472	38,6121	37,8143	37,8743	38,0409	37,9854
2	38,0124	37,9524	38,0642	38,1632	38,0678	38,0075
3	37,8958	37,6908	38,3768	38,2178	38,1466	38,2624

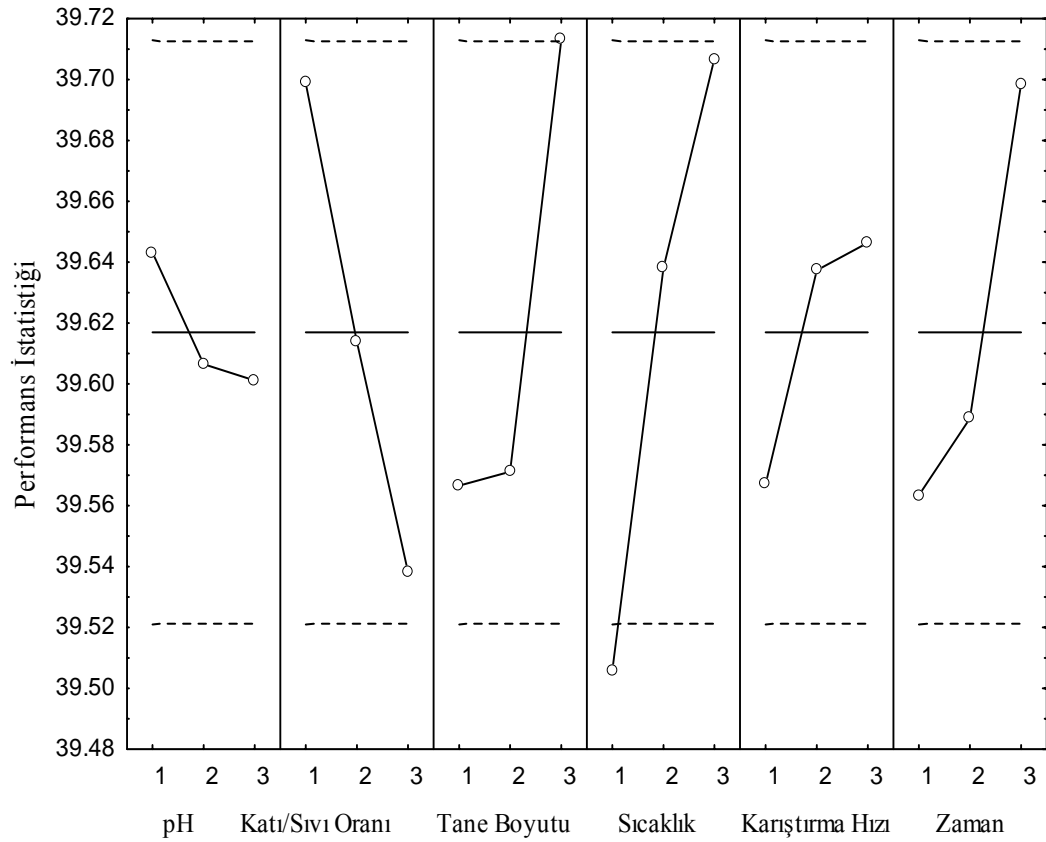


Şekil 5.10. Cevherin Na_2O içeriğinin ilk aşamada çözeltiye alınmasında parametrelerin performans karakteristiği üzerindeki etkileri

Yukarıda Na_2O çözünmesi için verilen değerler ilk aşamada çözeltiye geçen Na_2O miktarına göre hesaplanmıştır. Oysa ki cevherin içerdiği Na_2O miktarının bir kısmı katının içerdiği kilin su tutması ve filtrasyon işlemindeki aksaklıklardan dolayı katı ile beraber kalmakta ve ikinci bölümde çözeltiye geçmektedir. Buna göre, son katıda yapılan analiz sonuçları esas alınarak çözünerek çözeltiye geçen Na_2O miktarı hesaplanmıştır. Elde edilen veriler aşağıda Çizelge 5.15’de verilmiştir. Na_2O çözünmesi için parametrelerin performans karakteristiği üzerindeki etkileri ise Şekil 5.11’de verilmiştir.

Çizelge 5.15. Na₂O çözünürlüğü için ortalama performans istatistiği değerleri

Seviyeler	Parametreler					
	A	B	C	D	E	F
1	39,64315	39,69880	39,56663	39,50584	39,56707	39,56348
2	39,60651	39,61376	39,57117	39,63815	39,63736	39,58866
3	39,60115	39,53825	39,71302	39,70682	39,64638	39,69867

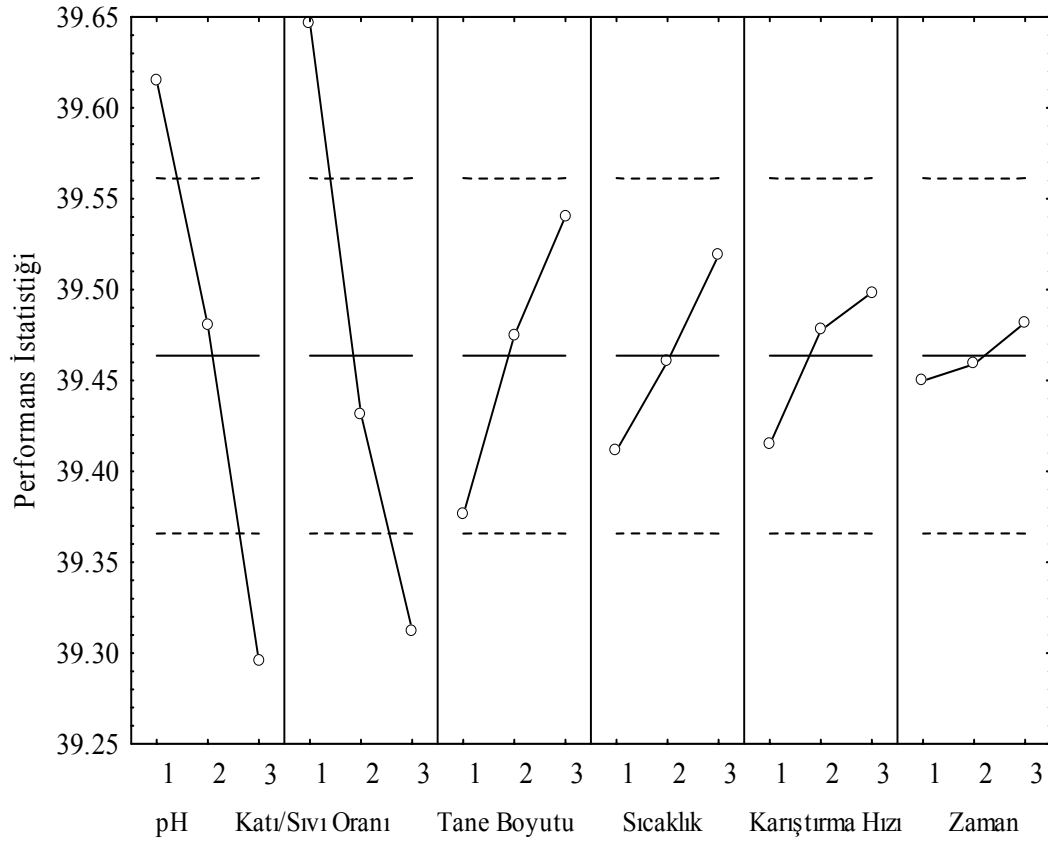
**Şekil 5.11.** Na₂O çözünmesi için parametrelerin performans karakteristiği üzerindeki etkileri

Cevherin içerdiği B₂O₃ içeriğinin SO₂ ile reaksiyona girerek çözünen kısmını belirleyebilmek için katı kısım üzerine belirli bir miktar su alınarak 90°C'ye kadar ısıtılmıştır. Karışım sıcaklığı muhafaza edilerek filtrelenmiş ve kalan katı kuruduktan sonra analiz edilmiştir. Daha sonra katıda kalan miktar esas alınarak çözeltiliye geçen B₂O₃ miktarı tespit edilmiştir. B₂O₃'ün optimum çözünme performansını elde etmek

için daha büyük-daha iyi performans karakteristiği alınmıştır. Performans karakteristikleri üzerinde parametrelerin etki dereceleri B_2O_3 için Şekil 5.12’de verilmektedir. Her bir grafikte maksimum noktanın nümerik değeri o parametrenin en iyi değerini gösterir.

