

**ATIK ÜLEKSİT İLE SO₂ TUTULMASININ
OPTİMİZASYON VE KİNETİĞİNİN
İNCELENMESİ**

Özlem KARAGÖZ

**Yüksek Lisans Tezi
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Prof. Dr. Mehmet ÇOPUR
2012
Her Hakkı Saklıdır**

**ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**ATIK ÜLEKSİT İLE SO₂ TUTULMASININ OPTİMİZASYON VE
KİNETİĞİNİN İNCELENMESİ**

Özlem KARAGÖZ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**ERZURUM
2012**

Her hakkı saklıdır



T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



TEZ ONAY FORMU

ATIK ÜLEKSİT İLE SO₂ TUTULMASININ OPTİMİZASYON VE KİNETİĞİNİN
İNCELENMESİ

Prof. Dr. Mehmet ÇOPUR danışmanlığında, Özlem KARAGÖZ tarafından hazırlanan bu çalışma ~~1.4.../...0.8.2012~~ tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans Tezi olarak ~~oybirliği/oy çokluğu~~ (.../...) ile kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Mehmet ÇOPUR

İmza

Üye : Prof. Dr. M. Muhtar KOCAKERİM

İmza

Üye : Prof. Dr. Recep BONCUKÇUOĞLU

İmza

Yukarıdaki sonucu onaylıyorum

Prof. Dr. İhsan EFEOĞLU
Enstitü Müdürü

Bu çalışma Tübitak projeleri kapsamında desteklenmiştir.
Proje No:108Y170

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaklardan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak olarak kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

ATIK ÜLEKSİT İLE SO₂ TUTULMASININ OPTİMİZASYON VE KİNETİĞİNİN İNCELENMESİ

Özlem KARAGÖZ

Atatürk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Mehmet ÇOPUR

Bu çalışmada fosil yakıtların yanması sonucu oluşan SO₂ nin atık üleksit ile tutulmasının optimizasyonu ve kinetiği incelenmiştir. SO₂ nin bor minerallerinde ki kalsiyumla CaSO₃ olarak katı bakiyede tutulabileceği anlaşılmıştır. Optimizasyon çalışmalarında değerlendirilemeyen -3mm elek altı üleksit cevheri (%25 B₂O₃ tenörlü) ile SO₂ nin tutulmasının optimum şartlarının belirlenebilmesi için Taguchi metodu kullanılmıştır. Seçilen parametreler ve aralıkları sıcaklık 20-60⁰C, katı-sıvı oranı 0.4-0.6 g/mL, tane boyutu 600-125 µm, zaman 10-15dk, pH 5.5-7.5, karıştırma hızı 400-800 dev/dk olarak belirlenmiştir. SO₂ tutulmasını etkileyen en önemli parametrelerin sıcaklık ve pH olduğu görülmüştür. Elde edilen sonuçlara göre optimum şartlar 333 K, -250 µm, 400 dev/dak, 0.45 g/mL, 6 pH ve 15 dakikadır. Bu şartlarda çözünen B₂O₃ %86, tutulan SO₂ 75.20 L/kg atık üleksittir. Kinetik çalışmalarda SO₂ gazı ile elde edilen veriler reaksiyon hızının yalancı homojen birinci mertebe hız kinetiğine uyduğunu göstermiştir.

$$-\ln(1-X_{B_2O_3}) = 15.416(GD)^{0.8} (KS)^{-0.81} (TB)^{-1.11} e^{-\frac{9757}{8.314T}} t$$

$$-\ln(1-X_{Na_2O}) = 0.268GD^{0.64} KS^{-1} TB^{-0.14} e^{-\frac{11057}{8.314T}} t^{0.93}$$

Diğer taraftan deneysel değerlerle bu modellerin uygunluğu test edilmiştir. Bu amaçla B₂O₃ ve Na₂O için modelden hesaplanan değerler aynı şartlarda deneysel olarak bulunan değerlere karşı grafik edilmiş ve belirleme katsayısı sırasıyla 0,987 ve 0,99 olan bu modellerin oldukça güvenilir olduğu görülmüştür.

2012, 91 sayfa

Anahtar Kelimeler: SO₂, Üleksit, Optimizasyon, Kinetik, Taguchi metodu

ABSTRACT

Master Thesis

DISSOLUTION OF OPTIMIZATION AND KINETICS OF SULPHUR DIOXIDE CAPTURE BY WASTE ULEXİTE

Özlem KARAGÖZ

Ataturk University
Gaduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemical Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Mehmet ÇOPUR

In this study, optimization and kinetics dissolution of waste uleksite in waters saturated with SO₂, resulting from the combustion of fossil fuels, have been investigated. It has been found that SO₂ will be able to be held with calcium in ore as CaSO₃. In optimization studies, optimum conditions of dissolution of B₂O₃ in waste ulexite have been determined by Taguchi Method. optimization of dissolution of concentrated colemanite in waters saturated with sulphur dioxide is investigated by using Taguchi method. In this study the chosen parameters, and ranges are; temperature (293-333 K), solid to liquid ratio (0.4-0.6 g/mL), stirring speed (400-800 rpm), particle size(600-125µm), time (10-15 min) and pH5.5-7.5. It has been found that the most effected parameters on dissolution of ulexite are temperature and pH. In the studies with SO₂ under atmospheric pressure, optimum conditions have been found as 333 K, 250 µm, 400 rpm, 0.45 g/mL, 6 pH and 15 minutes. 86% of B₂O₃ has been dissolved and 75.20 L SO₂/kg waste ulexite has been held under these conditions. In kinetical studies, data obtained for SO₂ has showed that reaction rates fitted to pseudo-first order kinetics. Mathematical model found in the studies carried out with sulfur diokxide gas under atmospherical pressure is follows, respectively.

$$-\ln(1-X_{B_2O_3}) = 15.416(GD)^{0.8}(KS)^{-0.81}(TB)^{-1.11}e^{-\frac{9757}{8.314T}}t$$

$$-\ln(1-X_{Na_2O}) = 0.268GD^{0.64}KS^{-1}TB^{-0.14}e^{-\frac{11057}{8.314T}}t^{0.93}$$

On the other hand suitability of these models of experimental data were tested by graphical and statistical methods. For this purpose, B₂O₃ and Na₂O values calculated from the models were graph against the experimental data and the coefficient of determination were found 0.987 and 0.99. And it was found that the following models for two different concentration levels were best fitted to the experimental data.

2012, 91 pages

Keywords: , SO₂, Optimization, Kinetic, Taguchi method

TEŞEKKÜR

Bu çalışmayı titizlikle yöneten, çalışma süresince teşvik, hoşgörü ve fedakârlığı hiçbir zaman esirgemeyen, bilgi ve tecrübelerinden istifade ettiğim saygıdeğer hocam Sayın Prof. Dr. Mehmet ÇOPUR'a ve bu çalışma esnasında değerli fikirleriyle her zaman destek gördüğüm Sayın Prof. Dr. M. Muhtar KOCAKERİM'e ve desteklerinden dolayı Sayın Öğr. Gör. İbrahim Hakkı KARAKAŞ'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

TÜBİTAK, 108Y170 nolu proje ile çalışmayı desteklemiştir. Desteklerinden dolayı TÜBİTAK'A teşekkür ederim.

Tez çalışmalarım süresince yardımlarını esirgemeyen Kimya Mühendisliği Bölümünün öğretim üyeleri ve araştırma görevlilerine ayrıca teşekkür ederim.

Öğrenim hayatım boyunca maddi ve manevi yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyen, her zaman yanımda olarak beni bugünlere getiren çok kıymetli AİLEME, değerli arkadaşım Elif ÇELİK'e ve gösterdiği sonsuz özveriden dolayı eşim Muhammet KARAGÖZ'e her şey için, teşekkürü bir borç bilirim.

Özlem KARAGÖZ

Ağustos, 2012

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER DİZİNİ.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	ix
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	3
2.1. Bor'un Tanımı ve Tarihçesi.....	3
2.2. Bor Kimyası ve Bor Mineral Yapısı.....	6
2.3. Ticari Önemi Olan Bor Mineralleri.....	8
2.3.1. Boraks (Tinkal) $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	9
2.3.2. Kernit (Razorit) $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	10
2.3.3. Kolemanit $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	11
2.3.4. Probertit $\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	12
2.3.5. Pandemit $\text{Ca}_4\text{B}_{10}\text{O}_{19} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	12
2.3.6. Hidroborasit $\text{CaMgB}_6\text{O}_{11} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	13
2.3.7. Uleksit $\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	14
2.4. Bor Yatakları, Rezervler ve Tesisler.....	15
2.4.1. Türkiye'de ki bor yatakları, rezervler ve tesisler.....	15
2.4.2. Dünyada ki bor yatakları, Rezervler ve Tesisler.....	16
2.5. Bor Ürünleri ve Bor Kullanım Alanları.....	19
2.6. Hava Kirliliği.....	21
2.6.1. Hava kirliliği yönünden kükürtlü kirletici gazlar.....	21
2.7. Sera Etkisi.....	23
2.8. Küresel ısınma.....	26
2.9. Asit Yağmurları.....	28
2.9.1. Asit yağmurlarının çevre ve insan sağlığı üzerindeki etkileri.....	29
2.10. Bor Cevherlerinin Çözündürülmesi ile İlgili Çalışmalar.....	30

2.11. Baca Gazlarındaki SO ₂ 'nin Giderilmesi ile İlgili Çalışmalar	35
3. MATERYAL ve METOD.....	42
3.1. Deney Tasarımı ve Taguchi metodu	42
3.2. Heterojen Reaksiyon Kinetiği	51
3.2.1. İlerleyen dönüşüm modeli	52
3.2.2. Sabit boyutlu taneciklerde reaksiyon vermemiş nüve modeli.....	53
3.2.2.a. Akışkan filminden difüzyon kontrollü sistemler	55
3.2.2.b. Üründen difüzyon kontrollü sistemler.....	55
3.2.2.c. Kimyasal reaksiyon kontrollü sistemler	56
3.3. Materyallerin Temini ve Hazırlanması.....	56
3.4. Çalışmalarda Kullanılan Gazın Özellikleri	58
3.5. Çözündürme İşlemlerinin Yapıldığı Düzenek.....	59
3.6. Yapılan Analizler ve Hesaplama Yöntemleri.....	60
3.6.1. Kimyasal ve fiziksel analizler	60
3.6.2. Optimizasyon denemelerinin tasarlanması ve analizi	61
3.6.3. Kinetik analiz	62
3.6.4. Tutulan SO ₂ miktarının hesaplanması.....	63
4.ARAŞTIRMA BULGULARI.....	64
4.1. Optimizasyon Denemelerinden Elde Edilen Bulgular	64
4.1.1. İstatistik analiz.....	66
4.2. Atmosferik Basınçta Kükürt Dioksit ile Atık Uleksitin Çözündürülmesinin Kinetiği	69
4.2.1. Parametrelerin etkileri	70
5. TARTIŞMA ve SONUÇ.....	78
5.1. Reaksiyonlar	78
5.2. Optimizasyon Çalışmaları	80
5.3. Kinetik Çalışmalar.....	82
5.4. Sonuç ve Öneriler	85
KAYNAKLAR	86
EKLER	90
EK 1.....	90
ÖZGEÇMİŞ	92

SİMGELER DİZİNİ

μg	Mikrogram
μm	Mikrometre
$^{\circ}\text{C}$	Santigrat derece
$\Omega(\text{db})$	Çözünme yüzdesinin omega dönüşümü karşılığı
cm	Santimetre
ei	DeneySEL hata
g	gram
kg	Kilogram
M	Molar
m	Metre
mg	Miligram
ml	Mililitre
mm	Milimetre
N	Normalite
ni	i. deney için tekrar sayısı
p	DeneySEL olarak elde edilen yüzde değer
ppm	Milyonda bir birim
Se	Tahmini hata için güven aralığı
SD	Serbeslik Derecesi
SN	Performans istatistiği
SSi	Kareler toplamı
X	B ₂ O ₃ 'ün çözünme kesri
Xİ	i. deneyde kullanılan parametre seviyelerinin toplam etkinlik boyutu
y	Performans değeri
Yi	i. deneyin tahmin edilen performans değeri
Ym	Marjinal ortalama

KISALTMALAR

M.T.A.	Maden Teknik Arama
Ltd.	Limited Şirketi
A.B.D.	Amerika Birleşik Devletleri
A.Ş	Anonim Şirketi

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Borun kristal yapısı.....	7
Şekil 2.2. Boraks (Tinkal) $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	10
Şekil 2.3. Kernit (Razorit) $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	11
Sekil 2.4. Kolemanit $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	12
Şekil 2.5. Pandemit $\text{Ca}_4\text{B}_{10}\text{O}_{19} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	13
Şekil 2.6. Hidroborasit $\text{CaMgB}_6\text{O}_{11} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	14
Şekil 2.7. Uleksit $\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	15
Şekil 2.8. Batı Anadolu borat yataklarının dağılımı	16
Şekil 2.9. Dünya borat yataklarının dağılımı	17
Şekil 2.10. Atmosferde ki sıcaklık ve CO_2 değişimi	27
Şekil 2.11. Avrupa ve Doğu Akdeniz Bölgesinde SO_{4-2} Konsantrasyonları	30
Şekil 3.1. Reaksiyona giren katı taneciklerin davranışı.....	51
Şekil 3.2. Reaksiyona giren katı taneciklerin başka bir davranışı	52
Şekil 3.3. İlerleyen dönüşüm modeline göre, reaksiyonun katı taneciğın başından sonuna kadar sürekli olarak ilerlemesi	53
Şekil 3.4. Reaksiyona girmemiş nüve modelinde konsantrasyonu profili.....	54
Şekil 3.5. Çalışmalarda kullanılan atık uleksit cevherinin XR difraktogramı	58
Şekil 3.6. Çözme işleminde kullanılan deney düzeneği	59
Şekil 4.1. Atmosferik basınçta SO_2 ile yapılan çalışmalarda B_2O_3 çözünmesi kriteri üzerinde parametrelerin etkileri	68
Şekil 4.2. Atmosferik basınçta SO_2 ile yapılan çalışmalarda Na_2O için performans kriteri üzerine parametrelerin etkileri.....	69
Şekil 4.3. Atmosferik basınçta SO_2 ile atık uleksitteki B_2O_3 ün çözünmesinde tane boyutunun etkisi	71
Şekil 4.4. Atmosferik basınçta SO_2 ile atık uleksitteki Na_2O in çözünmesinde tane boyutunun etkisi	71
Şekil 4.5. Atmosferik basınçta SO_2 ile atık uleksitteki B_2O_3 ün çözünmesinde sıcaklığın etkisi.....	72

Şekil 4.6. Atmosferik basınçta SO ₂ ile atık uleksitteki Na ₂ O in çözünmesinde sıcaklığın etkisi.....	73
Şekil 4.7. Atmosferik basınçta SO ₂ ile atık uleksitteki B ₂ O ₃ ün çözünmesinde SO ₂ akış hızının etkisi	74
Şekil 4.8. Atmosferik basınçta SO ₂ ile atık uleksitteki Na ₂ O in çözünmesinde SO ₂ hızının etkisi	74
Şekil 4.9. Atmosferik basınçta SO ₂ ile atık uleksitteki B ₂ O ₃ ün çözünmesinde katı/sıvı oranının etkisi	75
Şekil 4.10. Atmosferik basınçta SO ₂ ile atık uleksitteki Na ₂ O in çözünmesinde katı/sıvı oranının etkisi	76
Şekil 4.11. Atmosferik basınçta SO ₂ ile Atık uleksitteki B ₂ O ₃ ün çözünmesinde karıştırma hızının etkisi.....	77
Şekil 4.12. Atmosferik basınçta SO ₂ ile atık uleksitteki Na ₂ O in çözünmesinde karıştırma hızının etkisi.....	77
Şekil 5.1. pH değerlerine göre çeşitli borat türlerinin stokiometrik oranları	79
Şekil 5.2. Atmosferik basınçta SO ₂ ile çalışmalarda elde edilen katının XR difraktogramı	81
Şekil 5.3. Atmosferik basınçta SO ₂ ile çalışmalarda elde edilen katının SEM mikrofotografı.....	82
Şekil 4.4. Atmosferik basınçta SO ₂ ile B ₂ O ₃ ün çözünme kinetiği için modelin uygunluğu	84
Şekil 4.5. Atmosferik basınçta SO ₂ ile Na ₂ O in çözünme kinetiği için modelin uygunluğu	84

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Kristal suyu içeren boratlar.....	8
Çizelge 2.2. Ticari önemi olan bor mineralleri	9
Çizelge 2.3. Dünya Bor Rezervleri(X103 Ton B ₂ O ₃) ve Rezerv Ömrü	17
Çizelge 2.4. Eti Holding A.Ş.'nin Bor Rezervleri	18
Çizelge 2.5. SO ₂ 'in sağlık üzerindeki etkileri.....	23
Çizelge 3.1. Çalışmalarda kullanılan atık uleksit cevheri fraksiyonları ve kimyasal analizleri.....	57
Çizelge 4.1. Atmosferik basınçta SO ₂ ile optimizasyonda kullanılan parametreler ve seviyeleri	64
Çizelge 4.2. Atmosferik basınçta SO ₂ ile yapılan denemelerde kullanılan L ₂₅ (5 ⁶) ortogonal deneysel plan ve deney sonuçları	65
Çizelge 4.3. Atmosferik basınçta SO ₂ ile yapılan optimizasyon denemelerinde B ₂ O ₃ için ANOVA tablosu	67
Çizelge 4.4. Atmosferik basınçta SO ₂ ile yapılan optimizasyon denemelerinde Na ₂ O için ANOVA tablosu.....	68
Çizelge 4.5. Atmosferik basınçta SO ₂ nin atık uleksit cevheri ile tutulmasının kinetiği için kullanılan parametreler ve değerleri	70
Çizelge 5.1. Atmosferik basınçta SO ₂ ile optimum şartlarda gözlenen ve hesaplanan değerlerin karşılaştırılması.....	80

1. GİRİŞ

Türkiye dünyanın en büyük bor rezervlerine sahip ülkesidir. Türkiye’de bulunan ticari bor rezervleri kolemanit, tinkal ve uleksittir. Uleksit konsantrasyon tesislerinde üretilen, konsantre cevherin 3 mm elek üstü fraksiyonu ihraç edilmekte, fakat yaklaşık %25 B₂O₃ tenörlü 3mm elek altı fraksiyon satılamamakta ve açık arazide biriktirilmektedir. 2007 yılı sonu itibariyle 213000 ton cevher bu şekilde atık durumda stokta beklemekte ve her yıl 5000 ton cevher eklenmektedir. Uleksit suda azımsanmayacak kadar çözünen bir cevherdir. Bu nedenle yağmur ve kar sularıyla önemli miktarlarda çözünebilir ve bulunduğu bölgede toprak ve su kirlenmesine neden olabilir. Bu bakımdan söz konusu cevherin bir an önce bertaraf edilmesi veya değerlendirilmesi gerekmektedir. Bu uleksit bu çalışmada atık uleksit olarak adlandırılmıştır.

Enerji bütün ülkelerin en önemli ihtiyaçlarının başında gelmektedir. Dünya ülkeleri bu ihtiyaçlarını karşılarken kullandıkları en önemli kaynak kömür, petrol ve doğal gaz gibi fosil yakıtlardır. Elektrik üretimi, motorlu araçlar ve ısıtma gibi alanlar başta olmak üzere çeşitli alanlarda kullanılan bu yakıtların tüketimi insan nüfusu arttıkça giderek artmaktadır. Bu yakıtlar esas itibariyle karbon ve hidrojen tali olarak da kükürt içerirler. Dolayısıyla yakıldıkları zaman CO₂, H₂O ve SO₂ oluştururlar. Ayrıca yüksek sıcaklıkta hava azotu da oksitlenerek yine zararlı bir bileşen olan azot oksitlerini oluşturur.

Kükürt dioksit (SO₂), en çok bilinen birincil hava kirleticilerindendir ve kömür, fuel-oil gibi kükürt içeren fosil yakıtların yanması sırasında, metal eritme işlemleri ve diğer endüstriyel prosesler sonucu oluşur. Atmosferde ki SO₂ oranının 24 saatlik ortalamasının 300 µg/m³ (0.1 ppm)’in üzerinde çıkmasının tıp dünyasında sağlık açısından zararlı olduğu kabul edilmiştir. Bu oranın 900-1000 µg/m³’ün üzerine çıktığı durumlarda insan hayatının riske girdiği görülmüştür. Baca gazlarındaki kükürt ün tutulması için yapılacak yatırımlar ise santralin yatırım maliyetinin yeni yapılacak santrallerde %15 oranında, eski santrallerde ise %30 oranında artmasına neden olmaktadır.

Dünyanın en büyük bor mineralleri rezervine sahip olan Türkiye; bor cevherlerinin çevre kirliliği yaratmayacak şekilde değerlendirilmesiyle ilgili çalışmalarını desteklemek, insan sağlığını korumaya yönelik araştırma ve uygulamalara önderlik etmek sorumluluğuna sahiptir (Sertkaya 2007). Bu amaç doğrultusunda bu çalışmada değerlendirilemeyen -3 mm elek altı uleksit cevheri (%25 B₂O₃ tenörlü) ile SO₂ nin tutulmasının optimum şartları belirlenerek reaksiyonun kinetiği incelenmiştir.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Bor'un Tanımı ve Tarihçesi

Bor, kelime kökeni olarak Arapça buraq/baurach ve Farsça'da burah kelimelerinden gelen bir elementtir (Korucu 2010). Yerkabuğunun yüzbinde birini oluşturan bor elementi doğada serbest halde bulunmaz. Alkali boratlar ya da borik asit şeklinde yatak oluşturur (İpekoğlu ve Polat 1987). Sentetik olarak elde edilen bor iki farklı şekilde olabilir. Kristal halde olan parlak siyah renkli ve sert, amorf halde olan yeşilimsi sarı renkli, tatsız ve kokusuz bir tozdur (Bor Mineralleri 10 MTA yayınlarından No:187 1982). Borun elektrik iletkenliği oda sıcaklığında çok düşük olmasına rağmen ısıtıldıkça süratle artar. Bu metallere özgü bir özellik değildir. Diğer metalik özelliklerinin de çok az olması dolayısıyla bor bir ametaldir (Uçar 1989). Ergimiş iken soğutulduğunda çok sert ve kırılğan bir madde halini alır. Havada ısıtıldığında yeşil bir alevle yanar. Araştırmacılar borun bu özelliğinden onu tayin etmede yararlanmışlardır (İpekoğlu ve Polat 1987).

İnsanlar farklı kullanım alanları ve yararları bulunan bor elementi ile bu yüzyılın başlarında tanışıyor olmalarına rağmen bileşiklerinden yüzyıllardır faydalanmaktadırlar. Borun en çok kullanılan türü olan boraks dekahidrat (sodyum tetraborat dekahidrat; $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) binlerce yıldan beri kullanılmaktadır.