Çizelge 5.16. B_2O_3 çözünürlüğü için ortalama performans istatistiği değerleri

Seviyeler	Parametreler					
	A	B	C	D	E	F
1	39,6151	39,6467	39,3758	39,4113	39,4148	39,4499
2	39,4801	39,4314	39,4747	39,4605	39,4775	39,4590
3	39,2955	39,3126	39,5403	39,5189	39,4984	39,4818



Şekil 5.12. B_2O_3 çözünmesi için parametrelerin performans karakteristiği üzerindeki etkileri

Çözündürme sonrası elde edilen katı örnekler belirli bir miktar su ile yıkanarak çözündüğü halde çözeltiliye geçemeyen B_2O_3 miktarı tespit edilmiştir. Elde edilen deneysel veriler kullanılarak çözünme kesirleri yeniden hesaplanmıştır. Bu çözünme değerleri Çizelge 5.17’de yıkamadan öncesi ve yıkamadan sonrası olarak karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

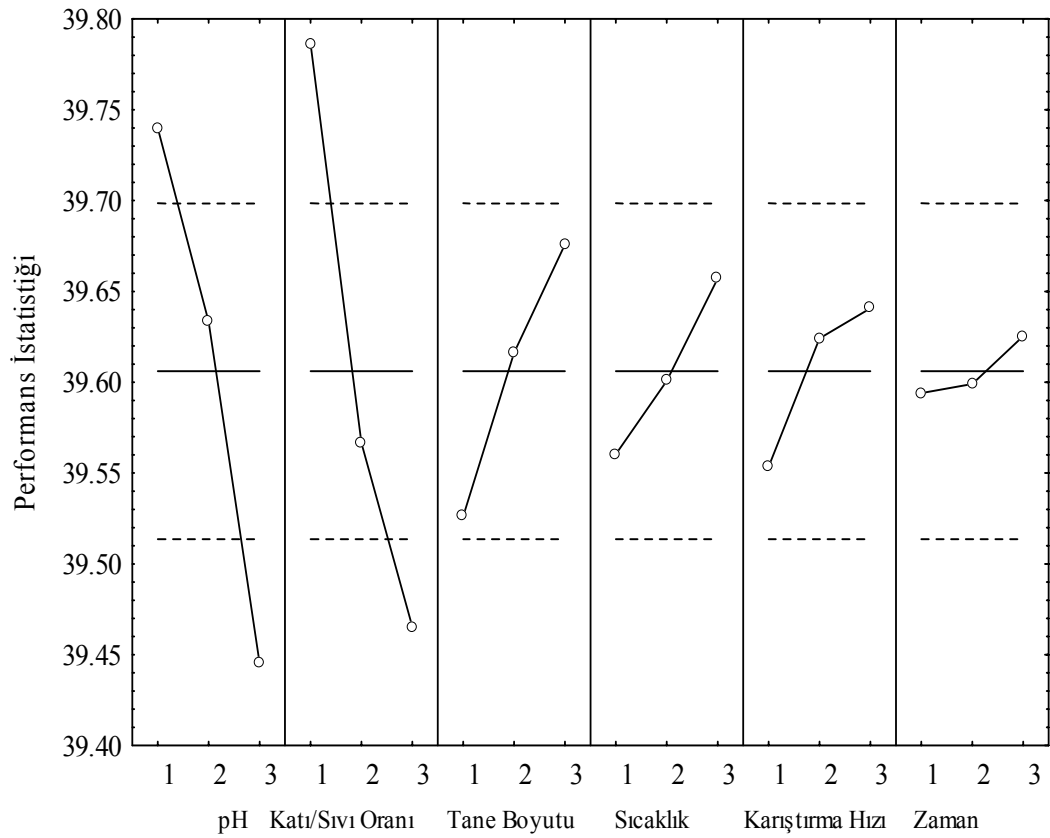
Çizelge 5.17. B_2O_3 için yıkamadan önce ve sonra elde edilen çözünme kesri değerlerinin karşılaştırması

Deney No	Yıkamadan Önce			Yıkamadan Sonra		
	1.Seri	2.Seri	Ort.	1.Seri	2.Seri	Ort.
1	96,45	96,27	96,36	97,79	98,23	98,01
2	96,94	96,59	96,77	98,17	97,72	97,95
3	96,60	97,43	97,02	97,88	98,67	98,28
4	95,93	95,77	95,85	97,94	97,31	97,63
5	94,74	95,33	95,04	96,76	96,98	96,87
6	93,06	92,61	92,84	95,02	94,05	94,54
7	94,50	94,23	94,37	95,63	95,65	95,64
8	92,37	92,78	92,58	93,61	94,18	93,90
9	91,06	90,66	90,86	92,60	92,04	92,32
10	98,31	97,88	98,10	99,96	99,24	99,60
11	93,61	93,50	93,55	95,06	94,84	94,95
12	92,77	91,92	92,35	94,10	93,24	93,67
13	96,59	96,27	96,43	98,15	97,56	97,86
14	94,91	92,46	93,69	96,56	93,73	95,15
15	90,66	92,22	91,44	93,11	93,47	93,29
16	94,90	95,16	95,03	97,10	96,39	96,75
17	90,39	90,65	90,52	92,41	91,86	92,14
18	90,26	89,80	90,03	92,49	91,99	92,24

Elde edilen çözünme kesri değerleri bilgisayar yazılımı yardımıyla istatistikî olarak analiz edilerek parametrelerin performans istatistiği üzerindeki etkileri incelenmiştir. Elde edilen veriler B_2O_3 için Çizelge 5.18’de verilmektedir. Bu veriler kullanılarak hazırlanan ve parametrelerin performans istatistiği üzerindeki etkisini gösteren grafikler Şekil 5.13’de verilmektedir.

Çizelge 5.18. B_2O_3 için yıkamadan önce ve sonra elde edilen ortalama performans istatistiği değerleri

Seviyeler	Parametreler					
	A	B	C	D	E	F
1	39,74003	39,78636	39,52619	39,56044	39,55354	39,59398
2	39,63323	39,56653	39,61628	39,60070	39,62410	39,59899
3	39,44506	39,46544	39,67586	39,65719	39,64069	39,62536



Şekil 5.13. Yıkama işlemi sonrasında B_2O_3 çözünmesi için parametrelerin performans karakteristiği üzerindeki etkileri

5.3.2. Optimum şartlar ve doğrulama deneyleri

Önerilen proses ile cevherin Na_2O içeriğinin ilk çözündürme aşamasında çözeltiye alınması amaçlanmıştır. Burada verilen optimum şartlar, Çizelge 4.2'de verilen

parametreler ve bu parametrelerin aynı tabloda gösterilen değerleri için optimum şartları yansıtmaktadır. Yukarıda gösterilen grafikler incelendiğinde uleksit mineralinin yapısında bulunan B_2O_3 ve Na_2O in çözündürülerek çözeltiliye alınmasında, elde edilen optimum çözündürme şartları aşağıda Çizelge 5.19’da özetlenmiştir.

Çizelge 5.19. Çözündürme denemeleri sonucunda B_2O_3 ve Na_2O çözündürülmesi için elde edilen optimum şartların karşılaştırılması

Sembol	Parametre	B_2O_3 çözündürülmesi için		Na_2O çözündürülmesi için	
		Parametrenin Seviyesi	Parametrenin Değeri	Parametrenin Seviyesi	Parametrenin Değeri
A	pH	1	4,5	1	4,5
B	Katı-Sıvı Oranı (g/mL)	1	0,25	1	0,25
C	Tane Boyutu (μm)	3	-150	3	-150
D	Sıcaklık ($^{\circ}C$)	3	30	3	30
E	Karıştırma Hızı(dev/dak)	3	600	3	600
F	Zaman (dak)	3	30	3	30

Optimum şartlarda yapılan denemelerin sonuçları ve istatistiksel olarak hesaplanan tahmin değerleri ve bu tahmin güven aralığı Çizelge 5.20’de verilmiştir.

Çizelge 5.20. Optimum şartlarda yapılan denemenin sonuçları

Deneysel Şartlar	Hesaplanan (%)		Gözlenen (%)		Güven aralığı	
	B_2O_3	Na_2O	B_2O_3	Na_2O	B_2O_3	Na_2O
Sıcaklık: 30 $^{\circ}C$, Katı/Sıvı Oranı:0,25 g/mL, Tane Boyutu: -100 mesh, Hızı:600 dev/dak, Zaman : 30 dak.	98,86	98,17	99,24	98,92	100-96,62	100-95,05
Sıcaklık: 30 $^{\circ}C$, Katı/Sıvı Oranı:0,30 g/mL, Tane Boyutu: -100 mesh, Hızı: 600 dev/dak, Zaman : 30 dak.	98,04	98,50	98,53	98,67	100-95,72	100-95,62

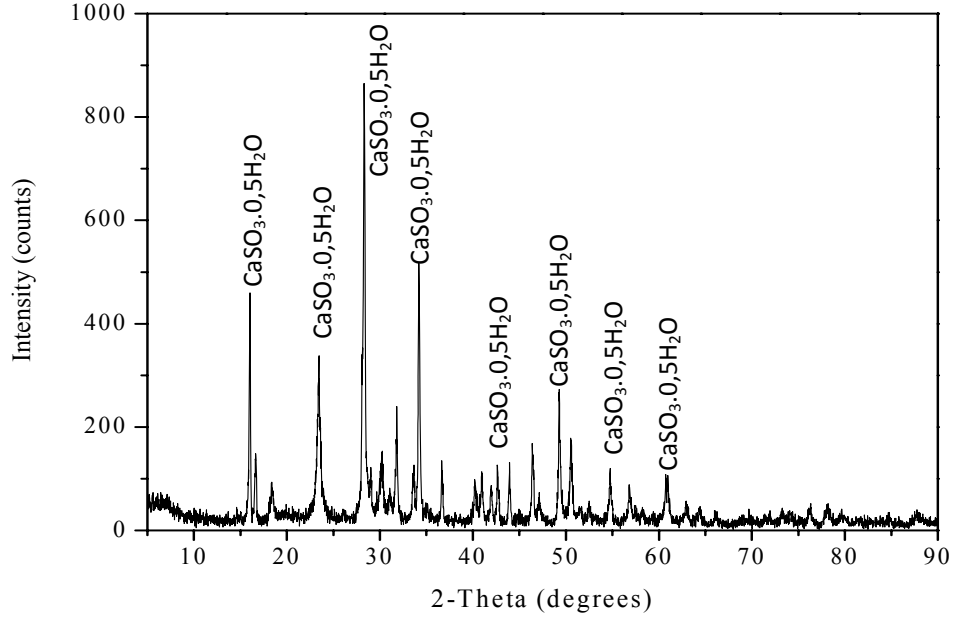
İstatistik olarak belirlenen tahmin değeri B_2O_3 için %99.10 ve Na_2O için %99 olarak hesaplanmıştır. Hesaplanan ve gözlenen deney sonuçları arasında iyi bir uyumun olduğu görülmektedir. Doğrulama deney sonuçlarının hesaplanan güven aralığında bulunması, parametre seçiminin doğru ve parametrelerin iç etkileşimlerinin ihmal edilebilir seviyede olduğunu göstermektedir. Sonuç olarak bu model (additive model) bu prosesin çalışılan parametrelere bağlılığını tanımlamak için uygundur.

Doğrulama deneylerinde elde edilen ürünlerin içerdiği çeşitli safsızlıkları belirlemek amacıyla bu ürünlerde iyon kromatografisi analizi yapılmış ve elde edilen sonuçlar Çizelge 5.21'deki gibi özetlenmiştir.

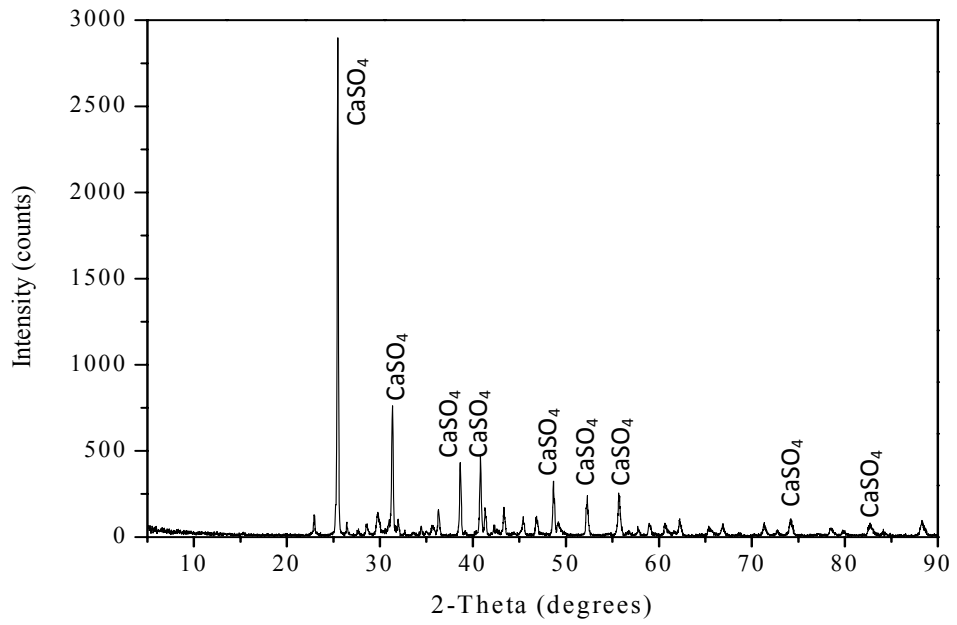
Çizelge 5.21. Doğrulama deneylerinden elde edilen ürünlerin içerdiği safsızlıklar

Safsızlık Türü	1.Doğrulama deneyi Ürünü	2.Doğrulama deneyi Ürünü
	Safsızlık (%)	Safsızlık (%)
Ca	0.0091	0.0069
Na	0.0169	0.0155
Mg	0.0010	0.0008
SO_4^{-2}	0.0510	0.0437

Optimum şartlarda yapılan denemeden elde edilen katı kısımda XRD analiz yapılmıştır. Bu örneğe ait X-Ray difraktogramı Şekil 5.14'de verilmektedir. Ayrıca bu örnek $800^\circ C$ 'de 5 saat süreyle kalsine edilmiş ve tekrar XRD analizi yapılmıştır. Kalsine edilmiş örneğe ait X-Ray difraktogramı Şekil 5.15'de verilmektedir.