Tarihte ilk olarak 4000 yıl önce Babiller, Uzakdoğu'dan bor ithal etmiş ve bunu altın işletmeciliğinde kullanmışlardır. Mısırlıların da boru, mumyalamada, tıpta ve metalurji uygulamalarında kullandıkları bilinmektedir (Özsoy 1991). İlk bor kaynağı Tibet göllerinden elde edilmiştir. Eski Yunanlılar ve Romalılar boru, temizlik maddesi olarak kullanmıştır. İlaç olarak ise bor ilk olarak Arap doktorlar tarafından M.S. 875 yılında kullanılmıştır (Ediz ve Özdağ 2001).

Eski Mısırlıların ölülerini mumyalamakta boraks kullandıkları iddia edilmektedir. Çin’de milattan 300 yıl kadar önce glazürlerin yapımında boraks kullanılmıştır. Persler ve Araplar da boraksı 2000 yıl önce kullanmışlardır. Boraksın esası Arapça’da beyaz anlamına gelen kelimeye dayanmaktadır (Demir 2005).

Mikrop öldürme özelliğinden dolayı Mısırlılar tarafından tedavi amacıyla kullanılan ve ölüleri mumyalamada kullanılan bor altın ve gümüş kuyumcuları tarafından akışkanlığı artırmakta, seramikçiler tarafından ise sırlama işinde kullanılmıştır. Eski Yunanlılar tarafından ise temizlik maddesi olarak kullanıldığı tahmin edilmektedir. Ancak bor mineralinin kullanım alanlarına dair ilk yazılı metine 762 senesinde Arap yerleşimleri çevresinde rastlanmaktadır. Bu tarihten kısa bir süre sonra kimyaya ilişkin Arapça dilinde yazılan kaynakların çevrilmesi sonucu Çin’e, sonrasında da 12. ve 13. yüzyılda Avrupa’ya taşınmıştır. 15. yüzyıla gelindiğinde, boraks ticareti Venediklilerin eline geçmiş ve 200 yıl kadar onlar tarafından devam ettirilmiştir. 17. yüzyılda Hollandalılar ticareti üstlenmiş, işlenmesi konusunda da oldukça fazla bir bilgi birikimine sahip olmuşlardır. 1900’lü yıllara gelindiğinde İtalya’da keşfedilen doğal borik asit, Avrupa pazarının ihtiyacını büyük oranda karşılamıştır. Bu tarihlerden sonra dünyanın çeşitli yerlerinde borat yatakları keşfedilmiştir. Elementel bor 1808 yılında Fransız Kimyacı Gay-Lussac ile Baron Louis Thenard ve bağımsız olarak İngiliz kimyacı Sir Humpry Davy tarafından bulunmuştur. Modern bor endüstrisi ise 13. yüzyılda Marco Polo tarafından Tibet’ten Avrupa’ya getirilmesiyle başlamıştır. 1771 yılında, İtalya’nın Tuscani bölgesindeki sıcak su kaynaklarında Sassolit bulunduğu anlaşılmış, 1852’de Şili’de endüstriyel anlamda ilk boraks madenciliği başlamıştır.

İlk Tinkal oluşumu 1872’de Nevada’da bulunmuştur. 1887’de Calica dağında Kolemanit bulunmuş ve 1925’te Kaliforniya’nın Kern ilinde A.B.D. deki en büyük boraks oluşumu olan Kramer (Boron) yatağı bulunmuştur. Nevada, California, Caliko Moutain ve Kramer yöresindeki yatakların bulunarak işletilmeye alınmasıyla ABD dünya bor gereksinimini karşılayan birinci ülke haline gelmiştir (Şahan 2010).

Türkiye’de ilk işletmenin 1861 yılında çıkartılan Maadin Nizannamesi uyarınca 1865 yılında bir Fransız şirketine işletme imtiyazı verilmesiyle başladığı bilinmektedir. 1950 yılında Bigadiç ve 1952 yılında Mustafa Kemal Paşa yöresindeki kolemanit yatakları bulunmuştur. 1956 yılında Kütahya Emet Kolemanit, 1961 yılında Eskişehir Kırka Boraks yataklarının bulunması ve işletilmeye başlatılmasıyla Türkiye, dünya bor üretimi içinde %3 olan payını 1962’de %15, 1977’de %39 düzeyine yükseltmiştir (Sertkaya 2007).

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 M.T.A. 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. 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 60 000 ton/yıl kapasiteli borik asit ve 20 000 ton/yıl kapasiteli boraks fabrikaları, 1975’de ise 20 000 ton/yıl kapasiteli sodyum perborat fabrikası işletmeye alınmış ve daha sonra kapasite büyütülerek üretimleri artırılmıştır. Halen Kırka’da borik asit ve boraks penta hidrat ve dekahidrat üretimi için yeni tesisler kurulma aşamasındadır. Bu tesisler faaliyete geçtiği zaman, yılda 405 000 ton tinkal kosantresi işleyerek 160 000 ton boraks pentahidrat, 60 000 ton susuz boraks ve 17 000 ton boraks dekahidrat üretecektir. Dünyada bilinen bor kaynaklarının büyük bir çoğunluğunu tinkal cevherleri oluşturmaktadır. Büyük rezervler halinde bulunan diğer bor cevherleri ise kolemanit ve uleksittir.

A.B.D ve Türkiye bugün bu yataklardan elde ettikleri ürünlerle, toplam dünya üretiminin %90’ını karşılamakta ve dünya pazarında rekabet etmektedirler (Uçar 1889).

2.2. Bor Kimyası ve Bor Mineral Yapısı

Bor, periyodik tabloda B simgesiyle gösterilen, atom numarası 5, atom ağırlığı 10,81, yoğunluğu $2,84 \text{ g.cm}^{-3}$, ergime noktası 2300°C ve kaynama noktası 2550°C olan, metalle, ametal arası yarı iletken özelliklere sahip bir elementtir. Genellikle doğada tek başına değil, başka elementlerle bileşikler halinde bulunur. Periyodik cetvelin 3A grubunun ilk ve en hafif üyesidir. Temel hal elektron konfigürasyonu $1s^2 2s^2 2p^1$ 'dir. İlk üç iyonlaşma enerjisi $800,6$, $2427,1$ ve $3659,7 \text{ kJmol}^{-1}$ 'dur ve grup III A'nın diğer elementlerinin iyonlaşma enerjilerinden büyüktürler (Greenwood 1975; Gmelin 1981).

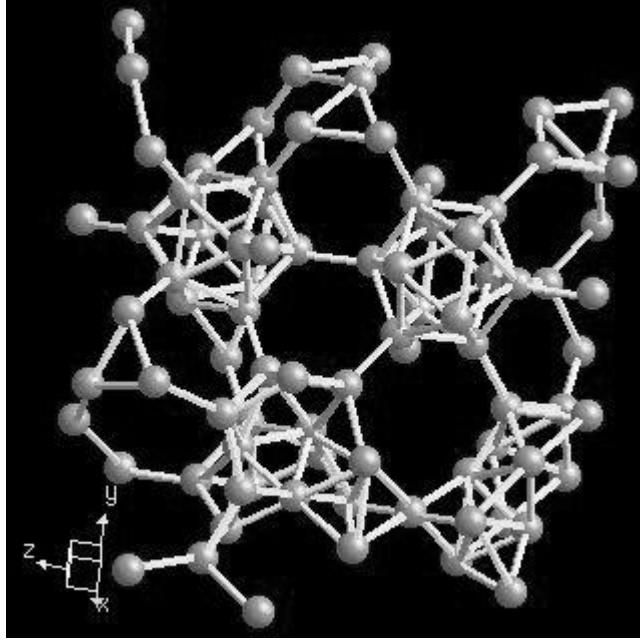
Yoğunluğu kristal ise $2,33 \text{ g.cm}^{-3}$, amorf ise $2,34 \text{ g.cm}^{-3}$, sertliği 9,3 mohs.'tur. Yerkabuğunun %0,001 ile %0,0003'ünü oluşturmakla beraber, doğada pek çok kayacın yapısında bulunur. Bu oran karalarda 1 ppm yakınlarında ise de, denizlerde biraz daha fazladır. Az tuzlu kuzey denizlerinde bu oran 3 ppm iken, güney denizlerinden Akdeniz'de, okyanus sahillerinde 5-6 ppm'e dek çıkabilmektedir. Doğada serbest olarak bulunmayıp genellikle alkali ve toprak alkali boratlar veya borik asit olarak bulunmaktadır. Tabiatta yaklaşık 230 çeşit bor minerali vardır. Oksijenle bağ yapmaya yatkın olması sebebiyle pek çok değişik bor-oksijen bileşimi bulunmaktadır. Bor-oksijen bileşimlerinin genel adı borattır (Korucu 2010).

Bor madenlerinin değeri genellikle içindeki B_2O_3 (bor oksit) ile ölçülmekte, yüksek oranda B_2O_3 bileşiğine sahip olanlar daha değerli kabul edilmektedir. Bor madenleri, topraktan çıkarıldıktan (tüvenan cevher) sonra kırma, eleme, yıkama ve öğütme işlemlerine müteakip, ilgili sanayilerin kullanımına hazır hale getirilmektedir (Ölçen 2001).

Bor elementinin kimyasal özellikleri, morfolojisine ve tane büyüklüğüne bağlıdır. Mikron ebadındaki amorf bor (toz halde, siyah ve kahverengi) kolaylıkla ve bazen şiddetli olarak reaksiyona girerken, kristal bor (siyah, gevrek, sert ve katı) kolay reaksiyona girmez. Bor, yüksek sıcaklıkta su ile reaksiyona girerek borik asit ve diğer ürünleri oluşturur. Mineral asitleri ile reaksiyonu, konsantrasyona ve sıcaklığa bağlı

olarak yavaş veya patlama şeklinde olabilir ve ana ürün olarak borik asit oluşur (Ertuğrul 2004).

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 laboratuvarında üretilmiş mineral olmayan boratların sayısı da oldukça fazladır.



Şekil 2.1. Borun kristal yapısı.

Elementel bor, Şekil 2.1' de görüldüğü gibi hexagonal kristal yapıya sahiptir. Kristal bor önemli ölçüde hafiftir, serttir, çizilmeye karşı mukavemetlidir ve ısıya karşı karardır. Oda sıcaklığında zayıf elektrik iletkenliğine sahip bor, yüksek sıcaklıklarda iyi bir iletkenidir. Kristal bor aynı zamanda kimyasal olarak inerttir. Bor hidroklorik ve hidroflorik asitler ile kaynatıldığında bozulmaz. Sadece çok ince öğütülmüş bor konsantre nitrat asidi ile yavaş oksitlenir (Baykal 2003).

2.3. Ticari Önemi Olan Bor Mineralleri

Türkiye sahip olduğu bor mineralleri rezervinin büyüklüğü ve nitelikleri itibarı ile dünya’da birinci sırada yer almaktadır. Bor minerallerinin sayısı oldukça fazladır. Bazı mineraller genellikle her yatakta gözlenirken bazıları çok ender olarak gözlenirler. Pandermitin, sadece dünyada Balıkesir-Susurluk yatağında bulunuşu buna örnek olarak verilebilir. Ticari önemi bulunan Bor Minerallerinin değerleri içerdikleri B_2O_3 ile doğru orantılıdır. Çizelge 2.1’de çeşitli bor mineralleri, Çizelge 2.1’de ise ticari değere sahip olan bor mineralleri verilmiştir (DPT 1995).

Çizelge 2.1. Kristal suyu içeren boratlar

Mineral	Formülü
Kernit (razorit) :	$Na_2B_4O_7 \cdot 4H_2O$
Tinkalkonit :	$Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$
Boraks (Tinkal) :	$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$
Sborgit :	$NaB_5O_8 \cdot 5H_2O$
Eakwrit :	$Na_4B_{10}O_{17} \cdot 7H_2O$
Probertit :	$NaCaB_5O_9 \cdot 5H_2O$
Üleksit :	$NaCaB_5O_9 \cdot H_2O$
Nobleit :	$CaB_6O_{10} \cdot 4H_2O$
Gowerit :	$CaB_6O_{10} \cdot 5H_2O$
Florovit :	$CaB_2O_4 \cdot 4H_2O$
Kolemanit :	$Ca_2B_6O_{11} \cdot 5H_2O$
Meyerhofferit :	$Ca_2B_6O_{11} \cdot 7H_2O$
İnyoit :	$Ca_2B_6O_{11} \cdot 13H_2O$
Priseit(pandermit)	$Ca_4B_{10}O_{19} \cdot 7H_2O$
Tercit :	$Ca_4B_{10}O_{19} \cdot 2H_2O$
Ginorit :	$Ca_2B_{14}O_{23} \cdot 8H_2O$
Pinnoit :	$MgB_2O_4 \cdot 3H_2O$
Kaliborit :	$HKMg_2B_{12}O_{21} \cdot 9H_2O$
Kurnakavit :	$Mg_2B_6O_{11} \cdot 15H_2O$

İnderit :	$Mg_2B_6O_{11} \cdot 15H_2O$
Predorzhenskit :	$Mg_3B_{10}O_{18} \cdot 41/2H_2O$
Hidroborasit :	$CaMgB_6O_{11} \cdot 6H_2O$
İnderborit :	$CaMgB_6O_{11} \cdot 11H_2O$
Larderellit :	$(NH_4)_2B_{10}O_{16} \cdot 4H_2O$
Ammonioborit :	$(NH_4)_3B_{15}O_{20} \cdot (OH)_8 \cdot 4H_2O$
Veatçit :	$SrB_6O_{10} \cdot 2H_2O$
p-Veatçit :	$(Sr, Ca) B_6O_c \cdot 2HcO$

Çizelge 2.2. Ticari önemi olan bor mineralleri

Mineral	Formülü	%B ₂ O ₃	Bulunduğu yer
Boraks (Tinkal)	$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$	36,6	Kırka, Emet, Bigadiç, A.B.D
Kernit (Razorit)	$Na_2B_4O_7 \cdot H_2O$	51,0	Kırka, A.B.D, Arjantin
Üleksit	$NaCaB_5O_9 \cdot 8H_2O$	43,0	Bigadiç, Kırka, Emet, Arjantin
Propertit	$NaCaB_5O_9 \cdot 5H_2O$	49,6	Kestelek, Emet, A.B.D
Kolemanit	$Ca_2B_6O_{11} \cdot 5H_2O$	50,8	Emet, Bigadiç, Küçükler, A.B.D
Pandermit(Priseit)	$Ca_4B_{10}O_{19} \cdot 7H_2O$	49,8	Sultançayır, Bigadiç
Borasit	$Mg_3B_7O_{13}Cl$	62,2	Almanya
Szaybelit	$MgBO_2(OH)$	41,4	B.D.T
Hidroborasit	$CaMgB_6O_{11} \cdot 6H_2O$	50,5	Emet

2.3.1. Boraks (Tinkal) $Na_2O \cdot 2B_2O_3 \cdot 10H_2O$

Monoklinaldır ve kristal yapısı kısa prizma şeklindedir. Dilinimi nadiren iyi, gevrek ve konkodial kırılarak ezilir. Yeni kesilmiş saf boraks temizdir ve cam gibidir. Fakat birçok numuneler tebeşir beyazıdır (Ertuğrul 2004b). Tabiatta genellikle renksiz ve saydam olarak bulunur. Ancak içindeki bazı maddeler nedeniyle pembe, sarımsı, gri

renklerde de bulunabilir. Sertliği 2-2.5, özgül ağırlığı 1.7 g/cm^3 ve B_2O_3 içeriği %36.5'dir. Tinkal suyunu kaybederek kolaylıkla tinkalkonite dönüseyebilir. Kille ara katkılı tinkalkonit ve uleksit ile birlikte bulunur. Ülkemizde Eskisehir-Kırka yataklarından üretilmektedir.



Şekil 2.2. Boraks (Tinkal) $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
(Not: www.mta.gov.tr internet sayfasından alınmıştır).

2.3.2. Kernit (Razorit) $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Renksiz, saydam, iğne biçiminde kristalleri grup halindedir. Tek kristallerin uzunluğu 10 cm'ye ulaşır. Sertliği 3 mohs, özgül ağırlığı $1,95 \text{ g.cm}^{-3}$ 'dür. B_2O_3 içeriği %51'dir. Üfleç alevinde kabırır ve kolayca eriyerek beyaz karnıbahar biçiminde bir kitle bırakır. Soğuk suda yavaşça çözünür. Sıcak suda ve asitlerde derhal çözünür. Ayrışınca dehidrasyon ile Tinkalkonit'e dönüseyür. Türkiye'de Kırka Boraks yataklarında cevher kütleinin alt kısımlarında oluşmuştur. Dünya' da ise Arjantin ve ABD' de bulunur. (<http://www.mta.gov.tr>).



Şekil 2.3. Kernit (Razorit) $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
(Not: www.mta.gov.tr internet sayfasından alınmıştır).

2.3.3. Kolemanit $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Kimyasal bileşimi $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ olan kolemanit monoklinal sistemde kristallenir. Sertliği 4-4,5, özgül ağırlığı 2,42'dir. Bor içeriği %15,7, B_2O_3 içeriği %50,8'dir. Türkiye'de Emet, Bigadiç ve Kestelek yataklarında, dünyada A.B.D.'de bulunur. Monoklinik sistemde kristallenen kolemanit bir kalsiyum borat hidratıdır. Prizmatik kristaller halinde veya masif agregatlar halinde bulunur. Sertliği 4-4.5, özgül ağırlığı 2.42'dir. Parlaklığı camsıdır. Sıcak klor asidinde erir ve borik asit oluşturur. Türkiye'de en fazla bulunan bor mineralidir. Türkiye'de Emet, Bigadiç, Kestelek yataklarında, dünyada ABD' de bulunur. Uleksit, üzerine meteorik suların etkisiyle bozularak ayrışmış ve kolemanit oluşmuştur. B_2O_3 içeriği %50.8'dir. Tıkız yumrular şeklinde cevher oluşturduğunda, yumrular, çekirdekten dışa doğru yayılan ışınal kristallerden oluşabilir veya düzensiz mineral kümeleri şeklinde görülebilir. Suda çok yavaş, fakat sıcak HCl içinde oldukça hızlı çözülür, soğuyan çözeltide bor, borik asit (H_3BO_3) olarak ayrılır. Kolemanit ısıtıldığında suyunu kaybederek toz şekline dönüşür. Bu da kolemanitin, ısıtılıp elenmesi ile içindeki ısıdan etkilenmeyen yabancı maddelerden (özellikle killerden) temizlenmesine yardımcı olur. Klinopinakoit yüzeyine göre dilinimli, renksiz, cam parıltılıdır. Üfleçte kısmen erir.

Ekonomi bakımından kısmen önemli olan yatağı California'da Death Valley, Iryoeo idi, bugün ise Anadolu'da Balıkesir, Kütahya, Eskişehir ve Bursa illerinde birçok yerde

bulunmaktadır. Burada neojen yaşı kalker, marn, kil ve tuf tabakaları içerisinde çoğunlukla 2-3 m kalınlığındaki damarlar şeklinde killerle karışık olarak bulunur.



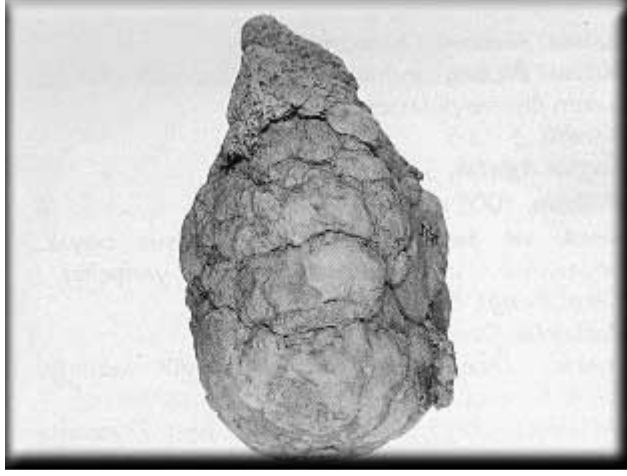
Sekil 2.4. Kolemanit $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$
(Not: www.mta.gov.tr internet sayfasından alınmıştır).

2.3.4. Probertit $\text{NaCaB}_5\text{O}_9\cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Kirli beyaz, açık sarımsı renklere olup ışınal ve lifsi şekilli kristaller şeklinde bulunur. Kristal boyutları 5 mm ile 5 cm arasında değişir. B_2O_3 içeriği %49,6'dır. Kestelek yataklarında probertit ikincil mineral olarak gözlenir. Ancak Emet'te tekdüze tabakalı birincil olarak ve Doğanlar, İğdeköy bölgesinde kalın tabakalı olarak oluşmuştur (<http://www.mta.gov.tr>).

2.3.5. Pandermit $\text{Ca}_4\text{B}_{10}\text{O}_{19}\cdot 7\text{H}_2\text{O}$

Beyaz renkte ve masif olarak teşekkül etmiş olup kireçtaşına benzer. Aragonit ile birlikte, sıcak su kaynaklarının meydana getirdiği çökellerde oluşur. Kil ve jips yataklarında da bulunur. B_2O_3 içeriği %49,8'dir. Türkiye'de Bigadiç-Sultançayır ve Kırka-Borat yataklarında nodüler ve bir tona yaklaşan kitleler halinde kil ve jips yataklarının altında bulunur. Kırka'da Ca-borat zonu üstünde, killi seviye içinde yumrular ve masif kütleler halindedir (<http://www.mta.gov.tr>).



Şekil 2.5. Pandermite $\text{Ca}_4\text{B}_{10}\text{O}_{19} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
(Not: www.mta.gov.tr internet sayfasından alınmıştır).

2.3.6. Hidroborasit $\text{CaMgB}_6\text{O}_{11} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Türkiye’de Emet, Kırka, Bigadiç borat yataklarında oldukça sık görülür. Lifsi bir dokuya sahiptir. Kristal sistemi monoklinik olup kristal veya kompakt kütle halinde bulunur. Sertliği 2-3 arası, yoğunluğu 2.16 olup B_2O_3 içeriği %50.5 olarak bilinmektedir (Anonim 2002).

Kolemanit, Üleksit bazen Tünelit ve Veaçit-A ile birlikte rastlanır. İğne şeklinde kristalleri koni biçiminde topluluklar oluşturur. Ayrıca ışınsal dokulu yumrular ve bunların rastgele konumları ile oluşan topluluklar gösterir (Sertkaya 2007b).

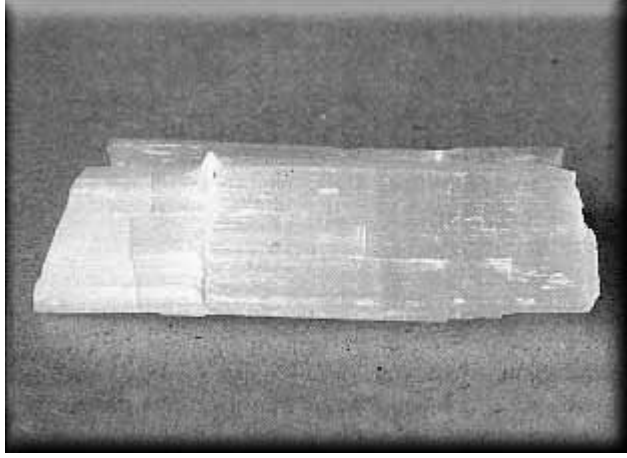


Şekil 2.6. Hidroborasit $\text{CaMgB}_6\text{O}_{11} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
(Not: www.mta.gov.tr internet sayfasından alınmıştır).