Şekil 5.14. Optimum şartlarda yapılan denemeden elde edilen katı kısmın X-Ray difraktogramı



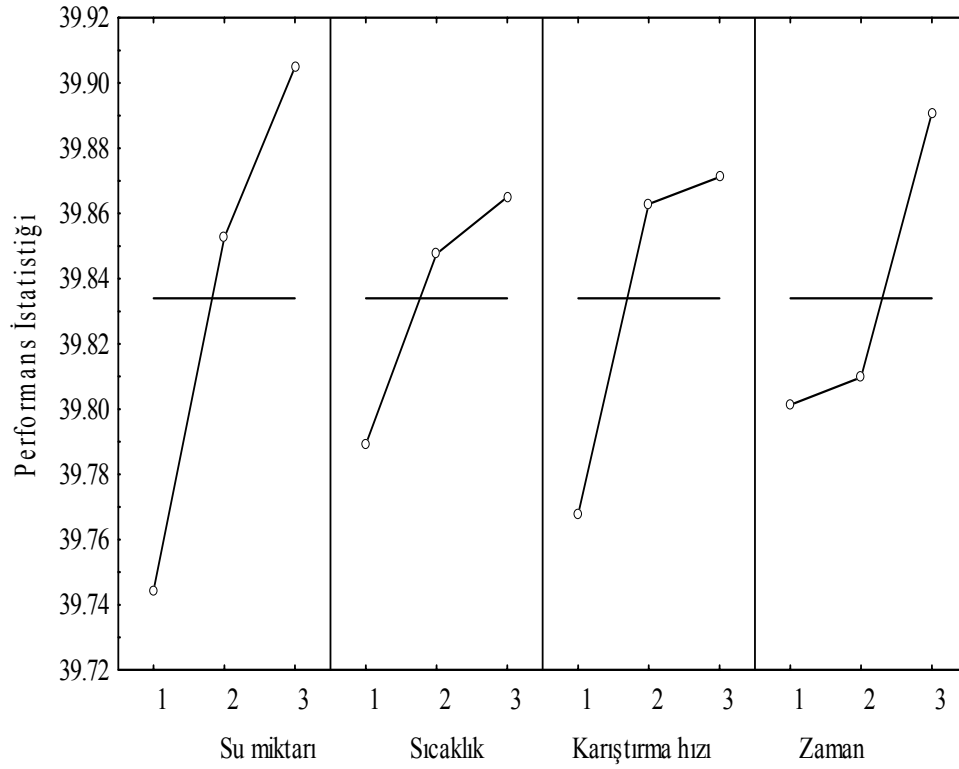
Şekil 5.15. Optimum şartlarda yapılan denemeden elde edilen katı kısmın kalsine edildikten sonraki X-Ray difraktogramı

Önerilen prosesin ilk bölümünde cevherin içerdiği B_2O_3 ve Na_2O içeriğinin çözeltiliye alınmasında optimum pH değeri 4,5 olarak bulunmuştur. SO_2 ile muamele edilerek çözüldürülen ve çözeltiliye alınan B_2O_3 bu pH değerinde borik asite (H_3BO_3) dönüşmektedir. Borik asitin deney şartı olan $30^\circ C$ 'de çözünürlüğü sınırlıdır. Dolayısıyla bu sıcaklıkta çözünebilecek kadar Borik asit çözünerek çözeltiliye geçmekte, doygunluk değerinin üstünde kalan kısmı ise katı ile birlikte kalmaktadır. Filtrasyonla ayrılan katı belirli şartlarda su ile yıkanarak içerdiği Borik asit çözeltiliye alınmalıdır. Bu amaçla önceki bölümde belirlenen optimum şartlar esas alınarak öncelikle üleksit çözüldürülmüş daha sonra karışım filtrelenerek katı kısım ayrılmıştır. Bu katı kısım belirli şartlarda yıkanmış ve yıkama aşaması için kullanılacak olan Katı sıvı oranı, sıcaklık, karıştırma hızı ve zaman gibi parametrelerin optimum değerleri araştırılmıştır.

Elde edilen çözünme kesri değerleri bilgisayar yazılımı yardımıyla istatistikî olarak analiz edilerek parametrelerin performans istatistiği üzerindeki etkileri incelenmiştir. Katının yıkanarak içerdiği H_3BO_3 içeriğinin çözeltiliye alınmasında her bir parametrenin her bir seviyesi için hesaplanan ortalama performans istatistiği değerleri Çizelge 5.22'de verilmektedir. Bu veriler kullanılarak hazırlanan ve parametrelerin performans istatistiği değerleri üzerindeki etkisini gösteren grafikler Şekil 5.16'da verilmektedir.

Çizelge 5.22. B_2O_3 'ün çözeltiliye alınmasında her bir parametrenin her bir seviyesi için hesaplanan ortalama performans istatistiği değerleri

Parametre	Seviye	Ortalama
A (Su miktarı)	1	39.7443
	2	39.8527
	3	39.9049
B (Sıcaklık)	1	39.7892
	2	39.8476
	3	39.8651
C (Karıştırma Hızı)	1	39.7678
	2	39.8629
	3	39.8712
D (Zaman)	1	39.8013
	2	39.8097
	3	39.8908



Şekil 5.16. Parametrelerin performans istatistiği üzerindeki etkileri

5.3.3. Döngü denemelerinin değerlendirilmesi

Döngü denemeleri, önerilen prosesin endüstriyel olarak uygulanabilirliğini incelemek ve elde edilen çözeltilerin tekrar tekrar kullanılması halinde çözünme değerlerinin, ürün borik asitlerin içerdiği safsızlık miktarlarının ve sodyum sülfür ürünlerinin son bileşimlerinin değişimini inceleyebilmek için yapılmıştır. Buna göre, çözündürme ve katı yıkama aşamasında elde edilen optimum çalışma koşulları esas alınarak belirlenmiş olan farklı deneysel şartlar altında döngü denemeleri yapılmıştır.

5.3.3.a. 1.Döngü denemesinin değerlendirilmesi

Bu bölümde yapılan birinci döngü denemesinde bir miktar uleksit alınarak üzerine belirli bir miktar saf su alınmıştır. Karışımın pH değeri sistemden SO₂ geçirmek

suretiye pH değeri yaklaşık 4,5 seviyelerinde sabit kalacak şekilde kontrol edilmiştir. Daha sonra karışım filtrelenmiş ve çözelti ayrılmıştır. Katı kısım belirli bir miktar sıcak saf su ile yıkanarak içerdiği borik asit çözeltiye alınmıştır. Daha sonra çözelti uygun şartlar altında filtrelenmiş ve soğutularak borik asit kristallendirilmiştir. Ürün borik asit kristalleri filtrelenmiş ve zayıf çözelti ayrılmıştır. Bu proste temel amaç ilk çözündürme aşamasında elde edilen çözeltinin sodyum konsantrasyonunun derişiklendirilmesi ve oldukça yüksek saflıkta ürün borik asit üretilmesidir. Bu amaçla, ilk çözündürme aşamasından elde edilen çözeltinin eksilen hacmi zayıf çözelti ile tamamlanarak döngünün sonraki aşamasına geçilmiştir. Bu aşamada katıyı yıkamak için kullanılan suyun eksilen miktarı ise saf su ile tamamlanmıştır. Bu işlem döngüler halinde yapılarak döngü sayısı arttıkça ana çözeltideki sodyum konsantrasyonunun ve ürün borik asitlerin saflıklarının değışimi incelenmiştir.

Elde edilen deneysel veriler incelendiğinde cevherin içerdiği Na_2O içeriğinin ilk aşamada çözünerek çözeltiye geçmesinin döngü sayısının artmasıyla önemli oranda azaldığı gözlemlenmiştir. Bu önerilen proses için istenmeyen bir durumdur. Çünkü ilk aşamada çözeltiye geçemeyen Na_2O içeriği, katı yıkama aşamasında çözeltiye geçerek ürün borik asitlerin saflıklarını olumsuz etkilemektedir.

Döngü denemesinin her aşamasında elde edilen ürün borik asitlerin içerdiği çeşitli safsızlıkların değışimi incelenmiştir. Döngü sayısının artmasıyla ürün borik asitlerin içerdiği safsızlıkların da artış gösterdiği gözlemlenmiştir.

Döngü denemesinin son aşamasında elde edilen ana çözelti iki kısma ayrılmıştır. Birinci kısım öncelikle sıcaklığı tekrar 5°C 'ye düşürülerek içerdiği borik asitin bir kısmı kristallendirilmiş ve dolayısıyla içerdiği B_2O_3 içeriği azaltılmıştır. Daha sonra çözeltinin yaklaşık 4,5 seviyelerinde olan pH değeri, katı NaOH taneleri kullanılarak 9,20 seviyelerine arttırılmıştır. Daha sonra son çözelti kuruluğa kadar buharlaştırılmıştır. Elde edilen katının bileşiminin %83,23 Na_2SO_3 , %4,10 Na_2SO_4 ve %12,67 B_2O_3 ve diğer safsızlıklar şeklinde olduğu tespit edilmiştir.