2.3.7. Üleksit $\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

Beyaza çalan şeffaf bir renge sahip olan üleksit pamuk gülü olarak anılır. Üleksit mineralleri; tek tek büyük kristallerden ziyade ipek gibi lif demetleri teşkil ederler.. Üleksit soğuk suda az, sıcak suda daha fazla asit içinde kolayca erir.

Türkiye’de Emet, Kırka, Bigadiç borat yataklarında yaygın olarak ve Bigadiç yatağında ikinci cevher olarak bulunur. Masif, karnıbahar, lifsel, koni, rozet, pamuk yumağı ve çubuksal görünümler sergiler. B_2O_3 içeriği %43’tür. Emet yataklarında üç farklı düzeyde rastlanır. Burada kolemanit ve hidroborasit ile birlikte dir. Kırka’da borat yatakları içinde boraks, kolemanit ve inyonit ile kil tabakaları içinde ise kurnakovit ve inderit ile birlikte bulunur. Dünyada ise Arjantin’de ve Kazakistan’da İnder gölünde bol miktarda bulunur. İlk olarak 1870 yılında Nevada çölünde bulunmuş ve “pamuk topu” ismi verilmiştir. Üleksitin alterasyonu ile kolemanit ve jips oluşur (<http://www.mta.gov.tr>).



Şekil 2.7. Uleksit $\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
(Not: www.mta.gov.tr internet sayfasından alınmıştır).

2.4. Bor Yatakları, Rezervler ve Tesisler

2.4.1. Türkiye’de ki bor yatakları, rezervler ve tesisler

Bor, doğada ortalama olarak karasal sularda 0.1 ppm, yer kabuğunda 3 ppm ve deniz suyunda 4.6 ppm oranlarında bulunan ender bir elementtir. Borun ekonomik olarak kabul edilebilecek konsantrasyona ulaştığı sayılı miktarda alan vardır (Helvacı 2004).

Türkiye rezervlerinin %37’si Bigadiç, %34’ü Emet, %28’i Kırka ve %1’i Kestelek bölgesinde bulunmaktadır. Bigadiç işletmesinde başlıca bor mineralleri kolemanit ve üleksittir. Bor mineralleri ve bileşiklerinin ülkemiz içinde kullanılması çok kısıtlıdır. Kırka (Eskişehir) ve Bandırma (Balıkesir) da yer alan tesislerde bor cevherleri rafine ürüne dönüştürülmektedir.

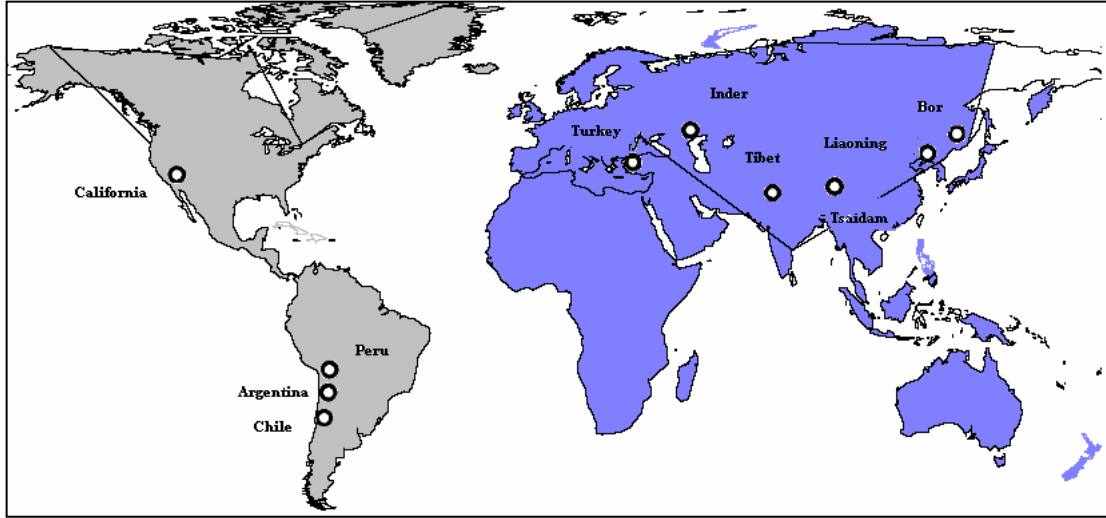
Batı Anadolu’nun Bursa, Balıkesir, Kütahya ve Eskişehir il sınırları içinde üst tersiyer katmanları arasında yer almakta olan bilinen bor yataklarımız Şekil 2.8’de gösterilmiştir.



Şekil 2.8. Batı Anadolu borat yataklarının dağılımı (Özpeker'den, 1969)

2.4.2. Dünyada ki bor yatakları, Rezervler ve Tesisler

Dünyanın önemli bor yataklarının Türkiye, Rusya ve ABD'de olduğu bilinmektedir (Hısım 2009). Yapılan araştırma sonuçlarına göre, %100 B₂O₃ bazında, ülkemizin dünya toplam bor rezervlerindeki payı %63, dünyada en büyük üretici durumundaki US Borax'ın kontrolü altındaki bor rezervlerinin (ABD ve Arjantin'deki rezervler) payı ise %11 civarındadır (Şekil 2.9.). Bu veriler, Türkiye'nin dünyanın en büyük bor kaynaklarına sahip olduğunu açıkça göstermektedir (Bulutçu 2001).



Şekil 2.9. Dünya borat yataklarının dağılımı (Helvacı'dan 2004)

Dünya bor rezervlerinin dağılımı Çizelge 2.3'te, ülkemizdeki görünür bor rezerv miktarı ve bu rezervin cevher guruplarına göre dağılımı ise Çizelge 2.4'te verilmiştir. Tablolarda görüleceği gibi şimdiye kadar yapılan arama sonucuna göre, %B₂O₃ bazında ülkemizin dünya toplam bor rezervleri içi payı %63, dünyada ki en büyük üretici durumundaki US Borax'ın kontrolü altındaki bor rezervlerinin (ABD ve Arjantin'deki rezervler) payı ise %17 civarındadır.

Çizelge 2.3. Dünya Bor Rezervleri(X103 Ton B₂O₃) ve Rezerv Ömrü

ÜLKE	*TOP. REZERV	*ORANI, %	REZ. ÖMRÜ, YIL)	**TOP. REZERV
Türkiye	803.000	63	514	150.000
ABD	209.000	16,4	134	80.000
Rusya	136.000	10,7	87	100.000
Şili	41.000	3,2	26	41.000
Çin	36.000	2,8	23	36.000
Peru	22.000	1,7	14	22.000
Bolivya	19.000	1,5	12	19.000
Arjantin	9.000	0,7	6	9.000
TOPLAM	1.275.000	100,0		470.000

Kaynak: * Eti Holding, ** U.S. GS Mineral Commodity Summaries, 2002

Rezerv ömürlerine baktığımızda durum çok daha çarpıcıdır. Görünür Ekonomik Rezerv bazında dünya tüketimini tek başına karşılama süresi yönüyle ülkemizin yatakları şu anda US Borax kontrolünde ki rezervlerin yaklaşık 4 katı olup, analistlere göre son yıllarda ki tüketim artış hızı da dikkate alındığında 80 yıl sonra ülkemizin yataklarının dünyada tek bor kaynağı olma olasılığı çok yüksektir. Bor ve bor ürünleri ile ilgili olarak dünyada bir rezerv sorunu bulunmamaktadır. Bu sebeple, büyük rezervlere sahip olmak, kendi başına bir anlam ifade etmemektedir. Bu rezervden sağlanacak faydanın en üst seviyeye çıkarılabilmesinin şartlarını oluşturmak çok daha önem kazanmaktadır.

Çizelge 2.4. Eti Holding A.Ş.'nin Bor Rezervleri

ÜRETİM YERİ			
Kırka Bor İşletmesi	Tinkal	605,5	25,8
Bigadiç Bor İşletmesi	Üleksit	49,7	29,1
	Kolemanit	576,4	29,4
Emet Bor İşletmesi	Kolemanit	835,6	27,5-28,5
Kestelek Bor İşletmesi	Kolemanit	7,7	25-33
TOPLAM		2.074,44	

Kaynak: Eti Holding A.Ş.

Çizelge 2.4, ülkemiz rezervlerinin ağırlıklı olarak kolemanitten oluştuğunu göstermektedir. Ülkemizdeki 1,4 milyar ton dolaylarında kolemanite karşılık diğer ülkelerdeki toplam kolemanit rezervi 100 milyon ton civarındadır. Bu değerler, üretimde kolemanit kullanımının daha ekonomik ve/veya zorunlu olacağı alanlarda ileride sağlanacak büyük avantajımızı da ortaya koymaktadır. Ülkemiz dünya bor rezervlerinin sadece çoğuna değil, nitelik olarak kullanıldığı alanlarda ürünlerin karakterini olumsuz olarak etkilediği için istenmeyen safsızlıkların çok düşük olmasının sağladığı yüksek talep ve açık işletmeciliğin getirdiği maliyet avantajlarına da sahiptir. Bu nedenle, dünya ham bor ticaretinin tamamına yakını ülkemizin elinde bulunmaktadır. Diğer ülkelerin bu alanda bizimle rekabet etmesi söz konusu değildir. (TMMOB 2003).

2.5. Bor Ürünleri ve Bor Kullanım Alanları

1. **Savunma Sanayi:** Zırh Plakalar, Seramik Plakalar, Ateşli Silah Namluları, Fişek vb.
2. **Cam Sanayi:** Borosilikat Camlar, Laboratuar Camları, Uçak Camları, Borcam, Pyrex, İzole Cam Elyafı, Tekstil Cam Elyafı, Optik Lifler, Cam Seramikleri, Şişe, diğer Düz Camlar, Otomotiv Camları vb.
3. **Elektronik ve Bilgisayar Sanayi:** Mikrodalga tüpleri, Sensörler, Süper iletkenler, Yarı iletkenler, Magnetler, Elektron emitterleri, Mikro Chipler, LCD Ekranları, CD-Sürücüler, Akım Levhaları, Bilgisayar Ağlarında; Isıya-Aşınmaya Dayanıklı Fiber Optik Kablolar, Vakum Tüpler, Dielektrik Malzemeler, Elektrik Kondansatörleri, Kapasitörler, Gecikmeli Sigortalar, Bataryalar, Piller, Laser Printer tonerleri vb.
4. **Enerji Sektörü:** Gaz türbinleri, Yüksek ısı transistörleri, Bor hidrür yakıtları(boranlar), Isı enerjisi depolayıcılar, Piller, Hidrojen depolayıcılar, Güneş Enerjisinin Depolanması, Güneş Pillerinde Koruyucu olarak, Hücre Yakıtları vb.
5. **Görüş Sistemleri:** Kamera ve Mercek Camları, Fotoğraf Makinaları, Dürbünler, Banyo ve Film İmalatları.
6. **İlaç ve Kozmetik Sanayi:** Dezenfekte Ediciler, Antiseptikler, Diş Macunları, Lens Solüsyonları, Kolonya, Parfüm, Şampuan vb.
7. **İletişim Araçları:** Cep Telefonları, Modemler, Televizyonlar vb.
8. **İnşaat Sektöründe:** Çimentoya Mukavemet Artırıcı ve İzolasyon Amaçlı olarak.
9. **Kağıt Sanayi:** geri kazanılan kağıtların mürekkeplerinden arındırılması, Yüksek kaliteli kağıtların parlaklaştırılması, kağıt hamurunu beyazlatılması.
10. **Kimya Sanayi:** Bazı Kimyasalların İndirgenmesi, Elektrolitik İşlemler, Flotasyon İlaçları, Banyo Çözeltileri, Katalistler, Atık Temizleme Amaçlı olarak, Petrol Boyaları, Yanmayan ve Erimeyen Boyalar, Tekstil Boyaları, Yapıştırıcılar, Soğutucu Kimyasallar, Korozyon Önleyiciler, Mürekkep, Pasta ve Cilalar, Kibrit, Kireçlenme Önleyicileri, Dezenfektan kimyasallar, Kozmetikler, yumuşatıcılar, Sabun, Toz Deterjanlar, Toz Beyazlatıcılar, Ağartıcılar, Parlaticılar, Ahşap emprenye çözeltileri, Mumyalama vb.

- 11. Koruyucu:** Ahşap Malzemeler ve Ağaçlarda Koruyucu olarak, Boya ve vernik Kurutucularında, Küf ve mantar önleyiciler, vb.
- 12. Makine Sanayii:** Manyetik Cihazlar, Zımpara ve Aşındırıcılar Kompozit Malzemeler, Titreşim söndürücü malzemeler, Sert malzemeler, Motorlar, Katı yağlayıcılar, Yüksek sıcaklık sızdırmazlık contaları, Yüksek performanslı motor yağları, vb.
- 13. Metalürji:** Kaplama elemanları, Yüksek sıcaklık refrakterleri, Kaplama Sanayiinde Elektrolit Olarak, Paslanmaz ve Alaşımli Çelik, Sürtünmeye-Aşınmaya Karşı Dayanıklı Malzemeler, Kaynak Elektrotları, Metalürjik Flaks, Briket Malzemeleri, Lehimleme, Döküm Malzemelerinde Katkı Maddesi olarak, Kesiciler, Kompozit Malzemeler, Zımpara ve Aşındırıcılar vb.
- 14. Nükleer Sanayi:** Nükleer atık depolama (kolemanit cam bloklar), Reaktör Aksamları, Nötron Emiciler, Reaktör Kontrol Çubukları, Nükleer Kazalarda Güvenlik Amaçlı ve Nükleer Atık Depolayıcı olarak, Nükleer teknolojide emniyet malzemeleri, vb.
- 15. Otomobil Sanayi:** Titreşim söndürücü malzemeler, Hava yastığı şişirme mekanizmaları, Bor hidrür yakıtları (boranlar), Isı enerjisi depolayıcılar, Hidrojen depolayıcılar, Hava Yastıklarında, Hidroliklerde, Plastik Aksamda, Yağlarda ve Metal Aksamlarda, Isı ve Ses Yalıtımı Sağlamak Amacıyla, Antifrizler, vb.
- 16. Seramik Sanayi** Emaye, Fayans, Porselen Boyaları, sırlar, vb.
- 17. Spor Malzemeleri:** Kayak Aksamları, Tenis Raketleri, Ok-yay, Balık Oltaları, Golf Sopaları, Darbe söndürücüler, vb.
- 18. Tarım Sektörü:** Sentetik gübreler, Biyolojik Gelişim ve Kontrol Kimyasalları, Küf ve mantar önleyiciler, Böcek-Bitki Öldürücüler, Yabani Otlar, vb.
- 19. Tekstil Sektörü:** Isıya Dayanıklı Kumaşlar, Yanmayı Geciktirici ve Önleyici Selülozik Malzemeler, İzolasyon Malzemeleri, Tekstil Boyaları Deri Renklendiricileri, Dericilikte kireç çöktürücü, Suni İpek Parlatma Malzemeleri, vb.
- 20. Tıp:** Yapay organlar, Antibiyotikler(boromicyn), Ostreopoz Tedavilerinde, Alerjik Hastalıklarda, Psikiyatride, Kemik Gelişiminde ve Artiritte, Menopoz Tedavisinde, BNTC Terapi Yöntemiyle Beyin Kanserlerinin Tedavisinde tümör öldürücüler, Manyetik Rezonans Görüntüleme Cihazlarında, vb.

21. Uzay ve Havacılık Sanayii: Sürtünmeye-Aşınmaya ve Isıya Dayanıklı Malzemeler, Roket Yakıtı, Uydular, Uçaklar, Helikopterler, Zeplinler, Balonlar, Radar dalgası soğurucular, vb.

2.6. Hava Kirliliği

Atmosferi meydana getiren gazların karışımlarından oluşan hava, canlı organizmanın yaşam sürecinde ki en önemli öğelerden biridir. Bir insanın günde yaklaşık olarak 2.5 lt. su, 1.5 kg. besin, 10 - 20 m³ hava gereksinimi vardır. Açlığa 60 gün, susuzluğa 6 gün dayanabilen insan, havasızlığa ancak 6 dakika dayanabilmektedir.

İnsan, hayvan, bitki veya eşyalara zarar verebilecek miktarlarda toz, tütsü (fume), gaz, sis (mist), koku, duman veya buharlar gibi dış atmosferde bulunan bir veya daha fazla kirlenici hava kirliliğine neden olmaktadır.

2.6.1. Hava kirliliği yönünden kükürtlü kirlenici gazlar

Kükürt dioksit (SO₂), en çok bilinen birincil hava kirlenicilerindendir ve kömür, fuel-oil gibi kükürt içeren fosil yakıtların yanması sırasında, metal eritme işlemleri ve diğer endüstriyel prosesler sonucu oluşur. Atmosferde ki SO₂ oranının 24 saatlik ortalamasının 300 µg/m³ (0.1 ppm)'in üzerinde çıkmasının tıp dünyasında sağlık açısından zararlı olduğu kabul edilmiştir. Bu oranın 900-1000 µg/m³'ün üzerine çıktığı durumlarda insan hayatının riske girdiği görülmüştür.

Baca gazlarındaki kükürtün tutulması için yapılacak yatırımlar ise santralin yatırım maliyetinin yeni yapılacak santrallarda %15 oranında, eski santrallarda ise %30 oranında artmasına neden olmaktadır.

Doğal ve yapay kaynaklardan havaya SO₂ ve SO₃ halinde atılan kükürt oksit gazlarının toplamına SO_x denir. SO_x ifadesi altı farklı kükürt oksit türünü kapsar;

SO (Kükürt monoksit)

SO₂ (Kükürt dioksit)

SO₃ (Kükürt trioksit)

S₂O₃ (Kükürt seskioksit)

S₂O₇ (Kükürt heptaoksit)

SO₄ (Kükürt tetraoksit)

Havaya katılan SO_x gazlarının en önemli kaynağı fosil yakıtların insan eliyle yakılmasından ileri gelen emisyonlardır. Bu tür yakıtlar fosilleşme sürecinde kükürt bakımından oldukça zengin hale gelmektedir. Yakıt tüketimi dışında bir miktar SO_x metalurji ve kimya sanayi atıl gazlarıyla da havaya karışmaktadır. Havaya atılan yanma atığı gazlardaki SO_x içindeki en önemli kirletici SO₂'dir. SO₃ yüzdesi sıcak gazlarda veya yanma esnasında ortamda fazla oksijen bulunması ve katalitik etki yapan bazı ağır metallerin yakıt içinde bulunması halinde artabilmektedir. Bu ağır metaller en çok petrol türevlerinde bulunmaktadır. SO₃ sülfürik asitin anhidritidir. Bulduğu su molekülleriyle hemen birleşerek sülfürik asit damlacıklarına dönüşmektedir. Bu da asit yağışının asıl mekanizmasıdır.

Temel kükürt oksit bileşeni olan SO₂'nin atmosfere verilen miktarı, ülke yönetimlerinin toplum sağlığı ve refahı bakımından hava kirliliğini gidermeye verdikleri öneme ve bu çerçevede uyguladıkları programlara bağlıdır. Gelişmiş ülkelerde bu uygulamalar hayata geçirilerek toplam SO₂ miktarı yıllar itibari ile azalmaya başlamışken halen ülkemizde bu sorun artarak devam etmektedir. Atmosferde en çok bulunan kükürt oksit bileşiği olan SO₂ renksiz, yanıcı ve patlayıcı olmayan karakteristik asit kokusuna ve tadına sahip bir gazdır. Birkaç yüz ppm kükürt dioksit bir anda öldürücü etki yapar. WHO standartlarında kükürt dioksit için müsaade edilen maksimum konsantrasyon bir yıl içindeki ölçümlerin %2 sini aşmamak şartıyla 24 saatlik ortalama olarak 200 µg/m³ ve yıllık aritmetik ortalama olarak 60 µg/m³ dür (Kocakerim, 1981). Dış havada bulunan SO₂'nin sağlık etkileri Çizelge 2.6'da özetlenmiştir.

Çizelge 2.5. SO₂'in sağlık üzerindeki etkileri

Derişim, ppm	Maruz kalma süresi	Etkiler
0,015-0,25	1-4 gün	Solunum sistemini etkiler
1,0 3	10 dakika	Solunum sisteminde rahatsızlık
1,0-5,0	Anlık	Göğüs sıkışması, nefessiz kalma
10	Bir saat	Göz yaşarması, burun kanaması
20	Anlık	Göz tahrişi, mide bulantısı

2.7. Sera Etkisi

Enerji gereksinimi sebebiyle açığa çıkan fosil yakıt tüketimi, endüstriyel-tarımsal uygulamalar ve ormanların çeşitli şekillerde yok edilmesi, atmosferdeki büyük değişimlerin meydana gelmesinde önemli bir rol oynamaktadır. Fosil yakıt kullanımı ile atmosfere karışan SO₂, NO_x ve CO₂ gazları, yanmanın tam olmadığı durumlarda karbon monoksit (CO), is ve metan'ın da dahil olduğu bazı hidrokarbonlar ve bazı endüstriyel faaliyetlerle SO₂ havaya karışabilmektedir. Çeşitli toksik metaller ve bazı halokarbonlar da benzer nedenlerle atmosfere karışmaktadır. Ormanların tarla ve meralar açmak amacıyla yakılması, havaya büyük miktarda CO₂ ile birlikte CO, CH₄ ve NO_x katılmasına neden olmaktadır. Halokarbonlar bir yandan stratosferik ozonun parçalanmasına neden olurken, diğer yandan da başta CO₂ olmak üzere CH₄ ve N₂O gibi gazlar ile birlikte dünyamız üzerinde "sera etkisine" neden olmaktadır. Sera etkisi sonucu dünyamızı çevreleyen havanın önümüzdeki yıllarda ne kadar ısınacağı henüz tam olarak bilinmemektedir. Ancak, atmosferdeki konsantrasyonları küçümsenmeyecek oranlarda yükselen söz konusu gazlar nedeniyle bir "sera etkisi"nin belirgin şekilde ortaya çıkacağına kesin gözüyle bakılmaktadır. Bu gerçek, Mayıs 1990 da İngiltere'de Birleşmiş Milletlerin görevlendirdiği klimatologlar tarafından dünya kamuoyuna açıklanmıştır. Güneşten dünyamıza ulaşan ışınların bir bölümünün yeryüzünden yansımından sonra geriye dönen bazı dalga boylarının yukarıda sözü edilen bazı "iz" gazlar tarafından absorpsiyonu nedeniyle atmosferde görülen ısınma

doğal ve hayati bir olaydır. Eğer bu olay gerçekleşmeseydi gezegenimiz güneş sistemindeki diğer bazı gezegenler gibi çok soğuk ve yaşanmaz olurdu. Ancak, başta CO₂ olmak üzere daha önce sözü edilen bazı "iz" gazların konsantrasyonlarının atmosferdeki anormal artışı da geri dönen ışınların absorpsiyonunu olağanüstü düzeyde artırmaktadır. Söz konusu gazlardan kaynaklanan sera etkisi ve sıcaklık yükselmesi nedeniyle oluşabilecek yağış rejimi değişiklikleri, denizlerdeki muhtemel yükselmeler ve diğer etkiler henüz tam olarak hesaplanamamaktadır. Bununla birlikte çeşitli ekosistemlerde meydana gelecek değişmelerin çok hızlı olacağı ve insanların birçok bölgelerde yeni şartlara uyum sağlayamayacağı düşünölmektedir (Kerr 2006).

Kömür, doğalgaz ve fuel gibi fosil yakıtlar, yüksek basınç altında oluşmuş ve karbon içeriği bakımından çok zengin organik maddelerdir. Bu yakıtların kullanımı sonucunda açığa çıkan CO₂ gazı, atmosfere karışır. Normalde karbon döngüsünün bir parçası olan bu olay, fosil yakıtların kullanımının artması ile atmosferdeki CO₂ miktarının normalden yüksek seviyelere çıkmasına neden olur. Havanın başlıca iki bileşeni olan oksijen ve azot gazları, güneşin gözle görölebilen dalga boylu ışınlarını yansıtır ve morötesi ışımaların bir kısmını da absorblar. Dünya yüzeyine ulaşabilen güneş ışınları, yeryüzü tarafından soğurularak ısıya dönüştürölür. Bu ısı, yeryüzündeki atomların titreşimine ve kızılötesi ışımaya yapmalarına neden olur. Bu kızılötesi ışımalar, oksijen veya azot gazı tarafından soğurulmaz. Ancak havada bulunan CO₂ ve CFC (kloroflorokarbon) gazları, kızılötesi ışımaların bir kısmını soğurarak, atmosferden dışarı çıkmalarını engeller. Bu soğurma olayı, atmosferin ısınmasına yol açar. Bunun sonucunda dünya, güneşin altına park edilmiş bir arabanın içi gibi ısınır. "Sera etkisi" adı verilen bu olay, dünya yüzeyinin ortalama sıcaklığını değiştireceği için, uzun vadede iklimlerde değişiklikler, buzulların erimesi, mevsimlerin kayması ve tarım alanlarının verimsizleşmesi gibi çok ciddi sorunlara neden olabilir. Uzun dönemde, yeryüzünün, güneşten aldığı enerji kadar enerjiyi uzaya vermesi gerekir (Kerr 2006).

Sera etkisinin ortaya çıkma nedenlerinin yaklaşık %55'i CO₂ konsantrasyonunda ki artıştan kaynaklanmaktadır. CO₂ konsantrasyonunun atmosferde çok hızlı arttığı eski ve yeni konsantrasyon değerlerinin karşılaştırılmasından açıkça görölmektedir. 100 yıl

önce 290 ppm olan CO₂ konsantrasyonu bugün 350 ppm'in üzerine çıkmıştır. Artışa neden olan emisyonun %77'si fosil yakıt kökenli, %23'ü ise büyük ormanlık sahaların yok edilmesinden kaynaklanmaktadır. CO₂ atmosferde yaklaşık 100 yıl değişmeden kalabilmektedir. Günümüzdeki antropojen CO₂ emisyonu yaklaşık 80 milyon ton/gün civarındadır (Riemer 1996).

Yeryüzündeki tüm yaşam biçimleri için vazgeçilmez bir ortam olan atmosfer, kendilerine özgü fiziksel ve kimyasal özellikleri bulunan birçok gazın karışımından oluşur. Atmosferin bileşimi durağan değildir; zamandan zamana, yerden yere değişebilir. Atmosferi oluşturan başlıca gazlar, azot (%78.08) ve oksijen (%20.95), temiz ve kuru hava hacminin %99'unu oluşturur. Bu gazlar atmosferin en bol bulunan bileşenleri ve Yerküre üzerindeki yaşam için çok önemli olmalarına karşın, hava olaylarını etkilemedeki görevleri küçüktür ya da önemsizdir. Kalan yaklaşık %1'lik kuru hava bölümü, etkisiz bir gaz olan argon (%0.93) ile nicelikleri çok küçük olan bazı eser gazlardan oluşur. Atmosferdeki birikimi çok küçük olmakla birlikte, önemli bir sera gazı olan CO₂, %0.037 oranı ile dördüncü sırada yer alır (Riemer 1996).

BM İklim Değişikliği Çerçeve Sözleşmesi (İDÇS) ve onun Kyoto Protokolü (KP) başlıca altı sera gazının (CO₂, CH₄, N₂O, hidroflorokarbonlar, perflorokarbonlar ve sülfür heksaflorür), kontrol altına alınmasını öngörmektedir. Stratosferdeki ozon tabakasının incelmeye neden olan kloroflorokarbonlar (CFC'ler) ise Montreal Protokolü'nce denetlenmektedirler. Özellikle atmosferdeki birikiminin büyüklüğü ve artış hızı ile yaşam süresi dikkate alındığında, öteki sera gazlarına göre CO₂'nin önemi daha iyi anlaşılır.

Sera gazı birikimlerindeki bu artışlar, Yerküre'nin daha fazla ısınmasına yol açan pozitif ışımsal zorlamanın oluşmasını sağlar. "Yerküre/atmosfer ortak sisteminin enerji dengesine yapılan pozitif katkı", kuvvetlenmiş sera etkisi olarak adlandırılır. Bu ise, Yerküre atmosferindeki doğal sera gazları (su buharı, CO₂, CH₄, N₂O ve O₃) yardımıyla yüz milyonlarca yıldan beri çalışmakta olan doğal sera etkisinin kuvvetlenmesi anlamını taşır. Yeryüzü'nün doğal sera etkisinin kuvvetlenmesi

sonucunda ortaya çıkan küresel ısınmanın etkisini zayıflatacak bir “havalandırma penceresi” yoktur. Bu nedenle, insan kaynaklı sera gazlarının salımlarının kontrol altına alınması ve azaltılması, iklim değişikliği ile mücadelenin en önemli adımlarını oluşturur (Hertsgaard 2001).

2.8. Küresel ısınma

Küresel ısınma atmosferin dünya yüzeyine yakın kısımlarında ortalama dünya sıcaklığının doğal olarak ya da insan etkisiyle artması olarak tanımlanır. Dünya yüzeyindeki sıcaklık başlıca 4 faktörle tayin edilir;

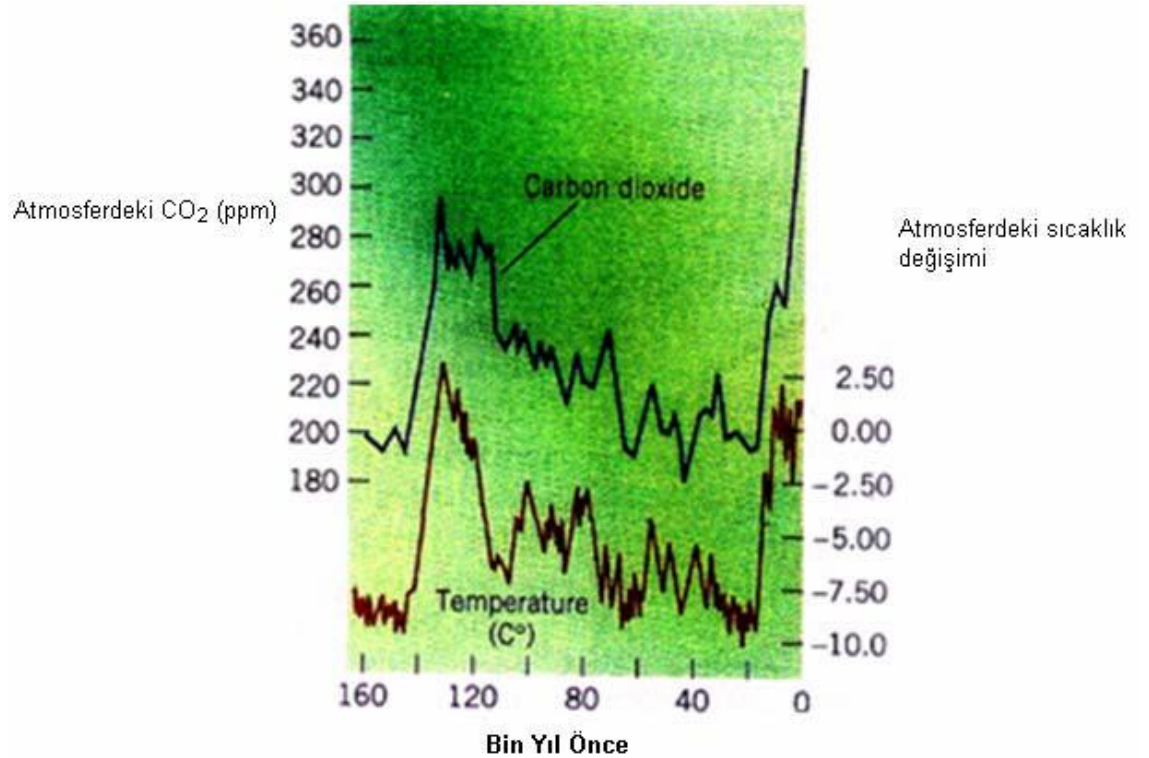
1. Dünyanın aldığı güneş ışığı miktarı
2. Dünyanın yansıttığı güneş ışığı miktarı
3. Sıcaklığın atmosfer tarafından tutulması
4. Su buharının evaporasyonu ve yoğunlaşması

Dünya sıcaklığının sürekli olarak artmasına neden olan sera gazlarının başında gelen CO₂'nin değişiminin belirlenmesi için 1958 yılından itibaren düzenli olarak ölçümler yapılmış ve atmosferdeki CO₂ değişiminin çok hızlı bir şekilde arttığı ve bu artış hızının antropojenik kaynaklardan kaynaklandığı tespit edilmiştir(Hofmann *et al.* 2009).

Bilim insanlarının son zamanlarda geliştirdikleri matematiksel modellere göre, CO₂ yoğunluğunun iki katına çıkması halinde küresel sıcaklığın 3°C artacağı hesaplanmıştır. Bu sonuç, karbondioksitin küresel ısınmadaki etki derecesinin ne kadar yüksek olduğu konusunda bir fikir vermektedir. Gerçekten sera gazları içinde karbondioksit, küresel ısınmada %50 paya sahiptir. Bunun nedeni, hem miktarının çok hem de karbondioksit moleküllerinin atmosferdeki ömrünün 50–100 yıl gibi çok uzun olmasıdır. O nedenle küresel ısınmaya karşı alınacak önlemlerin başında karbondioksit salımının azaltılması gelmekte ve bu hususta uluslararası düzeyde olağanüstü çabalar harcanmaktadır.

Karasal ekosistemlerin ve okyanusların tuttuğu ya da uzaklaştırdığı karbon tutarı atmosfere salınan toplam tutardan çıkarıldığında, her yıl insan kaynaklı net 3.3 MMt'nin atmosferde kaldığı bulunur. Bu yüzden, iklim değişikliğini önleyebilmenin odak noktasını, atmosfere salınan sera gazı salımlarını sınırlandırma ve/ya da azaltmanın yanı sıra, her yıl atmosferde kalan yaklaşık 3.3 Mt'lik fazla karbonun yutaklar aracılığıyla atmosferden uzaklaştırılması ve haznelerde biriktirilmesi çabaları oluşturur (Kadioğlu 2001).

Aşağıdaki Şekil 2.10. dan da görüldüğü üzere son yıllarda atmosferdeki CO₂ nin artış hızı her yıl %0.5 oranındadır. Eğer bu hızda artmaya devam ederse 140 yıl sonra konsantrasyon 2 katına çıkacaktır. 20. yy'ın ortasında öncesine ait veriler buzullar içinde kalan hava kabarcıklarının ölçümlerinden sağlanmıştır. Geri kalanı ise havai de ki mauno loa istasyonundan elde edilen ölçümlerdir (Aksay *et al.* 2005).



Şekil 2.10. Atmosferde ki sıcaklık ve CO₂ değişimi

Küresel ısınmaya yol açan karbon dioksit; temel olarak, fosil yakıtların yakılması (enerji ve çevrim), sanayi (kimyasal süreçler ve çimento üretimi), ulaştırma, arazi kullanımını değişikliği, katı atık yönetimi ve tarımsal etkinliklerden (anız yakma, çeltik üretimi, hayvancılık ve gübreleme) ve en önemlisi de fotosentez esnasında tonlarca CO₂ harcayan ağaçların ve bitkilerin bilinçsizce yok edilmesinden kaynaklanmaktadır (Houghton 2001). Atmosfere karışan karbondioksitin %80–85'i fosil yakıtlardan, %15-20'si de canlıların solunumundan ve mikroskobik canlıların organik maddeleri ayrıştırmasından kaynaklanmaktadır (Houghton 1994).

2.9. Asit Yağmurları

Fosil yakıtlar, egzoz dumanları ve fabrika bacalarından çıkan CO₂ (karbon dioksit), SO₂ (kükürt dioksit) ve NO₂ (azotdioksit) gibi gazlar atmosfere yayılmaktadır. Hava kirliliğine sebep olan bu gazlar atmosferdeki su (H₂O) ile tepkimeye girerler. Sonuçta H₂SO₄ (sülfürik asit), HNO₃ (nitrik asit), HCO₃ (karbonik asit) gibi asidik özellikteki bileşikler oluşur. Bu tür gazların yağmur, kar, dolu şeklinde yeryüzüne yağması asit yağmuru olarak adlandırılır.

Saf suyun pH değeri 7, normal yağmur suyunun pH değeri 6'dır. Ancak bataklık vs gibi bazı koşullarda yağmur suyu pH değeri, 5,6'ya kadar inebilmektedir. pH değeri 5,6'dan düşük yağmurlar asit yağmuru olarak kabul edilmektedir. İsveç ve Norveç gibi İskandinav ülkelerinde batı Avrupa'dan kaynaklanan hava kirlenmelerinin neden olduğu asit yağmurları yüzlerce göl ve nehrin dengesini bozarak, bu göllerin giderek canlıların barınamayacağı ölü göl haline dönüşmesine neden olmuştur. Asit yağmurları sulardan başka, karasal ekosistemlerde fotosentezi azalttığı, bitkiler üzerinde çeşitli zararlı etkiler oluşturduğu ve toprağın besin maddelerinin yok olmasına yol açtığı belirlenmiştir. (<http://tr.wikipedia.org.tr>)

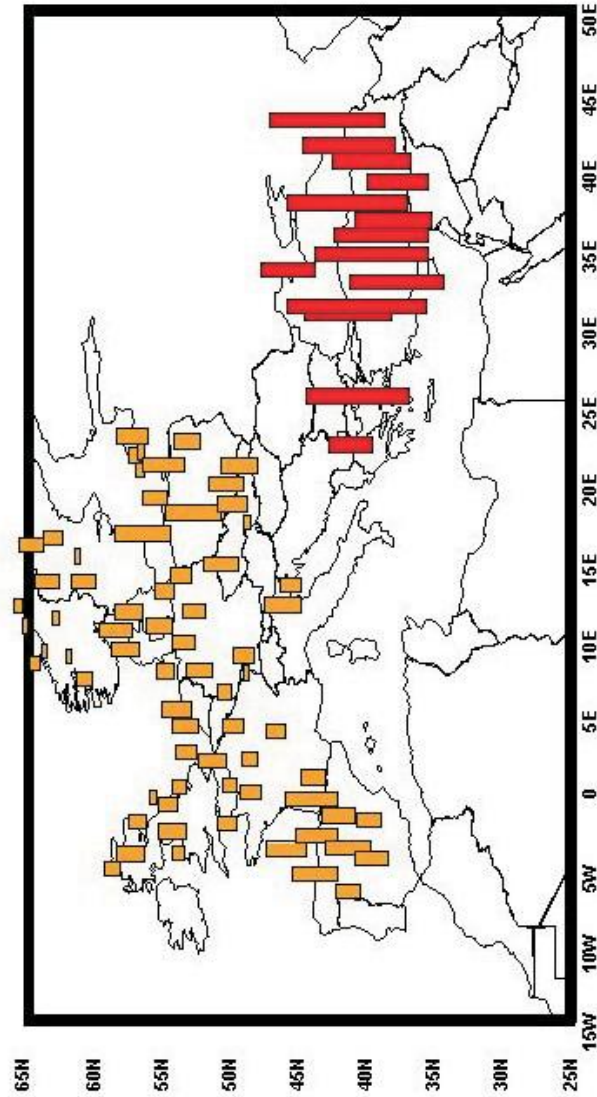
Ülkemiz ise pH değeri 5,5 olan kuşak içerisinde yer almakla birlikte termik santraller çevresinde bu değer çok daha aşağıya inebilmektedir. Yatağan Termik Santralinin bacaları 120 m olması nedeniyle bacadan çıkan gazlar yakın çevreye çökerek zararlı

olmaktadır. Baca yüksekliği 200 m olan Yeniköy Termik Santralinden çıkan gazlar ise çok daha yükseğe çıkarak atmosfere karışmakta, asit yağmurlarına dönüşerek daha geniş alanda etkili olmaktadır.

2.9.1. Asit yağmurlarının çevre ve insan sağlığı üzerindeki etkileri

Asit yağışlarının oluşumu, yerleşim bölgelerinde görülen olağandışı yüksek gaz ve sis (smog) konsantrasyonu, ozon tabakasındaki incelme ve sera etkisi son 200 yılın önceki dönemlere göre, en belirgin farklılıklardır. Asit yağmuru toprağın kimyasal yapısını ve biyolojik koşullarını etkilemektedir. Toprağın yapısında bulunan kalsiyum, magnezyum gibi elementleri yıkayarak taban suyuna taşımakta, toprağın zayıflamasına ve tarımsal verimin düşmesine neden olmaktadır. Toprağın asitleşmesine en çok katkıda bulunan maddeler, atmosferde birikme sonucu toprağa geçen kükürt bileşikleridir. Azot bileşikleri ise bitkilerin özümseyeceği miktardan fazla olduğu zaman toprağın asitleşmesinde rol oynamaktadır. Asitleşmenin çevre üzerindeki önemli etkilerinden biri de, endüstriyel faaliyetler sonucu oluşan asit nemidir. Asit nemi, toprağa ya da göl yataklarına inmiş civa, kadmiyum ya da alüminyum gibi zehirli maddelerle tepkimeye girebilmekte ve normal koşullar altında çözünmez sayılan bu maddeler, asidik nemle tepkimenin sonucunda, besin zinciri ya da içme suyu yoluyla bitki, hayvan ve insana ulaşp toksik etkiler yaratmaktadır. Ağaç köklerinin besin toplama yeteneğinin bozulmasının sorumlusu da gene asitleşme sonucunda toprakta harekete geçen alüminyumdur.

Büyük şehirlerin çoğunda insan yapısı bina ve anıtlara asit yağmurlarının yaptığı zararın göstergesi çoktur. Tarihi yapılar, binalar, açık metal yüzeyler, boya kaplamalar ve bazı plastikler, sülfür dioksit ve yağışın sulandırdığı bu asitten dolayı bozulma gösterir.



Şekil 2.11. Avrupa ve Doğu Akdeniz Bölgesinde $SO_{4.2}$ Konsantrasyonları (<http://www.mgm.gov.tr>)

2.10. Bor Cevherlerinin Çözündürülmesi ile İlgili Çalışmalar

Türkiyede 1949 yılına kadar bilinen tek bor minerali Pandemit idi. Bu tarihten sonra Uleksit ve Kolemanit yatakları keşfedilmiştir. Bu yataklar Batı Anadolu'da, Bursa, Balıkesir, Eskisehir ve Kütahya yörelerindedir.

Ülkemizde bor minerali üzerine yapılan ilk çalışmalar, ilk bilinen mineral pandemit ile başlamıştır. Bu çalışmalardan pandemitin dehidratasyonu ve sudaki çözünürlüğü incelenmiştir (Alpar 1948, Constabla and Tuğtepe 1952, Arer 1956).

Daha sonraki çalışmalarda, bor cevherlerinin jeolojik etüdüleri (Murdock; Demircioğlu; Künkül *et al.* 1977) kolemanit, uleksit, inyoit, tunellit minerallerinin hidratasyonu, mineralojik ve kimyasal özellikleri, çözünürlükleri ve katı faz reaksiyonları incelenmiştir (Alpar 1961; Zdanovskii and Biktagirova 1967, Gedikbey 1979, Kocakerim *et al.* 1993).

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.

Imamutdinova (1967), yapmış olduğu diğer bir çalışmada inyoit, uleksit, kolemanit ve hidroborasit gibi bor minerallerinin farklı mineral asitleri kullanılarak çözüldürülmesini 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 minerallerinden, çeşitli bor bileşiklerini üretmek amacıyla çoğu patentli bir çok 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 nisastanın 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).

Tinkal konsantresinden sülfürik asit kullanımıyla rafine borik asit ve susuz sodyum sülfat üretimini amaçlayan bir çalışmada bu ürünler çok saf olarak elde edilmiştir (Tolun 1979).

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 1977). 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.

Davies *et al.* (1991) toz haline getirilmiş kolemanitin kalsinasyonunu ve liçingini incelemişlerdir. Borik asit üretimini amaçlayan bu incelemede optimum kalsinasyon sıcaklığı olarak 600°C 'yi tespit etmişler, 600°C 'de ki flas kalsinasyonla elde edilen kalsinelerin, daha uzun sürede yapılan kalsinasyon ile elde edilen kalsineler kadar etkili reaksiyon verdiğini ifade etmişlerdir. Ayrıca daha yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilen kalsinasyon işlemlerinde ise, asit liçingine karşı yüksek direnç gösteren camsı tabakalar meydana geldiğini ilave etmişlerdir.

Ata *et al.* (2000), arsenikli kolemanitin karbon dioksitli sulardaki çözünmesinin optimizasyonunu incelediler. 70°C reaksiyon sıcaklığı, 0,1 katı/sıvı oranı, 2,7 bar gaz

basıncı ve 120 dakikalık reaksiyon süresi olarak belirledikleri optimum şartlarda kolemanitin cevherinin hemen tamamının borik aside dönüştüğünü tespit ettiler.

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 kinetigini inceledikleri bir çalışmada, tane boyutunun ve sıcaklığın çözünme hızı üzerine etkisini araştırmışlardır. Uleksitin 1500⁰C'ye kalsine edilmesi halinde en yüksek çözünme hızına ulaştıklarını ve çözünme prosesi için aktivasyon enerjisinin 51,7 kJ.mol⁻¹ olduğunu rapor etmişlerdir.

Kolemanitin borik asit çözeltilerinde çözüldürülmesine yönelik yapılan bir çalışmada reaksiyon sıcaklığı, borik asit konsantrasyonu, tane boyutu ve karıştırma hızı parametre olarak seçilmiştir (Yartaşı 1998). İnceleme sonucunda mevcut prosesi tanımlayan yarı ampirik bir esitlik türetilmiştir. Ayrıca çözünme prosesinde çözünme hızının tanecik yüzeyleri üzerinde oluşan ürün filmi ile kontrol edildiği ve prosesin aktivasyon enerjisinin 28,61 kJ.mol⁻¹ olduğu belirlenmiştir.