NaOH ilavesinin ve B_2O_3 miktarının azaltılmasının ürün sodyum sülfidin bileşimi üzerindeki etkisini mukayese edebilmek için ana çözeltinin kalan kısmı direkt olarak kuruluğa kadar buharlaştırılmıştır. Elde edilen katının bileşiminin %59,27 Na_2SO_3 , %6,80 Na_2SO_4 ve %33,93 B_2O_3 ve diğer safsızlıklar şeklinde olduğu tespit edilmiştir.

Yukarıda verilen grafikler incelendiğinde, NaOH ilavesinin sodyum sülfidin saflığı üzerinde oldukça önemli bir pozitif etkiye sahip olduğu görülmektedir. Her iki şekilde elde edilen ürünler, önceki denemelerde olduğu gibi içerdikleri B_2O_3 içeriğinin azaltılması veya tamamen uzaklaştırılması ve ürün saflığının artırılabilmesi amacıyla saf metanol ile yıkanmıştır. Yıkama sonrası elde edilen ürünlerin analiz sonuçlarına göre, NaOH ilavesi olmadan elde edilen örneğin bileşiminin %84,50 Na_2SO_3 , %9,44 Na_2SO_4 ve %6,06 B_2O_3 ve diğer safsızlıklar şeklinde olduğu tespit edilmiştir.

Aynı şekilde NaOH ilavesi ile elde edilen örneklerin metanol ile yapılan yıkama sonrasında kütlece bileşiminin % 94,10 Na_2SO_3 , % 4,49 Na_2SO_4 ve % 1,41 B_2O_3 ve diğer safsızlıklar şeklinde olduğu tespit edilmiştir.

Metanol ile yapılan yıkama sonrasında elde edilen ürünlerin B_2O_3 miktarının önemli derecede azaldığı gözlemlenmiştir. B_2O_3 içeriğinin tamamen giderilebilir olup olmadığını gözlemek için ikinci bir defa daha saf metanol kullanılarak yıkama yapılmıştır. Buna göre ikinci yıkama sonrasında elde edilen ürünlerden, NaOH ilavesi olmadan elde edilen örneğin bileşimi %90,10 Na_2SO_3 , %8,95 Na_2SO_4 ve %0,95 B_2O_3 ve diğer safsızlıklar şeklinde iken NaOH ilavesi ile elde edilen örneğin bileşiminin %96,68 Na_2SO_3 , %3,12 Na_2SO_4 ve %0,20 B_2O_3 ve diğer safsızlıklar şeklinde olduğu görülmüştür. Buna göre buradan elde edilen Na_2SO_3 ürününün miktarı oldukça yüksek saflıktadır. Bu ürünün bileşimi ticari olarak satılabilecek veya değerlendirilebilecek seviyededir.

5.3.3.b. 2.Döngü denemesinin değerlendirilmesi

İlk yapılan döngü denemesinde çözeltiyi devrettirerek kullanmanın çözünmenin azalması, ürünlerdeki safsızlıkların artması gibi bazı dezavantajlarının olduğu gözlemlenmiştir. Bu olumsuzlukların sisteme daha fazla taze su girişi sağlanarak azaltılabileceği kanaatine varılmıştır. Bu amaçla döngü denemesinin her aşamasında elde edilen ana çözeltinin yarısı sodyum sülfid üretmek üzere ayrılmıştır. Kalan yarısı ise eksilen hacmi borik asit kristalizasyonundan kalan zayıf çözelti ile tamamlanarak döngünün bir sonraki aşamasında üleksit çözündürmede kullanılmıştır. Zayıf çözeltinin eksilen hacmi saf su ile tamamlanmıştır.

Denemelerde, döngü sayının artmasıyla ürün borik asitlerdeki safsızlıkların arttığı fakat bu artışın önceki döngü denemesindeki ile mukayese edildiğinde daha az olduğu gözlemlenmiştir.

Sodyum sülfid üretmek üzere ayrılan çözelti önceki döngü denemelerinde olduğu gibi iki kısma ayrılmıştır. İlk kısım direkt olarak buharlaştırılmış ve ikinci kısım ise önce 5°C'ye kadar soğutulup tekrar filtrelenerek B₂O₃ içeriği azaltılmış ve daha sonrada çözeltinin pH değeri ~9,20 oluncaya kadar katı NaOH ilave edilmiştir. Daha sonra bu çözelti kuruluğa kadar buharlaştırılmıştır.

Her iki yönteme göre elde edilen ürünlerin son bileşimleri belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar NaOH ilavesi olmadan elde edilen örnekler için Çizelge 5.23'de ve NaOH ilavesi ile elde edilen örnekler için Çizelge 5.24'de verilmektedir.

Çizelge 5.23. 2.Döngü denemesinde direkt buharlaştırma ile elde edilen örneklerin yüzde bileşimlerinin döngü sayısı ile değişimi

Döngü Sayısı	% Na₂SO₃	% Na₂SO₄	% B₂O₃ + Diğ.
1.Aşama	41.34	30.58	28.08
2.Aşama	49.58	28.87	21.55
3.Aşama	58.34	22.20	19.46
4.Aşama	64.12	14.50	21.38
5.Aşama	70.55	10.63	18.82

Çizelge 5.24. NaOH ilavesi ile elde edilen örneklerin kütlece yüzde bileşimleri

Döngü Sayısı	% Na₂SO₃	% Na₂SO₄	% B₂O₃ + Diğ.
1.Aşama	74.02	10.28	8.86
2.Aşama	75.63	9.33	7.39
3.Aşama	78.27	8.21	5.94
4.Aşama	80.32	6.93	6.36
5.Aşama	81.98	6.10	5.04

Elde edilen katı karışımlar metanol ile yıkanarak içerdikleri B₂O₃ içerikleri büyük oranda giderilmiştir. Metanol ile yapılan yıkama sonrası elde edilen ürünlerin analiz sonuçları NaOH ilavesi olmadan elde edilen örnekler için Çizelge 5.25’de ve NaOH ilavesi ile elde edilen örnekler için Çizelge 5.26’ da verilmektedir.

Çizelge 5.25. Yıkama işlemi sonrasında elde edilen katıları kütlece yüzde bileşimleri

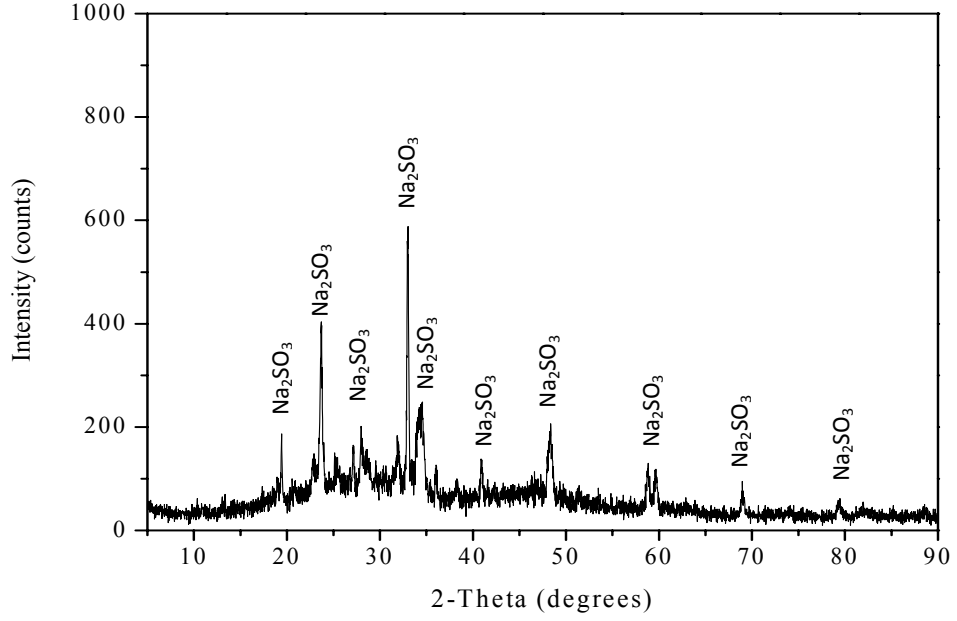
Döngü Sayısı	% Na₂SO₃	% Na₂SO₄	% B₂O₃ + Diğ.
1.Aşama	85.96	11.94	1.02
2.Aşama	87.18	10.76	1.01
3.Aşama	88.66	9.30	1.02
4.Aşama	90.19	7.78	1.02
5.Aşama	91.36	6.80	0.93

Çizelge 5.26. 2. yıkama işlemi sonrasında elde edilen katıların kütlece yüzde bileşimleri

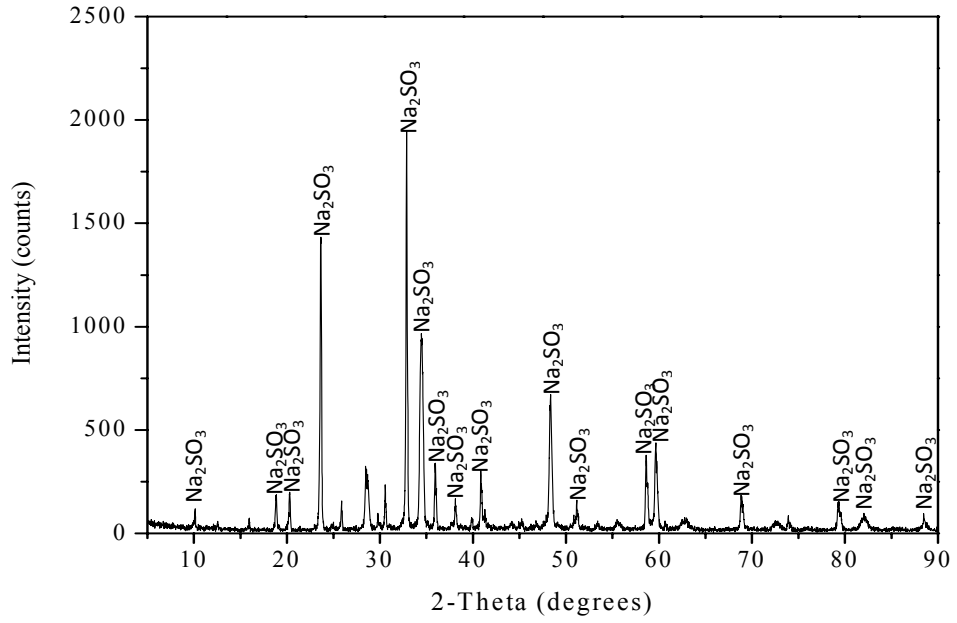
Döngü Sayısı	% Na₂SO₃	% Na₂SO₄	% B₂O₃ + Diğ.
1.Aşama	88.98	10.54	0.47
2.Aşama	89.95	9.58	0.47
3.Aşama	91.01	8.53	0.47
4.Aşama	92.68	6.86	0.47
5.Aşama	94.33	5.41	0.26

Bu denemeden elde edilen katı örneklerde XRD analizleri yapılmıştır. Buna göre elde edilen sonuçlar, NaOH ilavesi olmadan elde edilen örnek için X-Ray difraktogramı Şekil 5.17'de, NaOH ilavesi ile elde edilen örnek için X-Ray difraktogramı Şekil 5.18'de ve metanol ile yapılan 2 yıkama işleminden sonra elde edilen ürün için X-Ray difraktogramı Şekil 5.19'da verilmektedir.

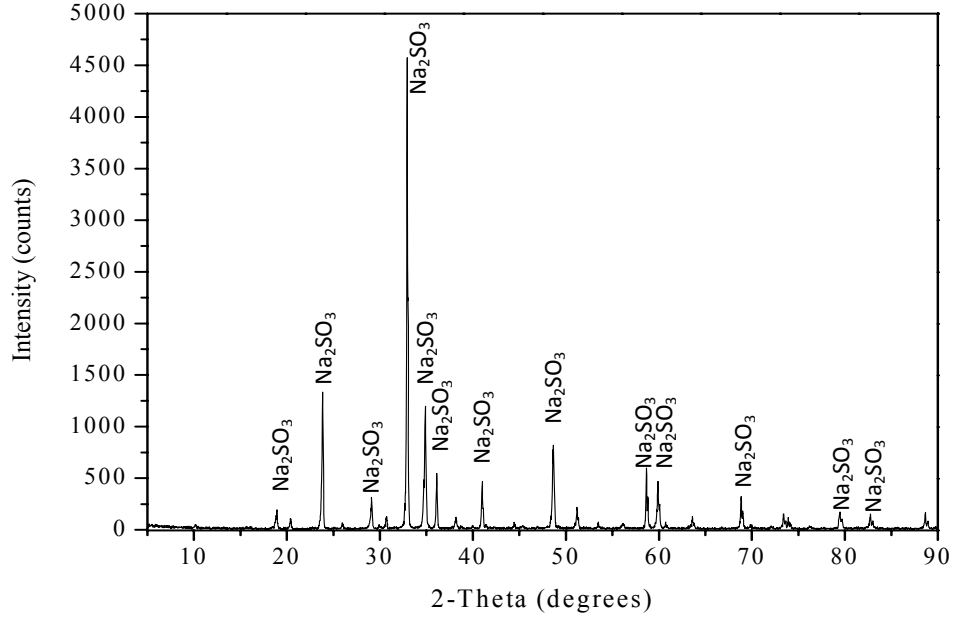
Burada verilen X-Ray difraktogramlarının standart referans kartlarıyla (JCPDS-#37-1488) yapılan karşılaştırma sonucu elde edilen örneklerin sodyum sülfite oldukları ortaya konulmuştur.



Şekil 5.17. NaOH ilave edilmeden elde edilen örneğe ait X-Ray difraktogramı



Şekil 5.18. NaOH ilavesi ile elde edilen örneğe ait X-Ray difraktogramı



Şekil 5.19. NaOH ilave edilmiş ve metanol ile 2 defa yıkanmış örneğe ait X-Ray difraktogramı

Yukarıda verilen tüm deneysel veriler incelendiğinde oda sıcaklığında ve pH sabit tutularak yapılan denemelerde oldukça yüksek saflıkta borik asit ve özellikle gıda sanayisi haricindeki endüstriyel uygulamalar için ticari olarak satılmakta olan sodyum sülfür ürününe eşdeğer kalitede sodyum sülfür üretilebileceği görülmektedir. Laboratuvarında yapılan denemelerde uygulanan vakum filtrasyonundan kaynaklanan sorunlar ve çözeltilerin analiz edilmesi için geçen sürenin uzunluğu gibi karşılaşılan çeşitli olumsuzluklar proses verimlerinin olduğundan daha düşük çıkmasına sebep olabilmektedir. Bu gibi problemlerin daha iyi kontrol edilmesi halinde elde edilen ürünlerin daha yüksek kalitede üretilebileceği düşünülmektedir. Sonuç olarak önerilen proses, ülkemizde bol miktarda bulunmasına rağmen ülkemizde işlenmeyerek konsantre hale getirildikten sonra ihraç edilen üleksit mineralinin değerlendirilebilmesi için alternatif bir metoddur. Önerilen prosesin endüstriyel çapta uygulanması halinde hem istihdama katkı sağlanacak hem de katma değeri yüksek ürünler üretilerek ülke ekonomisine fayda sağlanacaktır.

5.4. Sonuç

Bu çalışmada Balıkesir Bigadiç yöresinden temin edilen ve çeşitli kil mineralleri içeren uleksit mineralinin kükürt dioksitin sulu çözeltilerinde, çözünmesinin optimum şartlarının belirlenmesi ve elde edilen çözeltilerin uygun şartlar altında kristallendirilmesi ve önemli bir bor bileşiği olan borik asitin üretilmesi ve cevherin yapısında bulunan Na_2O içeriğinin yine önemli bir ticari bileşik olan sodyum sülfid şeklinde kazanılması incelenmiştir. Deneysel çalışmalarda, iki ayrı metod çalışılmıştır. Bu çalışmalar sonunda aşağıdaki sonuçlara varılmıştır.