Özmetin *et al.* (1996) tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada asetik asit çözeltileri içinde kolemanitin çözüldürülmesi incelenmiştir. Yapılan bu inceleme sonucunda çözünme hızının tane boyutu ve katı-sıvı oranının azalmasıyla ve reaksiyon sıcaklığının artışıyla arttığı tespit edilmiştir. Ayrıca çözünme prosesinin homojen yalancı birinci mertebe kinetigine uyduğu belirlenmiş, proses için aktivasyon enerjisi 51,49 kJ.mol⁻¹ olarak hesaplanmıştır.

Küçük ve ark. (2005), amonyum sülfat çözeltilerindeki uleksitin optimum çözünme şartlarını çalışmışlardır. Bu şartların belirlenmesinde Taguchi yaklaşımı kullanılmıştır. Deneysel parametre olarak: reaksiyon sıcaklığı 60-88⁰C, katı/sıvı oranı 0.05-0.15 g/ml, reaksiyon zaman 5-20 dk ve partikül büyüklüğü -850+600 ile -90 µm aralıklarında alınmıştır. Bu şartlarda optimum değerlerin 88⁰C, 0.1 g/ml, -90 µm ve 20 dk olduğu bulunmuştur. Uleksitin çözünme yüzdesinin ise sırası ile 98.60 ve 98.36 olduğu gözlenmiştir.

Küçük ve Kocakerim. (2005), sülfürdioksit ile doyurulmuş sulardaki kil içeren uleksitin çözünmesini çalışmışlardır. Parametre olarak partikül büyüklüğü, katı / sıvı oranı, reaksiyon sıcaklığı ve karıştırma hızı seçilmiştir. Uleksitin dönüşüm hızının artan katı/sıvı oranı ve partikül büyüklüğü ile azaldığı, artan reaksiyon sıcaklığı ile arttığı gözlenmiş olup karıştırma hızının pek etkisinin olmadığı gözlenmiştir. Prosesin aktivasyon enerjisinin 49.87 kJ/mol olduğu ayrıca reaksiyon modelinin kimyasal reaksiyon kontrollü olduğu bulunmuştur.

Küçük *et al.* (2002) yaptığı bir çalışmada kil içeren Kestelek kolemanitinin SO₂ gazı ile doyurulmuş sularda çözünme kinetiği incelenmiştir. Bu çalışmada tane boyutundaki vekatı/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.

Temur *et al.* (2000) kolemanitin fosforik asit çözeltilerinde çözünürlüğünü incelemişlerdir. Çalışmada parametre olarak tane boyutu, sıcaklık, asit konsantrasyonu, katı/sıvı oranı ve karıştırma hızı parametre olarak seçilmiştir. Çözüm hızının tane boyutu ve katı/sıvı oranının azalmasıyla ve sıcaklığın artması ile arttığı, fakat karıştırma hızından etkilenmediği tespit edilmiştir. Ayrıca prosesin aktivasyon enerjisi 53,91 kJ.mol⁻¹ olarak bulunmuştur.

Küçük, (2003) orjinal uleksit cevherlerini SO₂ ile doyurulmuş sularda çözünmesini incelemiş, uleksitin SO₂ ile doyurulmuş sularda çözünmesinin optimum şartlarını belirleyerek, elde edilen çözeltileri çapraz akıs filtrasyon yöntemi ile içerdiği çözünmeyen bileşenlerden ayırarak filtrasyon neticesinde ele geçen berrak çözeltiyi püskürtmeli kurutucu ile kurutmıştır. Çalışmanın amacı dünya piyasalarında önemli bir pazar payına sahip olan monosodyum pentaboratı elde etmektir.

Tinkal'den bor kazanımı (Sinirkaya 2005), Killi üleksitin kükürtdioksit gazı ile doyurulmuş sularda çözündürülmesi (Küçük 2005), Kükürtdioksit ve borik asitle doyurulmuş çözeltilerde kolemanitin çözünmesi (Kurtbas 2006), HNO₃ çözeltisi içerisinde kolemanitten borikasit eldesinin optimizasyonu (Yesilyurt 2003) konularıda son yıllarda çalışılmış konulardandır.

Yeşilyurt (2004), tarafından yapılan bir doktora çalışmasında da, kolemanit önce flaş kalsinasyon işlemine tabi tutuldu ve daha sonra CO₂ ile doyurulmuş sularda çözünme kinetiği incelendi. Sonuçta çözünme prosesinin ürün filminden difüzyon kontrollü ve aktivasyon enerjisinin 32,8 kJ.mol⁻¹ olduğu belirlendi.

2.11. Baca Gazlarındaki SO₂'nin Giderilmesi ile İlgili Çalışmalar

Kükürt dioksidin baca gazlarından giderilmesi için yüzlerce proses geliştirilmiştir. Kimyasal madde kullanımını gerektirmeyen elektrokimyasal prosesler kükürt dioksit kirliliğinin giderilmesine önemli katkılar yapmaktadır. Bu konuda çeşitli araştırmacılar tarafından yayınlar yapılmıştır (Aurousseau *et al.* 1993).

Yakıt gazlarından SO₂ nin sülfürik asitli ortamda elektrokimyasal absorpsiyonla giderilmesi üzerine yapılan araştırmada %93 uzaklaştırma verimine %47 akım verimi ve 2.22 10⁻² kW/hm³ enerji tüketimi ile ulaşılmıştır (Ün *et al.* 2007).

Ayrıca desülfirasyon proseslerinde uygulanan bir diğer proses tipi baca gazlarını kuru veya sulu ortamda bazik maddelerle temasa getirmektir. Bu konuda yapılmış çeşitli

prosesler mevcuttur. Bu proseslerde sulu sistemlerde kireç taşı, kireç, sodyum karbonat, mağnezium oksit, kuru sistemlerde ise kireç taşı, kireç, trona gibi maddeler kullanılmıştır (Haji-Sulaiman and Scaroni 1991)

Dam-Johansen *et al.* 1991; Colue *et al.* 2004). Baca gazlarındaki SO₂ nin giderilmesi için yapılan bir çalışmada 500 ila 900°C de akışkan yatak bir reaktörde fosfat kayası kullanılmıştır. 900°C 30 dakikalık bir sürede fosfat kayasında %76 lık bir sülfatlaşma görülmüştür (Özer *et al.* 2002).

Bez filtreler yardımıyla SO₂ gideriminin modellendiği bir çalışmada, deneysel sonuçların, giriş SO₂ konsantrasyonunun giderim verimi üzerine önemli etkilerinin olmadığını, atık gaz sıcaklığındaki artışın bez filtrelerde SO₂ giderim verimini arttırdığını ve nispi nemin giderim verimine önemli etkilere sahip olduğunu göstermiştir. Ca(OH)₂'ın dönüşüm katsayısı 0,3'ten küçük olduğu zaman, giderim mekanizmasının temel olarak kimyasal reaksiyonlar tarafından kontrol edildiği, katsayının 0,3'ten büyük olduğu zaman ise SO₂ difüzyonunun mekanizma için sınırlayıcı etken olduğu tespit edilmiş ve yapılan çalışmada bez filtreler ile yüksek giderim verimlerinde SO₂ giderilebileceği belirlenmiştir (Chemanager 2008).

Farklı yapısal ve kimyasal özelliklere sahip aktif karbon kullanılarak adsorpsiyon yöntemi ile atık gazlardan SO₂ giderimine etki eden parametrelerin incelendiği çalışmada, parametre olarak SO₂ konsantrasyonu, adsorpsiyon sıcaklığı ve adsorbent olarak kullanılan malzemenin partikül boyutu seçilmiştir. Partikül boyutunun giderim verimini önemli şekilde etkilediği görülmüştür. Aktif karbonun FTIR analizlerinde içeğinde, fenolik ve lakton gruplarının varlığı tespit edilmiş ve bu grupların SO₂ gideriminde çok etkili olduğu görülmüştür (Naihua and Bin 2009).

Adsorpsiyon yöntemi ile atık gazlardan SO₂ ve NO giderimi için üç farklı özellikte aktif karbon fiberlerin kullanıldığı bir çalışmada; adsorbentler HNO₃, NaOH ve KOH ile ön arıtıma tabi tutulmuştur. Kirletici giderim verimleri 150, 200 ve 260°C sıcaklıklarda belirlenmiştir. Deneysel sonuçlar herhangi bir ön işleme tabi tutulmamış aktif karbonla

optimum şartlarda %56 SO₂ ve %27 NO gideriminin gerçekleştirildiğini göstermiştir. Ön işleme tabi tutulan bütün adsorbentlerle elde edilen giderim verimleri artmıştır. İncelenen bütün aktif karbon türleri için adsorbentin por yapısı ve fonksiyonel gruplarının giderim verimi üzerine çok önemli etkilere sahip olduğu tespit edilmiş ve en iyi giderim verimlerinin 200⁰C’de gerçekleştiği görülmüştür (Karatepe *et al.* 2008).

Hidrofobik poroz membran ünitesine sahip gaz-sıvı kontaktör ile SO₂ giderimi incelenmiş ve kritik kırılma noktası basıncı tespit edilmeye çalışılmıştır. Kritik kırılma noktası basıncı saf suda, NaOH içeren suda ve Na₂SO₃ içeren suda gerçekleştirilmiştir. Polimer membranlar ile sulu elektrolit çözeltileri içinde seçici olarak SO₂ absorpsiyonunun gerçekleştiği görülmüştür. Adsorbent olarak saf su, NaOH çözeltisi ve Na₂SO₃ çözeltisi kullanılmıştır. Farklı membranlar yardımıyla SO₂ giderim performansı, adsorbent konsantrasyonu, SO₂ konsantrasyonu ve besleme akış hızı gibi parametreler varlığında incelenmiştir. Adsorbent konsantrasyonu arttıkça giderim veriminin arttığı, fakat SO₂ konsantrasyonu ve besleme akış hızının artmasının giderim verimini azalttığı tespit edilmiştir (Liu 2008).

Elektrokimyasal absorpsiyon ve oksidasyon yöntemi ile baca gazında bulunan SO₂ gideriminin incelendiği çalışmada, giderim verimi üzerine etkileri olabilecek reaktör dizaynı, elektrot düzenlemesi gibi parametreler akım yoğunluğu, sıcaklık, elektrolit akış hızı, gaz akış hızı, gaz karışımının içeriği ve başlangıç SO₂ konsantrasyonu gibi çalışma parametreleri dikkate alınarak incelenmiştir. Denemeler, 50 cm yüksekliğinde ve 7,5 cm iç çapında olan elektrokimyasal reaktörde gerçekleştirilmiştir. Denemeler sonucunda, %93 giderim veriminin düşük enerji maliyetleri ile sağlanabileceği sonucuna varılmıştır (Hyunsoo *et al.* 2008).

Pomzanın SO₂ giderim kapasitesini belirlemek amacıyla N₂ ve N₂+CO₂’nin ortamda bulunması halinde bir dizi denemenin gerçekleştirilmiş, SO₂ giderim verimine ortamda su bulunmasının etkileri incelenmiş ve bu amaç doğrultusunda adsorbent farklı miktarlarda nemlendirilerek kullanılmıştır. Nemlendirilmemiş adsorbentle, 16,26 mg SO₂/g pomzalık bir giderim gerçekleşirken %22 nemlendirilen adsorbentle aynı

şartlarda 33,4 mg SO₂/g pomza değerine ulaşılmıştır. CO₂'nin ortamda bulunması SO₂ giderim verimini önemli şekilde azaltmıştır (Umran *et al.* 2007).

Baca gazlarının atmosfere salınımını engellemek, kömürden kok üretiminde kullanmak ve ideal şartların belirlenmesini gerçekleştirmek için yapılan çalışmada baca gazında bulunan SO₂ kömürden kok eldesinde aktivasyon prosesinde kullanılmıştır. çalışmada, üç farklı kömür kullanılarak kok üretimine baca gazlarının etkileri incelenmiş ve deneysel parametre olarak, kömürün partikül boyut dağılımı, aktivasyon sıcaklığı, aktivasyon zamanı ve aktivasyonu sağlayacak baca gazlarının içeriği ve miktarı seçilmiştir. Elde edilen deneysel veriler, baca gazının kömürün koklaştırılması için kullanılabilirliğini göstermiştir. Böylece atmosferde kirlilik oluşturan baca gazları hem giderilmiş hem de farklı bir proseste yardımcı madde olarak kullanılmıştır (Jianjun *et al.* 2008).

CaO/aktif karbon sorbentleri üzerine SO₂ tutulumunu etkileyen parametrelerin incelendiği çalışmada, parametre olarak reaksiyon zamanı, SO₂'nin kısmi basıncı, farklı CaO miktarları ve O₂ varlığı gibi değişkenler incelenmiştir. Bütün şartlarda, sorbent içerisine iyi dağılmış CaO'in giderim verimini aktif karbona kıyasla daha çok artırdığı gözlenmiştir. Gaz karışımında O₂'in bulunması durumunda, SO₂ giderim veriminin, SO₂'nin kısmi basıncına bağlı olmadığı anlaşılmıştır. Giderimin aktif karbon üzerine kirleticinin fiziksel adsorpsiyonu sonucu gerçekleştiği görülmüştür. SO₂ tutulumu 100-250⁰C'de CaO yüzeyinde, 300⁰C'nin üzerinde ise CaO'in genelinde gerçekleşmiştir. O₂'nin ortamda bulunması halinde, yüksek sıcaklıklarda oluşacak karbonun gazifikasyonunu engellemek için denemelerin 300⁰C'den düşük sıcaklıklarda yapılması gerektiği anlaşılmıştır. Optimum şartlarda elde edilen giderim verimlerinin yanı sıra tükenmiş adsorbentlerin rejenerasyonun 80⁰C'de gerçekleştirilebileceği tespit edilmiştir (Macias-Pérez *et al.* 2008).

Hidrofobik mikropor gözenek boyutuna sahip membran reaktör kullanılarak CO₂ ve SO₂'nin membran adsorpsiyonu ile giderimini amaçlayan çalışmada, sıvı adsorbent olarak NaOH, K₂CO₃, alkanolaminler ve Na₂SO₃ kullanılmıştır. Elde edilen deneysel

sonuçlar CO₂'nin alkali ve alkanolamin çözeltilerinde başarılı bir şekilde giderildiğini göstermektedir. Sıvı akış hızı ve çözelti konsantrasyonu düşük olduğu durumlarda seçici olarak SO₂ giderim veriminin gerçekleştirilebileceği tespit edilmiştir (Susumu and Hiroshi 1994).

Atık gaz karışımından SO₂ giderimini gerçekleştirebilmek için desülfirizasyon ünitesi olarak üç aşamalı akışkan yatak adsorplayıcı geliştirilerek sürekli modda çalıştırılmıştır. Oda sıcaklığında reaktör içerisinde granüler CaO partikülleri yüzeyinde SO₂'nin kimyasal sorpsiyon yardımıyla gaz karışımından uzaklaştırılması esas alınmıştır. Elde edilen deneysel sonuçlar ışığında, bu tür bir reaktörün kullanılmasının temelde iki büyük avantajının olduğu saptanmıştır; Bunlar, yüksek kütle transferi hızı ve yüksek gaz-katı temas sürelerinin elde edilmesidir. Denemelerde parametre olarak, sorbent akış hızı, gaz akış hızı ve savak yüksekliğinin kimyasal sorpsiyona etkileri seçilmiştir. Elde edilen deneysel veriler, 500 ppm SO₂'nin düşük gaz akış hızında, yüksek katı akış hızında ve 70 mm'lik savak yüksekliğinde, yaklaşık olarak %65 civarında giderilebileceğini göstermektedir (Mohanty *et al*, 2009).

Membran reaktör kullanılarak baca gazından SO₂ giderimi için adsorbent olarak deniz suyunun kullanıldığı çalışmada, deniz suyunun SO₂ giderimi için uygunluğunun araştırılmasında pH değeri 8,35 olan NaOH çözeltisi ve deniz suyu kullanılmıştır. Gaz ve sıvı arasındaki basınç farkı, adsorbentin akış hızı, besleme gazının akış hızı ve konsantrasyonu çalışma parametreleri olarak ele alınmış ve giderim verimine etkileri incelenmiştir. Elde edilen deneysel sonuçlar CO₂-H₂O-HCO₃⁻-CO₃²⁻ denge sisteminin varlığından dolayı, deniz suyunun kütle transfer katsayısının pH değeri 8,35 olan NaOH'lı çözeltinin kütle transfer katsayısından iki kat daha büyük olduğunu göstermektedir. Buna ilaveten, deniz suyunun SO₂ konsantrasyonunda oluşacak şok yüklemelere karşı oldukça esnek olduğu tespit edilmiştir. Deniz suyu adsorbent olarak kullanıldığında, gaz ve sıvı arasındaki basınç gradyeni, penetrasyon basıncı seviyesinde tutulduğunda, membran reaktör çok yüksek kütle transfer katsayısına ulaşmaktadır. Membran reaktörün transfer hızı, baca gazının akış hızının artması ile birlikte artış göstermektedir ve deniz suyu adsorpsiyonu ile membran reaktörün kullanımının sahil

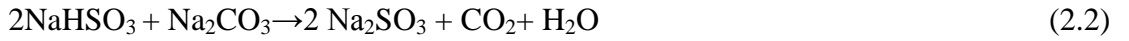
bölgelerinde SO₂ giderimi için yeni bir arıtma alternatifi olabileceği tespit edilmiştir (Xueyan *et al.* 2008).

Patentli bir çalışmada gaz akımlarından SO₂ nin tutulması kalsiyum hidroksitle gerçekleştirilmiş ve giderim kapasitesini artırmak için 250-5000 ppm MgO veya Mg(OH)₂ ilave edilmiştir (Carter and Wheelock 1975).

Bunların dışında, baca gazlarındaki kükürt dioksitin soda veya sodyum hidroksit çözeltileriyle reaksiyona sokularak sodyum sülfite elde edildiği birçok patentli çalışma da mevcuttur. Bu çalışmalarda baca gazı sodyum karbonat çözeltilerinden geçirilerek



Reaksiyonuna göre sodyum bisülfite ve bu çözeltinin de soda ile nötralizasyonu ile



Reaksiyonuna göre sodyum sülfite elde edilmektedir (Carter and Wheelock, 1975, Shibata and Morita 1972, Hoffman *et al.* 1977, Künkül *et al.* 1997, Kocakerim *et al.* 1993). Sodyum sülfite tekstil, kağıt ve gıda sanayinde kullanılan önemli bir hammaddedir.

Bazı bor minerallerinin CO₂ ve SO₂ ile reaksiyonları incelenmiştir. Bu reaksiyonlarda genellikle çözünmenin kinetiği ve mekanizması üzerinde durulmuştur. CO₂ ile doyurulmuş amonyak çözeltilerinde üleksitin çözünme kinetiğinin incelendiği diğer bir çalışmada, üleksitin çözünme hızının yalancı birinci mertebe olarak tanımlanabileceği sonucuna varılmıştır. Araştırmacılar bu prosese ait aktivasyon enerjisini 55 kJ.mol⁻¹ olarak bulmuşlardır (Künkül *et al.* 1997). CO₂ ile doyurulmuş sularda üleksitin çözündürüldüğü bir çalışmada da çözünme hızı üzerine sıcaklık ve tane boyutunun etkisi araştırılmıştır (Kocakerim *et al.* 1993). Üleksitin SO₂ ile doyurulmuş sularda

çözünme kinetiğinin incelendiği bir diğer çalışmada 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 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 (Küçük *et al.*2002). Araştırmacılar, Alkan ve Kocakerim(1987)'in bulduğu $58,01 \text{ kJ.mol}^{-1}$ lük aktivasyon enerjisindeki azalmanın cevherin içerdiği killerden ileri geldiğini öne sürmüşlerdir. Küçük ve Kocakerim, kükürt dioksitle doyurulmuş sularda uleksitin çözünürlüğünün optimizasyonunu incelemişlerdir (Küçük and Kocakerim 2005). Ancak bu çalışmalarda genellikle düşük katı/sıvı oranlarında çalışılmış ve reaksiyonlar oluşan bor bileşikleri bakımından değerlendirilmiş, karbonatlı ve sülfütlü ürünler ile CO_2 ve SO_2 giderimleri bakımından değerlendirilip değerlendirilemeyeceği inceleme konusu yapılmamıştır. Ayrıca çözünme reaksiyonları üzerinde basıncın etkisi de incelenmemiştir.

3. MATERYAL ve METOD

3.1. Deney Tasarımı ve Taguchi metodu

Deney tasarımının ilk bilinen uygulaması 1920'lerde İngiliz istatistikçisi Sir Roland Fisher tarafından yapılmış ve geliştirilerek deney verilerinin analizi için klasik bir yöntem olan varyans analizi yöntemi elde edilmiştir. Başlangıçta sadece tarım sektöründe uygulanan bu yöntem daha sonra kimya ile ilaç sektöründe uygulama alanı bulmasına rağmen 1970'lere kadar son derece kısıtlı kalmıştır. Deney tasarımı ve optimizasyon 1980'lerin başında Profesör Genichi Taguchi önderliğinde yoğun ve etkili olarak uygulanmaktaydı. Taguchi deney tasarımının üretimde uygulanmasında yenilikler yapmış ve başarılı uygulamalarla yöntemin imalat sektöründe kabul görmesini sağlamıştır.

Genel olarak incelenen bir sistemde meydana gelen değişimlerin nedenini araştırmak ve bu değişimleri ortadan kaldırmaya ve değişimlere karşı sistemi güçlendirmeye yönelik olarak deneysel tasarım yöntemleri yapılmaktadır. Aynı zamanda deneysel tasarım yöntemlerinin amaçlarından biride en az sayıda çok fazla sayıda bilgi elde edilmektedir. Bu bağlamda aşağıda sıralanan bazı yöntemler geliştirilmiştir.

1. Herdefasında bir faktörü değiştirerek deney yapma

2. Klasik istatistiksel deney tasarımı

—Tam faktöriyel deney tasarımı

— Kesirli faktöriyel deney tasarımı

—Taguchi deney tasarımı

1. Her defasında bir faktörü değiştirerek deney yapma: Bu tasarımda parametrelerin etkilerini belirleyebilmek için her defasında bir parametrenin değiştirilmesiyle deney yapılabilir. Adından da anlaşılacağı üzere bir parametrenin etkisini belirleyebilmek için

diğer parametreler sabit tutularak o parametrenin düşük ve yüksek seviyeleri kullanılarak deney yapılır. Ancak deney sayısının fazla olması ve optimum çalışma şartlarının her zaman belirlenmesi gibi olumsuzluklar bu yöntemin ekonomik pratik ve etkinlik açısından uygun olmadığını göstermektedir.

2. Klasik istatistiksel deney tasarımı: İlk kez Fisher tarafından ortaya atılan bu deney tasarımı günümüzde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu deney tasarımı tam faktöriyel deney tasarımı ve kesirli deney tasarımı gibi yöntemleri içermektedir.