✓ Birinci yöntemle göre yapılan üretim çalışmalarında, kükürt dioksit ile doyurulmuş sulara uleksit mineralinin yapısındaki B_2O_3 ve Na_2O içeriğinin çözeltilmeye alınmasında, parametrelerin etkinlik sıralaması fark gösterse de optimum şartların aynı olduğu tespit edilmiştir. Buna göre her iki maddenin de çözündürülerek çözeltilmeye alınmasında, optimum çalışma koşulları; reaksiyon sıcaklığı 90°C , katı/sıvı oranı $0,25 \text{ g/mL}$, reaksiyon zamanı 30 dak, karıştırma hızı 600 rpm ve tane boyutu $-150 \mu\text{m}$ olarak belirlenmiştir. Bu şartlarda cevherin içerdiği B_2O_3 içeriğinin %99'u ve Na_2O içeriğinin %95'lik kısmı çözeltilmeye alınmıştır.

✓ Birinci yöntemle göre yapılan üretim çalışmalarında, optimizasyon denemeleri ile belirlenmiş olan optimum çalışma koşulları esas alınarak yapılan döngü denemelerinde %99 saflıkta borik asit ve % 85 saflıkta sodyum sülfid elde edilmiştir.

✓ İkinci yöntemle göre yapılan üretim çalışmalarında; uleksite mineralinin ihtiva ettiği B_2O_3 ve Na_2O içeriğinin, sistemin pH değeri kükürt dioksit ile kontrol edilmek suretiyle çözündürülerek çözeltilme ortamına alınmaları incelenmiştir. Buna göre her iki maddenin de çözündürülerek çözeltilmeye alınmasında, optimum çalışma koşulları, pH 4,5 reaksiyon sıcaklığı 30°C , katı/sıvı oranı $0,25 \text{ g/mL}$, reaksiyon zamanı 30 dak, karıştırma hızı 600 rpm ve tane boyutu $-150 \mu\text{m}$ olarak belirlenmiştir. Bu şartlarda cevherin içerdiği B_2O_3 içeriğinin % 99'u ve Na_2O içeriğinin % 99'luk kısmı çözeltilmeye alınmıştır.

✓ İkinci yönteme göre yapılan üretim çalışmalarında, optimizasyon denemeleri ile belirlenmiş olan optimum çalışma koşulları esas alınarak yapılan döngü denemelerinde %99,9 saflıkta borik asit ve yaklaşık %95 saflıkta sodyum sülfid elde edilmiştir.

KAYNAKLAR

- Alkan, M., 1985, Bazı Bor Minerallerinin Kükürtdioksitli Sulardaki Çözünürlüğü, Atatürk Üniversitesi, Doktora Tezi, Erzurum.
- Alkan, M. and Kocakerim, M.M.,1987, Dissolution Kinetics of ulexite in water saturated by sulphur dioxide, *J.Chem.Tech.Biotechnol.*, 40, 215-222.
- Alsaran, A., 2001., Dupleks yüzey işlemi uygulanmış aısı 5140 çeliğinin yapısal, mekanik ve tribolojik özelliklerinin belirlenmesi Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Makine Mühendisliği Anabilim Dalı, Doktora Tezi, s44-49.
- Alpar, S.R. and Gülensoy, H., 1961, Uber Eininge Bor Mineralien, *Rev.Fac.Sci. İstanbul*, 26, 3-4, pp 153- 65; *Chem.Abs.*, 57 , 6902c.
- Anonim, 1991, Bor bileşikleri özel ihtisas komisyonu raporu. T.C. Başbakanlık Devlet Planlama Teşkilatı Yayını, DPT: 2247, ÖİK: 372, s 1-2.
- Anonim, 1965, M.T.A. Enst. Yayınları, No:125, Ankara.
- Constable I.H. and Tuğtepe, M., 1952, The Water Solubility of the precipiated Borates.
- Coleman, D.A., 1977. *Encyclopedia of Chemical Processing and Design*, pp. 57-66, Eds. Mc Ketta, J.J., Cunningham, W.A., Volume 5, Marcel Dekker, Inc., NY, pp 57-66.
- Cox, D.R., Reid, N.,2000, *The Theory of the Design of Experiments*, Chapman & Hall/CRC Pres 28-30.
- Çelik, C., 1996. *Tasarımda Yönlendirilmiş Deney Teknikleri*, *Endüstri Mühendisliği*. 7, (6), 14-20.
- Çelikoyan, B.K., 2008, Kolemanitten Propionik Asit Varlığında Borik Asit Üretim Prosesinin Geliştirilmesi, Doktora Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Çopur M., 2002, An optimization study of dissolution of Zn and Cu in ZnS concentrate with HNO₃ solutions, *Chem. Biochem. Eng.* 15 (4) 191–197.
- Demircioğlu, A., Gülensoy, H., 1977, The Yield Studies in the production of Borax from the Turkish Ulekite Ores, *Chim. Acta. Turc.* 5(1), pp83-91.
- Eti maden, www.etimaden.gov.tr
- Emir, B. D., 1979. Tinkal Konsantresinden Borik Asit ve Sodyum Sülfat Üretimi, Doktora Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Garrett, D., 1998, *Borates: Handbook of Deposits, Processing, Properties and Use*, San Diego Academic Press.
- Gökçe B., Taşgetiren S., 2009, Kalite için deney tasarımı, *Makine Teknolojileri Elektronik Dergisi* , Cilt: 6, No: 1, (71-83).
- Göncü, N., 1982, Dünya ve Türkiye’de Metal ve Mineral Kaynaklarının Potansiyeli ve Ticareti, Beklenen gelişmeler–10, Bor Mineralleri, MTA, Ankara.
- H. Gülensoy, *Kompleksometrinin Esasları ve Kompleksometrik Titrasyonlar*, İstanbul Univ. Yayınları, İstanbul, 1984, p. 250.
- Gündüz,T., *İnstrumental Analiz*, 1988, Gazi Kitabevi, Ankara
- Güral, G. 2003 “Gazaltı Kaynağında Proses Parametrelerinin Optimizasyonu” Dokuz Eylül Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi Eylül, İZMİR
- Hinkelmann, K., Kempthorne, O., 2008, *Design and Analysis of Experiments Volume 1, Introduction to Experimental Design*, A John Wiley & Sons, Inc., Publication, 2nd Ed. New Jersey.
- Imamutdinova, V.M. and Bikchurova, A.Kh., 1967, Kinetics of dissolution of borates in HNO₃ solutions. *Zh. Prikl. Khim.*, 40,(7), 1616-1618.