Tam faktöriyel deney tasarımı: Performans değerini etkileyen faktörlerin mümkün olan tüm kombinasyonları incelenmektedir. Bunun için her defasında bir faktör değiştirilerek deneyler yapılır. Asıl etkilerin yanı sıra bileşik etkilerinde belirlenmesine olanak sağlanması bir avantaj gibi görünse de faktör ve seviye sayısı arttıkça deney sayısında üssel bir artış olacağından hem maliyet hem de zaman kaybına sebep olmaktadır.

Kesirli faktöriyel deney tasarımı: Parametre ve seviye sayısının fazla olduğu çalışmalarda tam faktöriyel deney tasarımı kullanmak mümkün olmayabilir. Bunun için alternatif olarak kesirli faktöriyel deney tasarımı kullanılabilir. Bu tasarımda asıl etkiler hesaplanırken bazı bileşik etkilerin ihmal edilmesi söz konusudur. Ancak bu tasarımdaki amaç elde edilecek bilgiden bir miktar fedakârlık yaparak daha kısa sürede ve daha ekonomik tasarım sağlanmaktadır.

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

Deneylerin yapılabilirliğini sağlamak için kesirli faktöriyel tasarıma alternatif olarak kullanılabilir. Kesirli faktöriyel tasarımdaki amaç ikili veya daha yüksek dereceli

etkileşimleri ihmal ederek deneyleri daha ucuza mal etmektedir. Klasik istatistiksel tasarımların amacı performans değerini hedeflenen değere getirmek olup hedef civarındaki değişkenle ilgilenilmez. Oysa kitle üretiminde karşılaşılan en önemli problem performans değerindeki değişkenliktir.

Klasik istatistiksel tasarımda kontrol edilemeyen faktörler deneylerde incelenmediği için, deneyler üzerinde bazı sınırlamalar olmaktadır. Deneysel malzemedeki heterojenliğin etkisini ortadan kaldırmak için rastgeleleştirme kullanılmaktadır. Böyle bir hareket tarzı ile kontrol edilemeyen faktörlerdeki beklenmeyen değişkenlerin (sıcaklık, basınç vb) olumsuz etkileri azaltılabilir. Ancak bütün kontrol edilemeyen faktörlerin performansı 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. Örneğin, 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 toplanabilirliğin bozulması nedeniyle laboratuvar ortamında belirlenen değerler gerçek üretim şartlarında elde edilmeyebilir (Çelik 1996).

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, birçok araştırmacıyı bu alana yöneltmiş ve aşağıda sıralanan bazı yöntemler geliştirilmiştir (Alsaran 2001).

Taguchi deney tasarımı: Japon bilim adamı Genichi Taguchi'nin geliştirmiş olduğu metod maliyeti minimum seviyede tutmak için en az sayıda deney yapma prensibine dayanan fraksiyonel faktöriyel tasarım prensibine dayanmaktadır. Bir ürünün tasarım aşamalarında optimum değerlerin belirlenmesi için çok sayıda kontrol edilebilen ve kontrol edilemeyen faktörler vardır. Bu faktörler kendi aralarında da etkileşim

içindedirler. Bu kontrol edilebilen ve kontrol edilemeyen faktörlerin, ürün ve ürünün performansına olan etkilerinin birlikte belirlenebilmesi için en etkin yöntem istatistiksel deney tasarımıdır. Bu deney tasarımı aracılığıyla birçok faktörün ürün üzerindeki bu etkileşimleri düşük maliyetle belirlemek ve değişkenliğe neden olan parametrelere karşı önlemler henüz tasarım aşamasında alınabilmektedir (Şirvancı 1997). Taguchi metodunda bir ürünün optimum çalışma şartları ürünün veya prosesin kullanılacağı çevresel şartların ve üretimlerinde kullanılan bileşenlerin durumları göz önüne alınarak belirlenmelidir. Taguchiye göre ürünün kalitesini artırmak için en belirgin aşama hem ürün hem de proses tasarımı için parametre tasarımı aşamasıdır. Ürünü ve prosesi etkileyen parametreler;

1. Kontrol edilebilen parametreler
2. Kontrol edilemeyen parametreler

Olmak üzere iki guruba ayrılmaktadır. Parametre tasarımında amaç, üründe ve proseste değişkenlik(hedeflenen değerlerin dışında kalanlar) ortaya çıkartan ve kontrol edilemeyen parametrelere karşı kontrol edilebilen parametrelerin değerlerini optimal seçerek ürün ve prosesteki farklılığı minimuma çekmektir (Şirvancı 1997). Çok yüksek maliyet gerektirmesi nedeniyle kontrol edilemeyen parametrelerin olumsuz etkilerini belirleyip ortadan kaldırmak yerine, bunların olumsuz etkilerini kaldıracak yada aza indirecek kontrol edilebilen parametrelerin değerleri araştırılmalıdır. Kontrol edilebilen parametrelerin ürün performansına etkileri; kontrol parametreleri, düzeltme parametreleri ve etkisiz parametreler olmak üzere üç sınıfta toplanabilir. Deney sonunda elde edilen verilere göre bu sınıflandırma yapılarak; kontrol parametreleri kullanılarak ürün performansındaki değişkenlik azaltılır. Düzeltme parametreleri kullanılarak ürün performansı istenen değerine getirilir. Etkisiz parametrelerin de en ekonomik değerleri seçilir (Beşe 2002). Genellikle ürün veya prosesin her birinin performans karakteristiği nominal değer veya hedef değere sahip olmalıdır. Amaç bu hedef değer etrafındaki değişebilirliği azaltmaktır. Deneysel çalışma sonunda belirlenecek optimal çalışma şartları, farklı zamanlarda ve farklı çalışma ortamlarında her zaman aynı veya birbirine çok yakın performans değerini verebilmelidir. Bunun için kullanılacak optimizasyon

kriteri, performans değeri etrafındaki değişkenliğin minimum düzeyde tutulmasını kontrol edebilmelidir. Taguchi'ye göre, böyle bir optimizasyon kriteri performans istatistiğidir (Kurdal 2005).

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

Optimum şartlar belirlendiğinde bir doğrulama deneyi yapmak iyi bir uygulamadır ve bununla birlikte optimum olmayan şartlarda yürütülen deney sonuçlarından optimum şartlardaki performansı tahmin etmek mümkündür. Taguchi, tüm analizi gerçekleştirmek için iki farklı yöntem ileri sürmüştür. Birincisi bir tek çalışmanın sonucunu veya tekrarlanan çalışmaların ortalamalarını ana etki ve yukarıda ifade edilen ANOVA analizleri ile değerlendirilen standart yaklaşımdır. Çok parametrelili çalışmalar için kuvvetle önerilen ikinci yaklaşım ise, analizdeki aynı adımlar için S/N oranı(sinyal/gürültü) kullanılır. S/N analizi, sonuçlardaki değişimlerden proses şartları için en sağlıklı gurubu belirler (Temur 2004).

Elde edilen herhangi bir ürünün kalitesinin ölçüm niteliğine bakılmaksızın tek bir kriterle ya da birden çok kriterin bir kombinasyonu ile ölçüldüğünden, yapılan ölçüm aşığıdaki üç karakteristiğinin birine ait olacaktır (Roy 1988).

1. Daha büyük iyi
2. Daha küçük iyi
3. Nominal değer daha iyi

Birden çok performans karakteristiğini kullanarak bir prosesin optimizasyonu için

Taguchi metodunun uygulanmasında deneylerin ve analizlerin yapılması, deney tasarımının planlanması ve deney sonuçlarının doğruluğunu teyit edilmesi sekiz aşamada gerçekleşmektedir (Phadke 1989).

- Ana fonksiyonların, yan etkilerin ve başarısız yöntemlerin teşhis edilmesi
- Kalite kayıplarını değerlendirmek için test şartları ve gürültü faktörlerinin teşhisi
- Optimize için hedef fonksiyonunu ve incelemek için kalite karakteristiğinin teşhisi
- Kontrol faktörleri ve onların değişimli seviyelerinin teşhis edilmesi
- Matris deneylerinin dizaynı ve veri analiz prosedürünün tanımlanması
- Matris deneyleriyle bağlantı kurulması
- Veri analizi kontrol faktörleri için optimum seviyelerin belirlenmesi ve bu şartlar altında performansın gözlenmesi
- Doğrulama deneylerinin yapılması

Parametre optimum seviyelerinin tespit edilmesinde, yukarıda bahsedilen üç karakteristiğe ait performans istatistiği formülleri şöyledir:

Daha büyük daha iyi durum için:

$$SN_L = -10 \log \left[\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{1}{Y_i^2} \right] \quad (3.1)$$

Daha küçük daha iyi durum için:

$$SN_s = -10 \log \left[\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n Y_i^2 \right] \quad (3.2)$$

Hedef değer daha iyi:

$$SN_s = -10 \text{Log} \left[\sum_{i=1}^n Y_i^2 / S^2 \right] \quad (3.3)$$

Yukarıdaki denklemlerde, n tekrar edilen deney sayısı; y_i performans değerini; SN_L , SN_s , ve SN_T performans istatistiklerini göstermektedir. Bir proseste amaç maksimum değere ulaşmak ise, SN_L değerini maksimum yapan parametre seviyeleri optimumdur. Eğer amaç minimuma ulaşmak ise bu durumda SN_s yi maksimum yapan parametre seviyeleri optimumdur.

Taguchi yönteminde optimum çalışma şartlarına karşılık gelen deney, yapılan deney planında mevcut değilse performans değeri yani çözündürme yüzdesini tahmin edilebilmek için aşağıdaki eşitlik 3.4'den yararlanarak ilave bir model kullanılabilir

$$Y_i = \mu + X_i + e_i \quad (3.4)$$

Burada Y_i : i.deneyin tahmin edilen performans değeri, μ : Performans değerinin toplam ortalaması, X_i : i.deneyde kullanılan parametre seviyelerinin toplam etkinlik boyutu, e_i : deneysel hatadır. Deneysel sonuçlara bağlı olarak hesaplanan Y_i eşitliği bir nokta tahmini olduğundan dolayı ilave bir modelin yeterli olup olmadığını belirlemek için tahmin hatası için güven aralığı oluşturulmalıdır. Bu güven aralığı aşağıdaki eşitlikle bulunur (Roy 1990).

$$S_e = \pm 2 \sqrt{\left[\frac{1}{n_0} \right] * \sigma_e^2 * \left[\frac{1}{n_r} \right] \sigma_e^2} \quad (3.5)$$

$$\sigma_e^2 = \frac{\text{Hatanın kareler toplamı}}{\text{Hatanın serbestlik derecesi}} \quad (3.6)$$

$$\frac{1}{n_o} = \frac{1}{n} + \left[\frac{1}{n_{Ai}} - \frac{1}{n} \right] + \left[\frac{1}{n_{Bi}} - \frac{1}{n} \right] + \left[\frac{1}{n_{Ci}} - \frac{1}{n} \right] \quad (3.7)$$

S_e : parametrelerin etkileri için güven aralığı, n_{A1} : A parametresine ait deney sayısı, σ_e^2 : hatanın varyansdır (Phadke 1989). Eğer tahmin hatası bu limitlerin dışında ise ilave bir model de yeterli olmayabilir. Aksi takdirde ilave bir model yeterlidir. Deney sonuçları yüzde olarak verilmişse Y_i eşitliği kullanılmadan önce elde edilen yüzde değerlerin omega dönüşümü yapılır. Daha sonra elde edilen değerlerden optimum şartlar için tahmin edilen omega değeri

$$\Omega(\text{db}) = -10 \text{Log} \left(\frac{1}{P} - 1 \right) \quad (3.8)$$

eşitliği kullanılarak bulunur. Hesaplamalar yapıldıktan sonra aynı eşitlik kullanılarak ters dönüşüm yapılır.

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 $2 \times 25 = 50$ tane deney yapıldı. Ancak, tam faktöriyel deney tasarımı kullanılırsa, $2 \times 5^6 = 31250$ tane deney yapılması gerekirdi. Bu da çok büyük bir oranda zamandan, malzemedan, emekten, vs. tasarruf etmemizi sağlar. Deneysel maliyetleri minimuma seviyede tutan Taguchi yönteminin diğer klasik deney tasarım yöntemlerine göre avantajı, performans değerinin ortalamasını hedeflenen düzeye getirirken, hedef civarındaki değişkenliği minimum yapması ve laboratuvar ortamında elde edilen optimum şartların gerçek üretim ortamında da elde edilebilmesidir (Çopur 2002).

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, Ürün tasarımı ve proses tasarımı açısından ikiye ayırıyor. Kalite sağlama aşaması olarak, hem ürün tasarımı için hem de proses tasarımı için, üç kalite aşaması; Sistem tasarımı, Parametre tasarımı, Tolerans tasarımı, olarak tanımlanabilir. 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).

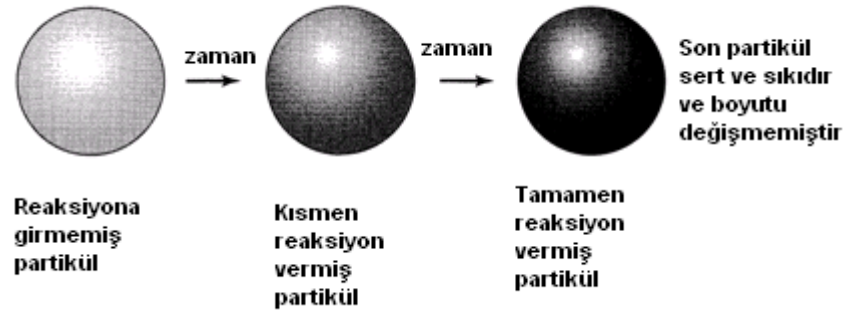
Taguchi yönteminin diğer istatistik yöntemlerinden farkı; bir deneyi etkileyen parametreleri, kontrol edilebilen ve kontrol edilemeyen olmak üzere iki grupta incelemesi ve çok sayıda parametreyi ikiden fazla seviyede incelemeye imkan sağlamasıdır. Ayrıca performans değerinin ortalamasını hedeflenen düzeye getirirken, hedef civarındaki değişkenliği minimum yapmasıdır. Bir başka farkı da laboratuvar ortamında elde edilen sonuçların gerçek üretim ortamında da elde edilebilmesidir (Küçük 2003).

3.2. Heterojen Reaksiyon Kinetiği

Akışkan-tanecik reaksiyonları heterojen reaksiyonlardır. Bu tür reaksiyonlarda bir gaz veya bir sıvı akışkan bir katı ile temasa girer, onunla reaksiyon verir ve ürünlere dönüşür.



Reaksiyon esnasında kabuk teşkil etmeyen bir kül olarak kalan safsızlıklar büyük miktarlarda olduğu veya reaksiyonlarla katı bir ürün olduğu zaman katı tanecikler boyutça değişmeden kalırlar (Şekil 3.1). Eğer ürünler kabuk oluşturmaz ise taneciğın boyutu gittikçe küçülecektir (Şekil 3.2) (Smith J.M. 1981, Levespiel 1999) .



Şekil 3.1. Reaksiyona giren katı taneciklerin davranışı



Şekil 3.2. Reaksiyona giren katı taneciklerin başka bir davranışı

Akışkan-tanecik reaksiyonlarının hızlarının incelenmesinde homojen reaksiyonların incelenmesinde göz önüne alınan faktörlere ilaveten fazlar arasındaki kütle transferinin ve bu fazların temas şekillerinin de göz önüne alınması gerekir

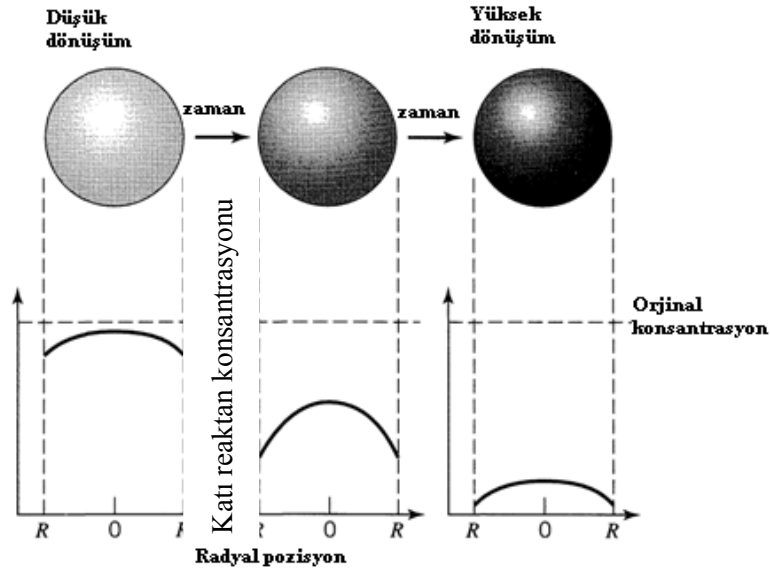
Reaksiyonların hız ifadelerini türetmek için biri ilerleyen dönüşüm modeli, diğeri ise reaksiyon vermemiş nüve modeli olmak üzere iki modelden birinin seçilmesi gerekir. İlerleyen dönüşüm modelinde reaksiyon veren akışkanın katı taneciğe girdiği ve dataneciğin her tarafında reaksiyon verdiği kabul edilir. Bu reaksiyon, tanecik içerisinde farklı noktalarda, muhtemelen farklı hızlarda meydana gelir ve reaksiyon devam ettiği sürece daima taneciğin merkezi istikametinde henüz reaksiyona girmemiş bir nüve vardır.

3.2.1. İlerleyen dönüşüm modeli

Katı reaktanın gözenekli olduğu ve akışkanın taneciğin içine kolayca nüfuz edebildiği hallerde akışkan ile katı arasındaki reaksiyonun homojen bir ortamda meydana geldiği ve homojen reaksiyon hızının sistemi kontrol ettiği düşünülebilir (Şekil 3.3). Böyle reaksiyonların hızı homojen reaksiyonlar için kullanılan hız denklemleri ile ifade edilebilir. Örneğin, birinci ve ikinci derece homojen reaksiyon modelleri için eşitlikler aşağıdaki gibi verilebilir:

$$-\ln(1 - X) = kt \text{ (Birinciderece reaksiyon hız eşitliği)} \quad (3.10)$$

$$-\frac{X}{1 - X} = kt \text{ (İkinci derece reaksiyon hız eşitliği)} \quad (3.11)$$



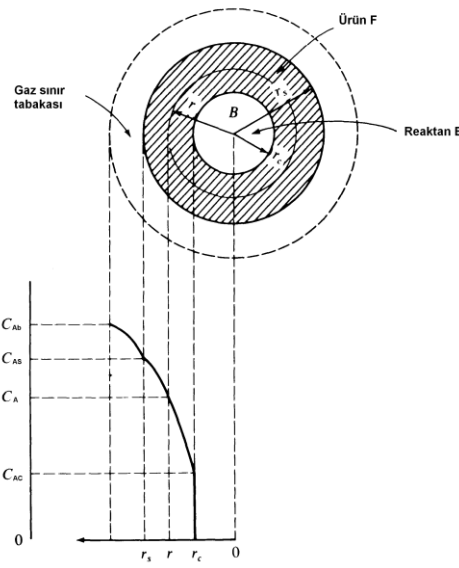
Şekil 3.3. İlerleyen dönüşüm modeline göre, reaksiyonun katı taneciğin başından sonuna kadar sürekli olarak ilerlemesi

3.2.2. Sabit boyutlu taneciklerde reaksiyon vermemiş nüve modeli

Bu modelde ise reaksiyon başlayınca, reaksiyon ürünü bir katı meydana gelir ve zaman ilerledikçe bu katı kalınlığı artar. Ama reaksiyon devam ettiği müddetçe bir nüve mevcuttur. Kısmen reaksiyona girmiş olan katı taneciklerin ara kesitini incelerken reaksiyona girmemiş katı maddenin bir kül veya ürün tabakası ile çevrildiği görülür(Şekil 3.4). Boyutu değişmeyen küresel tanecikler için reaksiyona girmemiş nüve modelinde akışkan ile katı arasındaki reaksiyonda beş direnç söz konusudur.

- Akışkanın akışkan külesinden kül filmi yüzeyine gelinceye kadar bir akışkan filmi direnci,

- Akışkanın kül filminden reaksiyon yüzeyine geçerken bir kül (ürün) filmi direnci,
- Reaksiyon yüzeyinde katı ile reaksiyon direnci
- Reaksiyon yüzeyinde meydana gelen gaz veya sıvı ürünler kül filminden akışkan filmine geçerken bir kül filmi direnci
- Reaksiyon ürünü akışkan filminden akışkanın ana kütesine geçerken bir akışkan filmi direnci.



Şekil 3.4. Reaksiyona girmemiş nüve modelinde konsantrasyonu profili

İncelenen sistemde bu kademelerin hepsi her zaman bulunmaz. Bu kademelerin her biri reaksiyonun hızı üzerinde bir direnç etkisi gösterirler ve bu dirençler sistemden sisteme büyüklükçe fark ederler. Böyle sistemlerde en yüksek direnci gösteren kademe, hızı kontrol eden kademe olur. Bu dirençler seri olarak birbirini takip ettiği için toplam direnç, seri olarak elektrik devrelerinin hesaplanmasına benzer şekilde hesaplanır. Eğer bu reaksiyonlarda gaz ürünler yok ise, veya reaksiyon tersinmez ise önceden sayılan kademelerden son ikisi reaksiyon direncine doğrudan doğruya bir katkıda bulunmazlar. Küresel tanecikler halinde a daki direnç akışkan filminden difüzyon, b deki direnç ürün veya kül filminden difüzyon, ve c deki direnç ise kimyasal reaksiyonla kontrol edilen sistemlere tekabül eder.

3.2.2.a. Akışkan filminden difüzyon kontrollü sistemler

Eğer kül poroz bir yapıya sahipse ve reaksiyonda çok hızlı ise bu durumda kül direnci ihmal edilebilir ve reaksiyon akışkan filminden difüzyon kontrollü olur. Reaksiyon, reaksiyona girmemiş nüve ile kül arayüzeyinde gerçekleşir ve sistem akışkan filminden akışkan reaktanın difüzyonu ile kontrol edilir. Reaksiyon hızının yüksek olması dolayısıyla reaksiyon yüzeyinde akışkan reaktanın tükendiği kabul edilir. Bu sistem için integre hız eşitliği şu şekilde ifade edilir:

$$X_B = \frac{3bk_g M_B (C_A)_b}{\rho_B r_s} t \quad (3.12)$$

Burada, b Eşitlik 9 daki stokiometrik katsayı, k_g , kütle transfer katsayısı, M_B , B katı reaktanın mol ağırlığı, $(C_A)_b$ akışkan kütlede A akışkan reaktanın konsantrasyonu, ρ_B , B katı reaktanın molar yoğunluğu, r_s , reaksiyona girmemiş nüvenin yarıçapı, t zaman ve X_B B katı reaktanın dönüşüm kesridir.

3.2.2.b. Üründen difüzyon kontrollü sistemler

Arayüzeyde hızlı bir kimyasal reaksiyon ve düşük D_e halinde ürün tabakasından difüzyon, hızı kontrol edebilir. Bu durumda integre hız eşitliği şu şekilde ifade edilir:

$$1 - 3(1 - X_B)^{2/3} + 2(1 - X_B) = \frac{6bD_e M_B (C_A)_b}{\rho_B r_s^2} t \quad (3.13)$$

Burada, b Eşitlik 9 daki stokiometrik katsayı, D_e , difüzyon katsayısı, M_B , B katı reaktanın mol ağırlığı, $(C_A)_b$ akışkan kütlede A akışkan reaktanın konsantrasyonu, ρ_B , B katı reaktanın molar yoğunluğu, r_s , reaksiyona girmemiş nüvenin yarıçapı, t zaman ve X_B B katı reaktanın dönüşüm kesridir.

3.2.2.c. Kimyasal reaksiyon kontrollü sistemler

Reaksiyonun ilerlemesi kül veya ürün tabakasının mevcudiyetinden etkilenmiyorsa reaksiyona giren madde miktarı reaksiyona girmemiş nüve yüzeyi ile orantılı olacaktır. Böyle durumda r_c deki reaksiyon basamağı hızı kontrol edecektir. Bu durumda integre hız eşitliği şu şekilde ifade edilir:

$$1 - (1 - X_B)^{1/3} = \frac{bkM_B(C_A)_b}{\rho_B r_s} t \quad (3.14)$$

Burada, b Eşitlik 9 daki stokiometrik katsayı, k , yüzey reaksiyon hız sabiti, M_B , B katı reaktanının mol ağırlığı, $(C_A)_b$ akışkan kütlesinde A akışkan reaktanının konsantrasyonu, ρ_B , B katı reaktanın molar yoğunluğu, r_s , reaksiyona girmemiş nüvenin yarıçapı, t zaman ve X_B B katı reaktanının dönüşüm kesridir.

3.3. Materyallerin Temini ve Hazırlanması

Çalışmalarda kullanılan atık uleksit cevheri Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğünün Bigadiç'deki tesislerinden temin edilmiştir. Bu örnekler öğütülmüş ve elenerek fraksiyonlarına ayrılmıştır. Optimizasyon çalışmaları için -600, -355, -250, -180 ve -150 μm , kinetik çalışmalar için -600+355, -355+250, -250+180 ve -180+150 μm tane boyutunda örnekler hazırlanmıştır. Bu fraksiyonların bileşimleri aşağıda Çizelge 3.1'de verilmektedir.

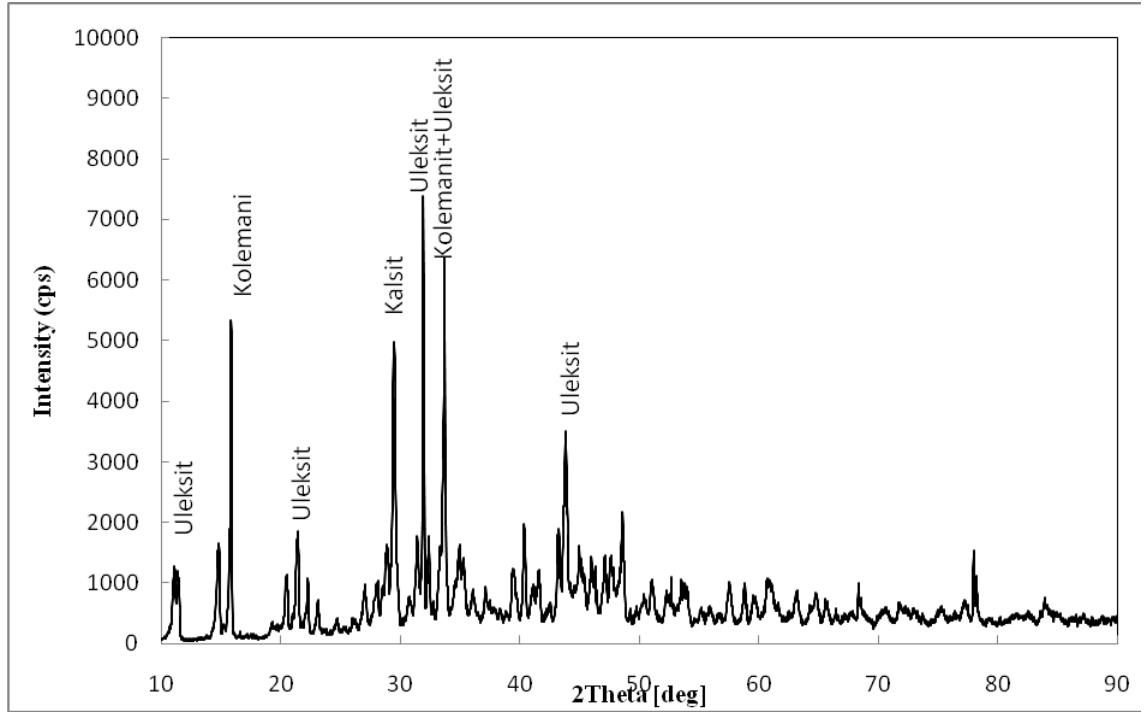
Çizelge 3.1. Çalışmalarda kullanılan atık uleksit cevheri fraksiyonları ve kimyasal analizleri

Fraksiyonlar (μm)	Bileşenler(%)						
	B ₂ O ₃	Na ₂ O	CaO	MgO	C	K.K*	A.Ç.K.***
-600	26,19	2,89	27,59	3,47	3,90	35,58	7,55
-355	26,82	3,19	27,32	3,27	3,09	32,74	7,49
-250	27,83	3,57	24,02	3,27	2,85	33,36	7,76
-180	28,58	3,81	24,09	3,29	2,60	33,31	7,02
-150	28,74	3,84	23,67	4,37	2,50	33,31	8,49
-600+355	23,18	2,43	26,92	4,75	3,93	37,11	8,76
-355+250	24,52	2,82	27,21	4,23	3,54	34,48	7,42
-250+180	25,24	3,30	23,72	4,19	3,04	34,08	7,76
-180+150	27,59	3,70	24,00	4,45	2,83	33,30	7,92

*KK :Kızdırma kaybı

** A.Ç.K.:Asitte çözünmeyen kısım

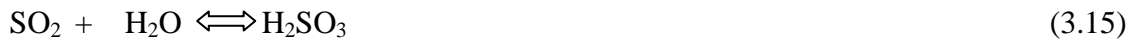
Orijinal örneğin XRD si çekilmiş ve Şekil 3.5’de verilmiştir. Difraktogramın incelenmesinden görülmektedir ki Bigadiçten temin edilen örnekte kil dışında temel bileşenler olarak kalsit (CaCO_3), uleksit ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 16 \text{H}_2\text{O}$) ve kolemanit ($2\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) bulunmaktadır.



Şekil 3.5. Çalışmalarda kullanılan atık uleksit cevherinin XR difraktogramı

3.4. Çalışmalarda Kullanılan Gazın Özellikleri

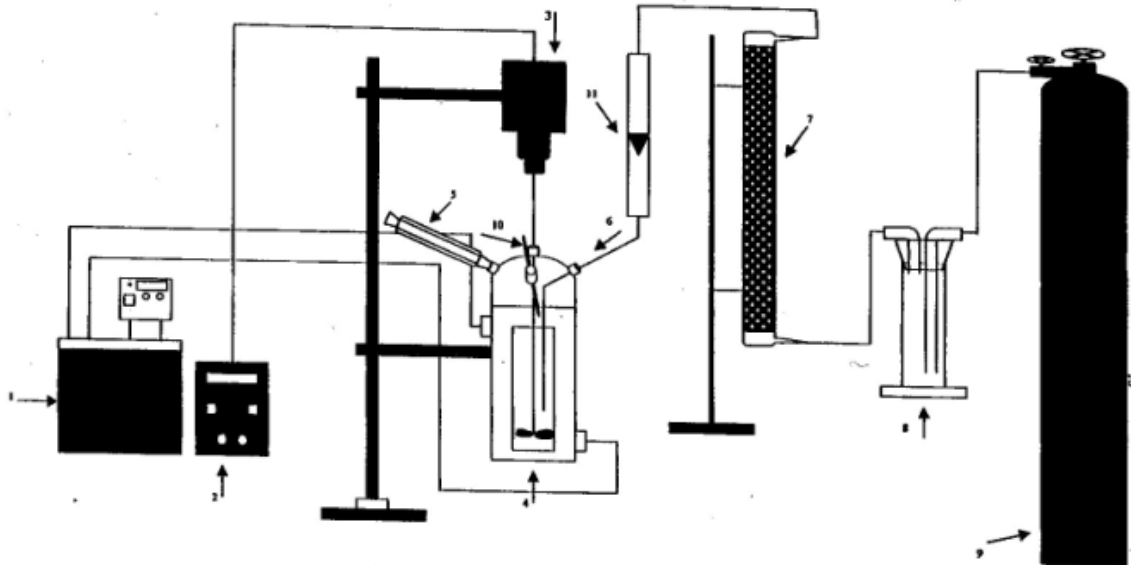
Çalışmalarda Habaş firmasından temin edilen kükürt dioksit gazı kullanılmış olup, özellikleri aşağıdaki gibidir. Kükürt dioksit gazı renksiz, keskin kokulu ve havadan ağır bir gazdır. Suda çözüldüğü zaman, aşağıdaki denge reaksiyonları meydana gelir.



Kükürt dioksitin suda çözünmesiyle oluşan sülfüroz asidin 18°C 'deki iyonlaşma sabitleri, $K_{a1} = 1.54 \times 10^{-2}$ ve $K_{a2} = 1.02 \times 10^{-7}$ dir. Sudaki çözünürlüğü bir çok gaza göre yüksektir (Küçük 1999).

3.5. Çözündürme İşlemlerinin Yapıldığı Düzenek

Çözündürme işlemleri 500 mL'lik çift cidarlı cam bir reaktörde ve atmosfer basıncında yapılmıştır. Karıştırma işlemi için Heidolph r3r 2021 marka bir mekanik karıştırıcı, reaksiyon sıcaklığını sabit tutmak için ise, Julabo F25 marka bir sabit sıcaklık sirkülatörü kullanılmıştır. Kükürt dioksit gazı sisteme verilmeden önce kurutmak amacıyla sülfürik asit ile doldurulmuş bir gaz yıkama şişesinden ve sürüklenen sülfürik asidin tutulması için kok ile doldurulmuş bir kurutma kulesinden geçirilmiştir. Daha sonra gaz akım hızını ayarlamak için kullanılan bir akış ölçerden geçirildikten sonra reaktöre verilmiştir. Kullanılan deney düzeneği Şekil 3.6'da görülmektedir.



Şekil 3.6. Çözme işleminde kullanılan deney düzeneği

- *1- Sabit sıcaklık sirkülatörü * 7- Kok kulesi
- *2- Hız kontrollü takometre *8- Asit kulesi
- *3- Mekanik karıştırıcı *9- SO₂ Tüpü
- *4- Çift cidarlı cam reaktör *10- Termometre
- *5- Geri soğutucu *11- Flowmetre
- *6- SO₂ gazının girişi

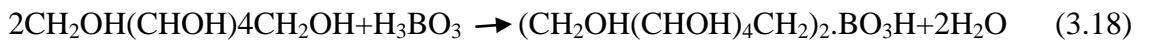
3.6. Yapılan Analizler ve Hesaplama Yöntemleri

3.6.1. Kimyasal ve fiziksel analizler

Denemelerde kullanılan örneklerde ve denemeler sonunda elde edilen çözeltilerde B_2O_3 , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_3^{2-} , SO_4^{2-} , kızdırma kaybı ve asitte çözünmeyen kısım analizleri yapılmıştır. B_2O_3 analizleri volumetrik ve kızdırma kaybı gravimetrik metotla gerçekleştirilmiştir. Asitte çözünmeyen kısım, örneğin seyreltik HCl de çözülmesi, süzülmesi, yıkanması ve $850^{\circ}C$ de kül fırınında yakılması ile bulunmuştur.

Belli sürelerde alınan numunelerde B_2O_3 tayini potansiyometrik yöntemi kullanılarak yapılmıştır. B_2O_3 çözeltilerde H_3BO_3 şeklinde bulunmaktadır. Borik asit sulu çözeltilerde zayıf asidik özellik gösterdiğinden, bir baz çözeltisi ile doğrudan titrasyonu yapılamamaktadır. Borik asit çözeltisini bir organik polialkol ilave ederek kompleksleştirdikten sonra titrasyonu mümkün olmaktadır. Bu çalışmada polialkol olarak mannitol kullanılmıştır. Borik asit iki mannitol molekülü ile kompleks yapar.

Reaksiyon aşağıdaki gibidir (Karcıoğlu 2012).



Reaksiyonda görüldüğü gibi tek protonu serbest hale gelen borik asit, pKa değeri yaklaşık 4 olan tek değerli bir asit gibi davranır ve ayarlı bir NaOH çözeltisi ile titrasyonu yapılabilir. Titrasyon reaksiyonu aşağıdaki şekilde yazılabilir;



Böylece bir eşdeğer gram sodyum hidroksit, bir mol borik aside karşılık gelir. Borik asit tayini için, belirli bir miktar çözelti alınıp üzerine yaklaşık 50 mL saf su konulmuş ve daha sonra çözeltinin pH'sı 7,6'ya ayarlanmıştır. Bu çözeltinin üzerine mannitol ilave

edildikten sonra düşen pH değeri tekrar 7,6'ya gelinceye kadar 0,05 N NaOH çözeltisi ile titre edilmiştir. Harcanan çözelti miktarından çözeltiye geçen B_2O_3 miktarı ve buradan da yüzde çözünürlük bulunmuştur. Cevherin B_2O_3 'e göre dönüşüm yüzdesi;

$X_{B_2O_3} = \text{Uleksitten çözeltiye geçen } B_2O_3 \text{ miktarı/Orijinal örnekteki } B_2O_3 \text{ miktar formülü}$
ile hesaplanmaktadır

Na^+ ve Ca^{2+} analizleri Sherwood Flame Photometer 410 model bir alev fotometresi, Mg^{2+} analizi Shimadzu marka 670 AA model bir atomik absorpsiyon spektrofotometre, Çözeltideki SO_3^{2-} ve SO_4^{2-} analizleri Thermo Electron Corporation Evolution 500 model bir UV spektrofotometre ve katıdaki kükürt ve karbon analizleri ELTRA CS500 marka bir karbon kükürt tayin cihazıyla gerçekleştirilmiştir. Gerek orijinal ve gerekse işlem görmüş katı örneklerin XRD ve SEM analizleri ODTÜ Metallurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümünde yaptırılmıştır.

3.6.2. Optimizasyon denemelerinin tasarlanması ve analizi

Bu çalışmalarda optimizasyon metodu olarak Taguchi metodu kullanılmıştır. Taguchi metodunun kullanımı aşağıdaki aşamalarda gerçekleştirilir (Nian *et al.* 1999, 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 3.1).

Optimum şartlara karşılık gelen performans değerleri Eşitlik 3.4 ile verilmiş olan modelle hesaplandı. Deneysel sonuçlar % olarak verildiği için Eşitlik 3.4 kullanılmadan önce Eşitlik 3.8 ile verilen Ω dönüşümü yapıldı. Daha sonra Eşitlik 3.4 den elde edilen Y_i değerine ters Ω dönüşümü yapıldı.

Eşitlik 3.4 den hesaplanan değer bir nokta tahmin olduğundan, toplanabilir modelin (additive model) yeterli olup olmadığını anlamak için Eşitlik 3.5 den tahmin hatasının güven aralıkları hesaplandı.

3.6.3. Kinetik analiz

Kinetik değerlendirmeler için çözeltiliye geçen B_2O_3 ve Na_2O miktarları kimyasal analizle belirlendi ve aşağıdaki eşitliklere göre çözünme kesirleri hesaplandı.

$$\text{Çözünme kesri}(X_{B_2O_3}) = \frac{\text{Çözeltideki } B_2O_3 \text{ miktarı(g)}}{\text{Örnekteki } B_2O_3 \text{ miktarı(g)}} \quad (3.20)$$

$$\text{Çözünme kesri}(X_{Na_2O}) = \frac{\text{Çözeltideki } Na_2O \text{ miktarı(g)}}{\text{Örnekteki } Na_2O \text{ miktarı(g)}} \quad (3.21)$$

Zamana karşı dönüşüm kesirleri grafik edildi. Heterojen reaksiyon modellerine göre bir PC kullanılarak deneme sonuçları değerlendirildi ve bir matematiksel model geliştirildi. Deneysel verilere karşı modelden hesaplanan veriler grafik edilerek bu matematik modellerin deneysel verilerle uygunluğu test edildi.

3.6.4. Tutulan SO₂ miktarının hesaplanması

Cevherdeki ve denemeler sonunda elde edilen katıların kükürt analizleri kullanılarak optimum şartlarda tutulan SO₂ miktarı aşağıdaki eşitliklere göre hesaplanmıştır:

$$\text{Tutulan SO}_2 \text{ miktarı(L/kg atık uleksit)} = (n_2 - n_1)1000 \times 22,4 / (32 \times n) \quad (3.22)$$

n_1 =Başlangıçta alınan örnekteki S miktarı(g)

n_2 =Deneme sonundaki katı atıktaki S miktarı(g)

n = Denemede kullanılan atık uleksit cevheri miktarı(g)

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

4.1. Optimizasyon Denemelerinden Elde Edilen Bulgular

SO₂ ile atık uleksitteki bor içeren mineraller arasındaki reaksiyon hızlı olduğundan bu denemeler sadece atmosferik basınç altında yapılmıştır. Denemelerde geri soğutucu ile donatılmış 500 mL lik çift cidarlı cam bir reaktör ve karıştırma işlemi için takometreli bir mekanik karıştırıcı, reaksiyon sıcaklığını sabit tutmak için bir sabit sıcaklık sirkülatorü, ve pH yı kontrol altında tutabilmek için bir pH kontrol sistemi(Mettler Toledo M-300) kullanılmıştır. Belirlenen katı-sıvı oranına uygun olarak katı madde reaktöre konulmuş ve üzerine 200 mL destile su ilave edilmiştir. Reaktör muhtevasının sıcaklığı belirlenen değere ulaştıktan sonra SO₂ gazı gönderilerek deney başlatılmıştır ve deneme boyunca pH nın belirlenen değerde sabit kalması sağlanmıştır.

Optimizasyon çalışmaları için belirlenen parametre sayısı 6 ve her bir parametre için de 5 farklı seviyenin incelenmiştir. Deneyler için seçilen parametre değerleri ve seviyeleri Çizelge 4.1'de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Atmosferik basınçta SO₂ ile optimizasyonda kullanılan parametreler ve seviyeleri

Parametreler	Parametre Seviyeleri				
	1	2	3	4	5
A Sıcaklık, K	293	303	313	323	333
B Tane boyutu, µm	-600	-325	-250	-180	-150
C Karıştırma hızı, dev/dak	400	500	600	700	800
D Katı/sıvı oranı, g/mL	0.4	0.45	0.5	0.55	0.6
E Zaman, dak	10	15	20	25	30
F pH	5.5	6.0	6.5	7	7.5

Bu duruma uygun olarak $L_{25}(5^6)$ faktöriyel fraksiyonel deney tasarımı planı belirlenmiş ve deney sonuçları ile birlikte Çizelge 4.2’de verilmiştir. Bu deney planına göre yapılan deneyler sonunda elde edilen heterojen karışım bir vakum pompası yardımıyla süzölmüş ve süzöntüde B_2O_3 , Na^+ analizleri yapılmıştır.

Çizelge 4.2. Atmosferik basınçta SO_2 ile yapılan denemelerde kullanılan $L_{25}(5^6)$ ortogonal deneysel plan ve deney sonuçları

Deney No	Parametre Seviyeleri						1. Seri Deneyler		2. Seri Deneyler	
	A	B	C	D	E	F	$B_2O_3(\%)$	$Na_2O(\%)$	$B_2O_3(\%)$	$Na_2O(\%)$
1	1	1	1	1	1	1	39.96	58.80	46.23	62.00
2	1	2	2	2	2	2	37.76	45.00	41.53	44.60
3	1	3	3	3	3	3	27.46	37.00	34.23	34.00
4	1	4	4	4	4	4	15.90	21.00	23.35	19.00
5	1	5	5	5	5	5	13.25	17.00	13.00	17.00
6	2	1	2	3	4	5	11.22	15.00	12.70	16.00
7	2	2	3	4	5	1	31.89	90.00	39.00	86.20
8	2	3	4	5	1	2	48.12	61.00	49.48	63.00
9	2	4	5	1	2	3	38.00	51.00	39.00	48.00
10	2	5	1	2	3	4	45.48	33.00	44.00	34.00
11	3	1	3	5	2	4	38.00	62.20	37.50	41.00
12	3	2	4	1	3	5	20.17	36.00	25.00	43.00
13	3	3	5	2	4	1	67.60	81.00	62.48	79.00
14	3	4	1	3	5	2	65.84	95.00	70.00	85.00
15	3	5	2	4	1	3	34.23	80.00	33.00	77.70
16	4	1	4	2	5	3	52.36	80.00	53.40	75.00
17	4	2	5	3	1	4	30.26	47.00	34.00	48.00
18	4	3	1	4	2	5	58.26	60.00	59.50	60.00
19	4	4	2	5	3	1	52.58	40.00	52.00	44.20
20	4	5	3	1	4	2	58.83	98.80	55.00	100
21	5	1	5	4	3	2	73.50	93.00	76.00	92.00
22	5	2	1	5	4	3	62.73	81.00	70.00	84.00
23	5	3	2	1	5	4	47.53	62.00	58.00	81.70
24	5	4	3	2	1	5	26.82	38.00	26.50	37.00
25	5	5	4	3	2	1	76.73	96.90	73.00	92.60

4.1.1. İstatistik analiz

Bir PC yardımıyla, toplanan veriler kullanılarak etkin parametreleri ve bunların çözünme prosesi üzerindeki güven seviyelerini bulmak için varyans analizi(ANOVA) yapılmıştır. Aşağıdaki ifadeler kullanılarak varyans analizi yapılmıştır.

$$SS_A = \frac{\sum(A_i^2)}{n} - M, SS_B = \frac{\sum(B_i^2)}{n} - M \dots \dots \dots SS = \frac{\sum(F_i^2)}{n} - M \quad (4.1)$$

$$M = \frac{\sum(A_i + B_i + \dots \dots \dots F_i)^2}{N} \quad (4.2)$$

$$SD_A = A \text{ parametresinin seviye sayısı} - 1 \quad (4.3)$$

$$MS_A = \frac{SS_A}{SD_A}, MS_B = \frac{SS_B}{SD_B} \quad (4.4)$$

$$SD_{HATA} = SD_T - \sum SD_i \quad (4.5)$$

$$SS_{HATA} = SS_T - \sum (SS_A + SS_B + \dots \dots \dots SS_F) \quad (4.6)$$

$$SS_T = \sum Y_i^2 - M \quad (4.7)$$

$$MS_{HATA} = \frac{SS_{HATA}}{SD_{HATA}} \quad (4.8)$$

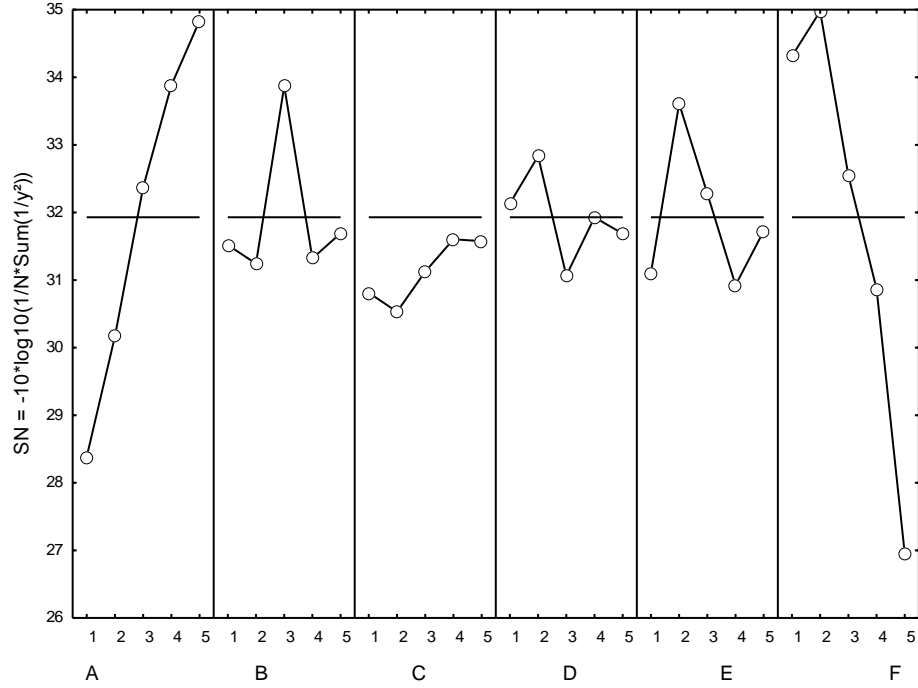
$$F_A = \frac{MS_A}{MS_{HATA}} \quad (4.9)$$

B₂O₃ için ANOVA analizi sonuçları Çizelge 4.3’de ve performans karakteristikleri üzerinde parametrelerin etki dereceleri B₂O₃ için Şekil 4.1’de verilmiştir. Çözünme prosesi üzerine önemli etkiye sahip olan prosesin parametreleri belirlemek için F testi kullanıldı. Prosesteki her bir parametrenin F değeri; sapma hatasının kareler toplamının, hatanın kareler toplamına oranıdır. Genellikle daha büyük F değerine sahip parametrenin proses üzerine etkisi daha büyüktür. Yapılan hesaplamalar sonucunda deneysel olarak bulunan F_{deneysel} değeri ile EK-1’deki F_{çizelge} değerleri karşılaştırılarak parametrelerin etkinlikleri tespit edilmiştir. Eğer F_{deneysel}>F çizelge ise ilgili parametreler etkindir, değilse parametre etkin değildir.