- Imamutdinova, V.M. and Abdrashitova, N., 1970, Rates of dissolution of borates in acetic acid solutions. *Zh.Prikl. Khim.*, 43,(2), 452-455.
- Imamutdinova, V.M. and Vladykina, A.N., 1969, Rate of decomposition of native borates in perchloric acid solutions. *Zh. Prikl. Khim.*, 42,(5), 1172-1175.
- Karayazıcı, F.I., Nal, N. ve Celayir, F., 1980, Kimya Sektör Araştırması: Bor ve Bor Bileşikleri, Türkiye Sınai Kalkınma Bankası A.Ş.
- Kırk-Othmer, 1980. "Encyclopedia of Chemical Technology", vol. 3, pp 612- 617,
- Kocakerim, M.M., 2002, Türkiye'nin Geleceğinde Bor Cevherlerinin Önemi, Balıkesir Üniversitesi Bor Sempozyumu, Balıkesir.
- Kocakerim, M.M., Çolak, S., Davies, T. and Alkan, M., 1993, Dissolution kinetics of ulexite in CO₂- saturated water. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 32 (4), 393-396.
- Kocakerim, M.M. and Alkan, M., 1988, Dissolution kinetics of colemanite in SO₂-saturated water. *Hydrometallurgy*, 19, 385-392.
- Kocakuşak, S., Tolun, R., Ekinci, E., Çolak, O.N., Köroğlu, H.J., 1994, Mikrodalga Enerjisi İle Bor Oksit Üretimi, Türk Patent No: 26277.
- Kocakuşak, S., Tolun, R., Ekinci, E., Akçay, K., Çolak, O. N., Köroğlu, H. J., 1994, Nemli Borik Asitin Mikrodalga Enerjisi İle Kurutulması, Türk Patenti No:26667
- Kocakuşak, S., Köroğlu, H. J., Tolun, R., Ekinci, E., Akçay, K., 1994, Mikrodalga Enerjisi Kullanımı İle Sodyum Perborat Monohidrat Üretimi, Türk Patenti No:27023.
- Kocakuşak, S., Bük, A., Köroğlu, H.J., Altuntaş, S.A., Tolun, R., 1995, Sinterleşmiş Bor Oksit Tablet Üretimi, Türk Patenti No:27472.
- Kocakuşak, S., Köroğlu, N.J., Akçay, K., Ayok, T., Tolun, R., Koral, M., İşbilir, F., 1996, Akışkan Yatakta Kristal Susuz Boraks Üretimi, Türk Patenti No:28658
- Korucu, H., 2010, Kükürt Dioksit ile Doyurulmuş Sularda Kolemanitin Çözünürlüğünün Optimizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Müh. Anabilim Dalı, Erzurum.
- Küçük, Ö., Kocakerim, M.M., Yartaşı, A. and Çopur, M., 2002, Dissolution of Kestelek's Colemanite containing clay minerals in water saturated with sulphur dioxide, *Ind. Eng. Chem. Res.* 41, 2583-2857.
- Küçük, Ö., 2003. Uleksitten Monosodyum Pentaborat Üretimi. Doktora tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, ERZURUM.
- Künkül, A., Yapıcı, S., Kocakerim, M.M. and Çopur, M., 1997, Dissolution kinetics of ulexite in ammonia solutions saturated with CO₂. *Hydrometallurgy*, 44, 135-140.
- Lazic, Z.R., 2004, Design of Experiments in Chemical Engineering A Practical Guide, WILEY-VCH, 157-165.
- Linke, W. F. and Seidell, A., 1965. Solubilities of Inorganic and Metal Organic Compounds, Fourth Edition, American Chemical Society, Washington, D.C.
- Mardanenko, V.K., Karazhanov, N.A. and Kalacheva, V.G., 1974, Kinetics of dissolution of borates in sodium hydroxide solutions. *Zh. Prikl. Khim.*, 47 (2), 439-441.
- Meixner, H., 1952, "New Turkish Borate Deposits", Hachschule Leoben, 98, pp 86-92.
- Meixner, H., 1955, "Mineralogical Observation of Colemanite, Inyoite, Meyerhofferite, Tertschite and Uleksite from Turkish Borate Deposits", *Petros*, 3, pp 445-55.

- Mongomery, D. C., 2001, Design and Analysis of Experiments” 5th Ed. John Wiley & Sons, Inc. Arizona.
- Okorafor, O. C., 1999, Solubility and Density Isotherms for the Sodium Sulfate Water-Methanol System, J. Chem. Eng. Data 1999, 44, 488-490.
- Phadke M.S., Quality Engineering Using Robust Design, Prentice Hall, New Jersey, 1989, pp. 61–292.
- Sanıgök, Ü., 1987, Anorganik Endüstriyel Kimya, İstanbul Üniversitesi Yayını, İstanbul, 3451, s 471-484, s505-548.
- Sertkaya G. 2007 Kolemanit Atıktan Biyoliç Yöntemi İle Borik Asit Eldesi. Çukurova Üniverstesi Fen Bilimleri Enstitüsü Biyoteknoloji Anabilimdalı Yüksek Lisans Tezi , Adana.
- Smith, R.A. and McBroom, R.B., 1992. Boron Oxides, Boric Acid and Borates in Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Fourth Edition, Volume 4, John Wiley & Sons, Inc., New York.
- Spiryagina, A.I., 1955, Determination of the Solubility of Borates in Water, Inst. Galurgii, 27 pp 77-83.
- Strezhneva, I.I. and Thackev, K.V., 1982, Kinetics of the Reaction of Cleratin Borates with a 10% Solution of Sodium Carbonate, Tr. Ural.s. sk. n.1, In-ta, (51), pp 17-21.
- Strezhneva, I.I., Tkachev, K.V., 1977, Kinetics of the Reaction of Some Borates with Soda in a Solution, Tr. Ural’sk. N.-İ. Khim. In-ta, 40 pp52-9.
- Şahin, S., 1996, Matematical Model of Boron Adsorption by Ion-Exchange, Models in Chemistry, 133(1-2) 143-150.
- Şırvancı, M., 1997, Kalite için Deney Tasarımı. Literatür Yayınları, 13-18, İstanbul.
- Tolun, R., Emir B. D., Kalafatoğlu, E., Kocakuşak, E. & Yalaz, N. 1981. Tinkal Konsantresinden Elektroliz Yöntemiyle Sodyum Hidroksit ve Borik Asit Üretimi. Tübitak Raporu.
- Tolun, R., Emir, B.D., Kalafatoğlu, E., Kocakuşak, S., Örs, N., 1981, Sodyum Borat Çözeltilerinin Elektrolizi İle Borik Asit ve Sodyum Hidroksit Üretimi, Türk Patenti No:20785.
- Tolun, R., Kocakuşak, S., Ayok, T., Köroğlu, H.J., Akçay, K.A., 1993, Boraks Pentahidrat İnce Toz ve Kristallerinin Kompaktlanarak Granülasyonu, Türk Patenti No:25850
- Tolun, R., Emir, B. D., Kalafatoğlu, E., Kocakuşak, S. and Örs, N., 1984, Production of Sodium Hydroxide and Boric Acid by Electrolysis of Sodium Borate Solutions, US Patent No: 4,444,6333
- Tunç, M., 1994, Uleksitin sülfürik asit çözeltileri ile çözünürleştirilmesinin kinetiği ve mekanizması. Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Eğitim Kimya Anabilim Dalı, Erzurum, s 1-6.
- Wiseman, J., 1950, Process for the Manufacture of Boric Acid, U.S. Patent Office, Patent No:2,531,182. Yapıcı, S., Kocakerim, M.M. and Künkül, A., 1994, Optimization of production of H₃BO₃ from ulexite. Tr. J. of Engineering and Environmental Sciences, 18, 91-94.
- Yılmaz, M.T., 2004, Bor endüstrisi atıksularının fizikokimyasal yöntemlerle arıtılması, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Doktora Tezi, Erzurum.

- Yılmaz A.E., 2009, Endüstriyel atıksulardan elektrokagülasyon yöntemiyle bor giderimi”, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Doktora Tezi
- Zdanovskii, A.B. and Imamutdinova, V.M., 1963, Rate of solution of natural borates in HCl solutions, Zh. Prikl. Khim., 36 (8), 1675-1678.
- Zdanovskii, A.B., Strezhneva, I.I. and Tkachev, K.V., 1973, Kinetics of decomposition of certain borates by sodium carbonate solutions at 90 0C, Zh. Prikl. Khim., 46,(10), 2303-2305.
- Zdanovskii, A.B., and Imamutdinova, V.M., 1966, Effect of Temperature of the Rate of Dissolution of Borates, Zh.Fiz.Khim. 40(1), pp 12-15.
- Zdanovskii, A.S. and Biktagirova, L.G., 1967, “Mechanism of Decomposition of Calcium Borates in H₃PO₄ solutions”, Zh.Prikladnoi Khimii, 40(12), 2659-2663.

ÖZGEÇMİŞ

İbrahim Hakkı Karakaş, 1981 yılında Erzurum'un Horasan ilçesinde doğdu. İlk ve orta dereceli eğitimlerini Horasan'da tamamladı. 2000 yılında Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği bölümüne başladı. 2005 yılında buradan mezun oldu ve aynı yıl Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda yüksek lisans eğitimine başladı. 2008 yılında yüksek lisans derecesi aldı. 2008 yılında aynı anabilim dalında doktora eğitimine başladı. 2009 yılında Bayburt Üniversitesi Bayburt Meslek Yüksek Okulu Kimya ve Kimyasal İşleme Teknolojileri bölümünde Öğretim Görevlisi olarak görev yapmaya başladı ve buradaki görevi halen devam etmektedir.