Çizelge 4.3. Atmosferik basınçta SO₂ ile yapılan optimizasyon denemelerinde B₂O₃ için ANOVA tablosu

Parametre	SS	Df	MS	F	P
A	2779.98	4	695.00	106.00	0.0003
B	424.68	4	106.17	16.19	0.0098
C	1133.44	4	283.36	43.22	0.0015
*D	26.23	4			
E	436.89	4	109.22	16.66	0.0093
F	3165.51	4	791.38	120.70	0.0002
Hata	26.23	4	6.56		

* - hataya eklenen terim



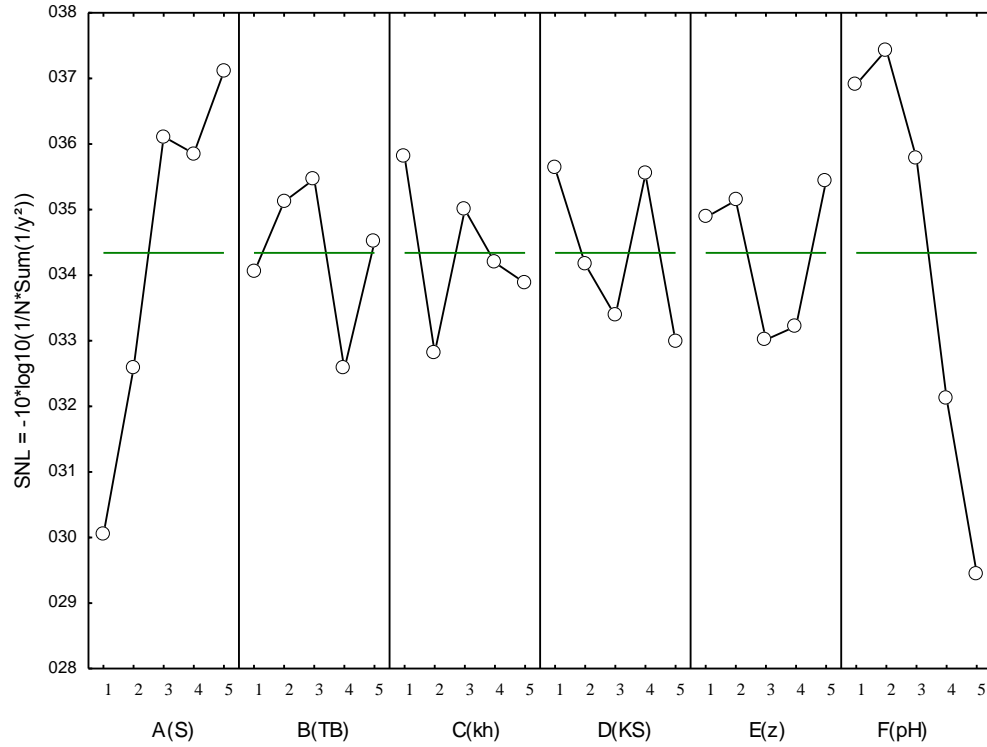
Şekil 4.1. Atmosferik basınçta SO₂ ile yapılan çalışmalarda B₂O₃ çözünmesi kriteri üzerinde parametrelerin etkileri

Na₂O için ANOVA analizi sonuçları Çizelge 4.4’de ve performans karakteristikleri üzerinde parametrelerin etki dereceleri Na₂O için Şekil 4.2’de verilmiştir

Çizelge 4.4. Atmosferik basınçta SO₂ ile yapılan optimizasyon denemelerinde Na₂O için ANOVA tablosu

Parametre	SS	Df	MS	F	P
A	5199.17	4	1299.79	8.37	0.04
B	840.40	4	210.10	1.35	0.39
*C	621.16	4			
D	964.95	4	241.24	1.55	0.40
E	1050.24	4	262.56	1.69	0.31
F	7057.34	4	1764.34	11.36	0.02
Hata	621.16	4	155.29		

* - hataya eklenen terim



Şekil 4.2. Atmosferik basınçta SO₂ ile yapılan çalışmalarda Na₂O için performans kriteri üzerine parametrelerin etkileri

4.2. Atmosferik Basınçta Kükürt Dioksit ile Atık Uleksitin Çözündürülmesinin Kinetiği

Çözünme denemeleri ceketli 250 mL lik cam bir reaktörde gerçekleştirilmiştir. Deneme esnasında buharlaşma ile reaktör içeriğinin değişmesini önlemek için reaktöre bir geri soğutucu bağlanmıştır. Karıştırma işlemleri ve karıştırma hızının kontrolü Cole Parmer marka bir takometreli karıştırıcı ile, reaksiyon sıcaklığının kontrolü Julabo F 25 model bir sabit sıcaklık sirkülatörü ile sağlanmıştır. Kükürt dioksit akış hızı bir flovmetre ile kontrol edilmiş ve deneme süresince reaktörden geçirilmiştir. Kükürt dioksit tüpünden gelen SO₂ gazı flovmetreye verilmeden önce, kurutmak için bir derişik sülfürik asit şişesinden ve daha sonra da asit bakiyelerini tutmak için bir kok kulesinden geçirilmiştir. Denemelerde kullanılan düzenek Şekil 3.6'da denemelerde kullanılan parametreler ve değerleri Çizelge 4.5'de verilmektedir.

Her bir denemede, reaktöre 150 mL destile su alınmış, belirli bir sıcaklığa kadar ısıtılmış ve üzerine belirlenen miktarda cevher ilave edilerek belirli bir hızda karıştırılmıştır. Denemeler esnasında sistemin pH sı bir pH metre ile belirli aralıklarla sürekli olarak ölçülmüş ve kaydedilmiştir. Her bir şartta 5, 10, 20, 40 ve 60 dakikalık denemeler yapılmış ve daha sonra karışım süzölmüştür. Elde edilen çözeltilerde B_2O_3 , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_3^{2-} ve SO_4^{2-} analizleri yapılmıştır.

Çizelge 4.5. Atmosferik basınçta SO_2 nin atık uleksit cevheri ile tutulmasının kinetiği için kullanılan parametreler ve değerleri

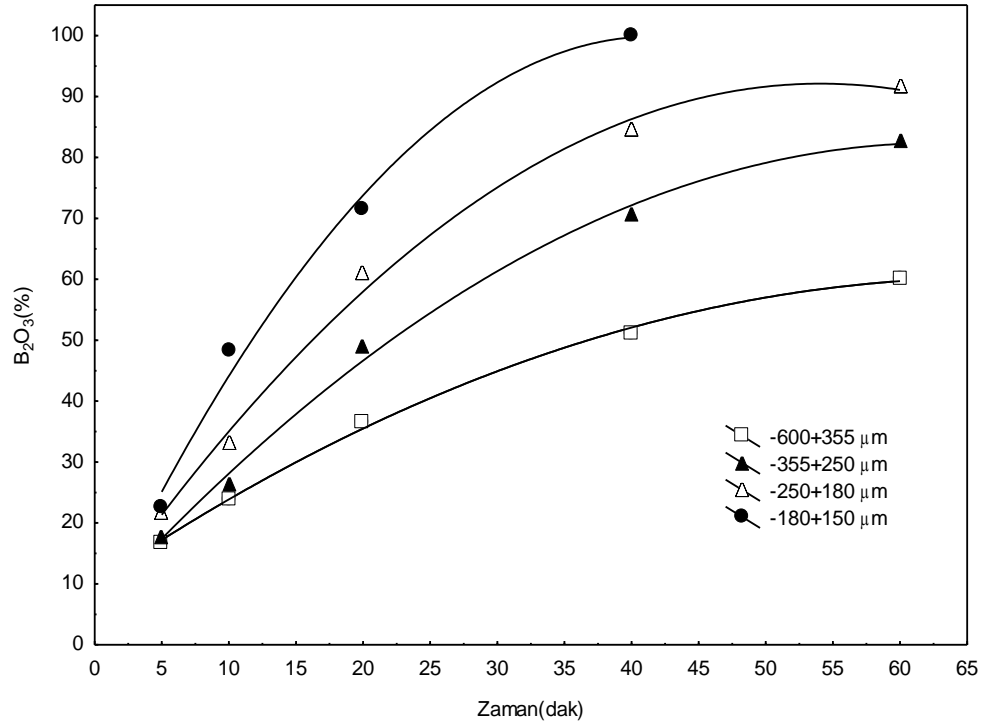
Parametreler	Parametre Değerleri
Sıcaklık, K	293*, 303, 313, 323
Tane boyutu, μm	-600+355, -355+250*, -250+180, -180+150
Katı/sıvı oranı, g/mL	0,1*, 0,17, 0,2, 0,3
Karıştırma Hızı, dev/dak	300, 500*, 700
Kükürt dioksit akış hızı, mL/dak	55*, 80, 120

*Çalışmalarda sabit tutulan parametreler

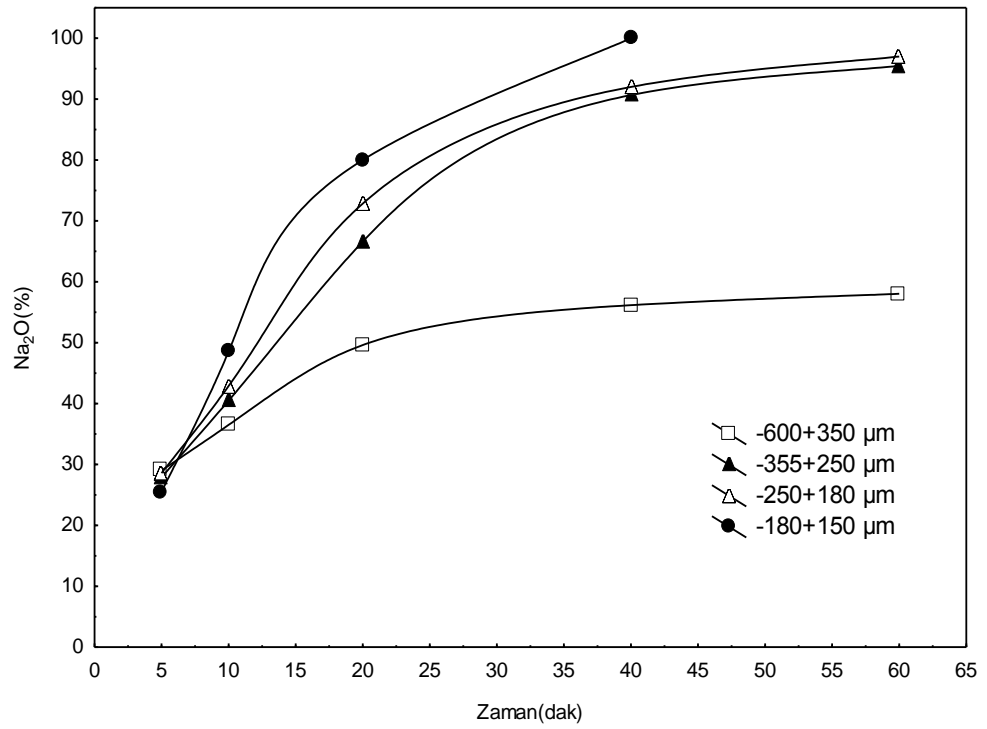
4.2.1. Parametrelerin etkileri

Tane boyutunun etkisi:

Bu çalışmalarda -600+355, -355+250, -250+180, -180+150 μm tane boyutunda örneklerle çalışılmıştır. Çalışmalarda sıcaklık 293 K de, katı/sıvı oranı 0,2 g/mL de, karıştırma hızı 500 dev/dak da ve kükürt dioksit akış hızı 55 mL/dak da sabit tutulmuştur. Çözeltiye geçen B_2O_3 ve Na_2O nun zamana göre değişimi Şekil 4.3 ve 4.4 de grafik olarak verilmiştir. Tane boyutu küçüldükçe B_2O_3 ün çözeltiye geçme hızı artmakta ve -180+150 μm tane boyutunda 40 dakikalık deney süresinde %100 lük bir B_2O_3 dönüşümü elde edilmiştir. Aynı eğilim çözeltiye geçen Na_2O miktarında da görülmektedir.



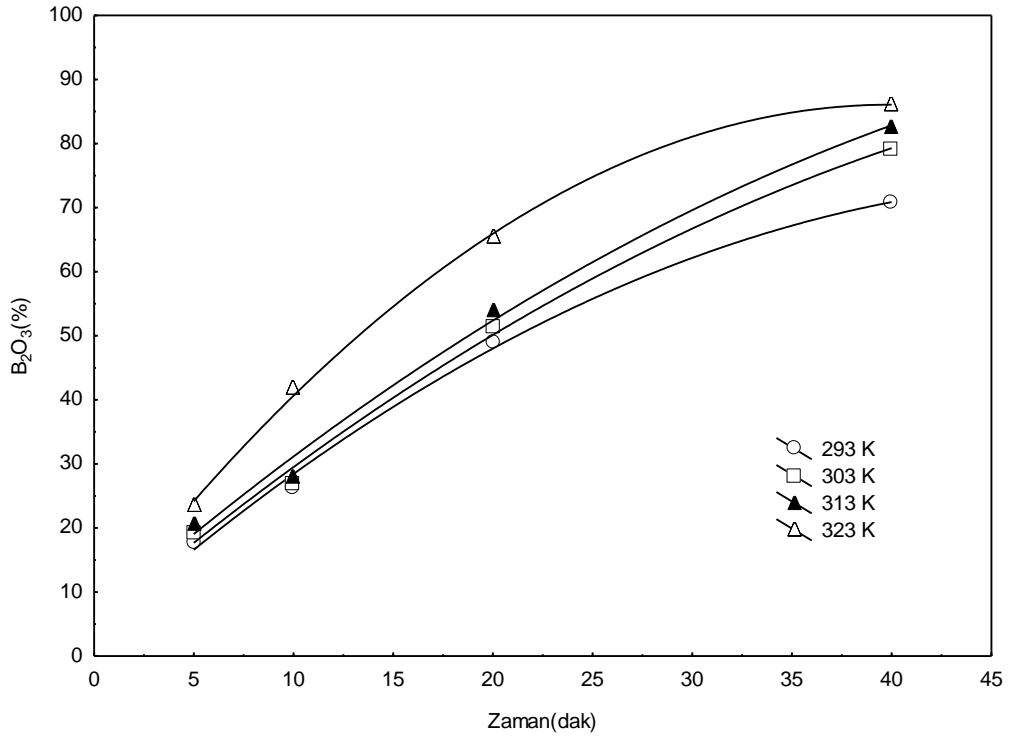
Şekil 4.3. Atmosferik basınçta SO₂ ile atık uleksitteki B₂O₃ ün çözünmesinde tane boyutunun etkisi



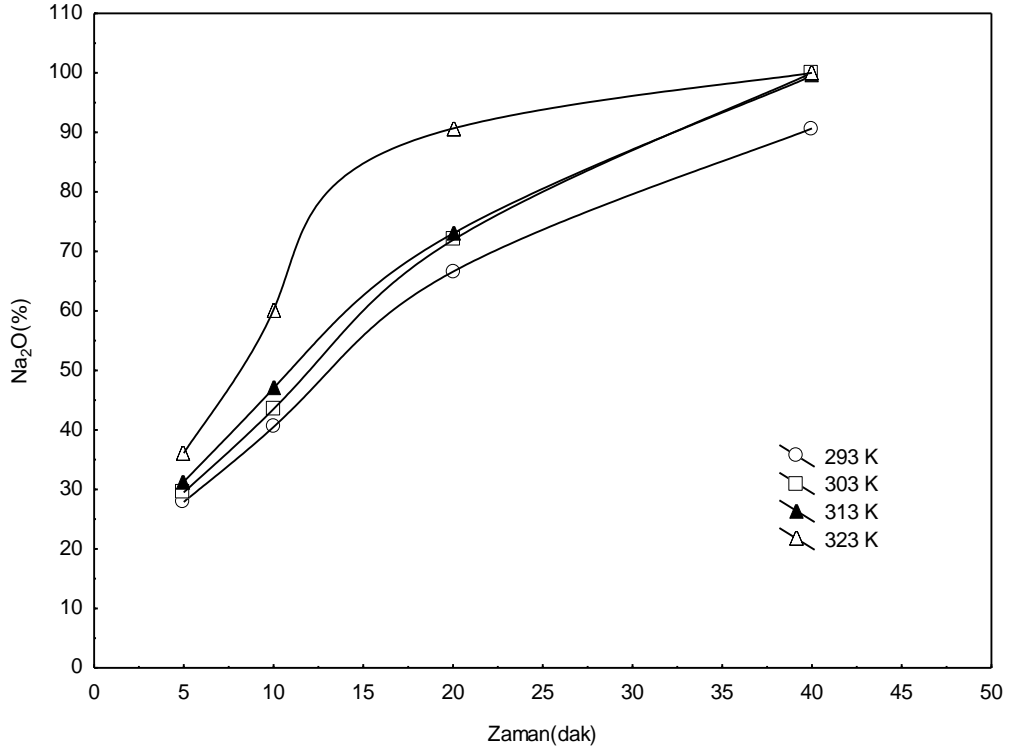
Şekil 4.4. Atmosferik basınçta SO₂ ile atık uleksitteki Na₂O in çözünmesinde tane boyutunun etkisi

Sıcaklığın etkisi:

Bu çalışmalarda 293, 303, 313 ve 323 K de çalışılmıştır. Çalışmalarda tane boyutu - 355+250 μm de, katı/sıvı oranı 0,2 g/mL de, karıştırma hızı 500 dev/dak da ve kükürt dioksit akış hızı 55 mL/dak da sabit tutulmuştur. Çözeltiye geçen B_2O_3 ve Na_2O nun zamana göre değişimi Şekil 4.5 ve 4.6'da grafik olarak verilmiştir. Sıcaklık arttıkça B_2O_3 ün ve Na_2O in çözeltiye geçme hızları artmaktadır.



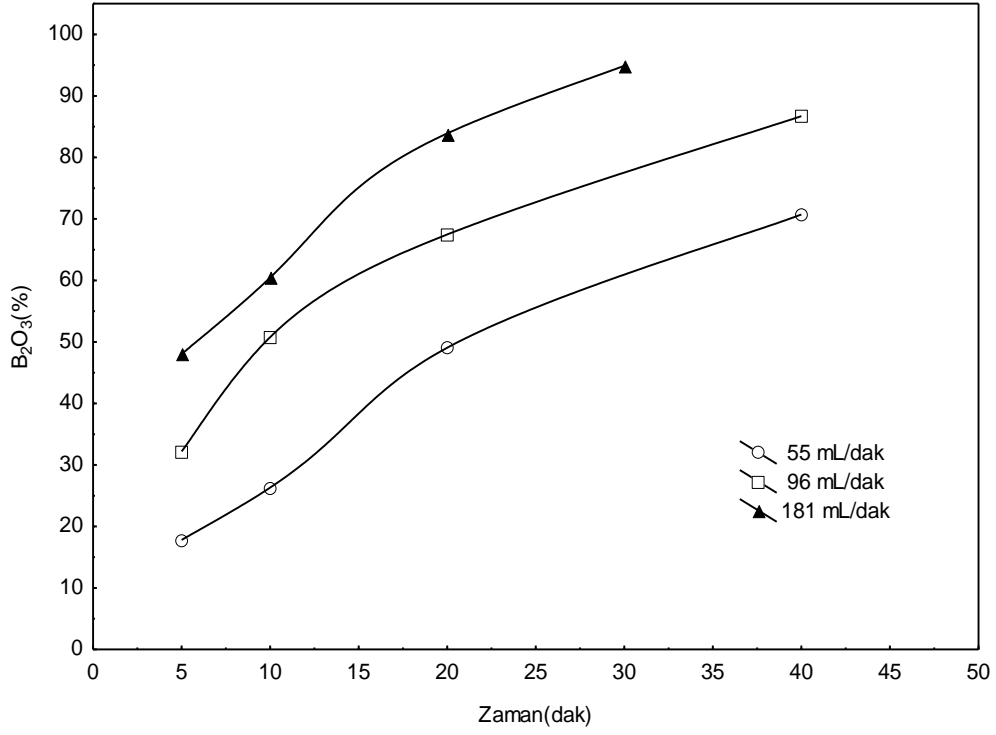
Şekil 4.5. Atmosferik basınçta SO_2 ile atık uleksitteki B_2O_3 ün çözünmesinde sıcaklığın etkisi



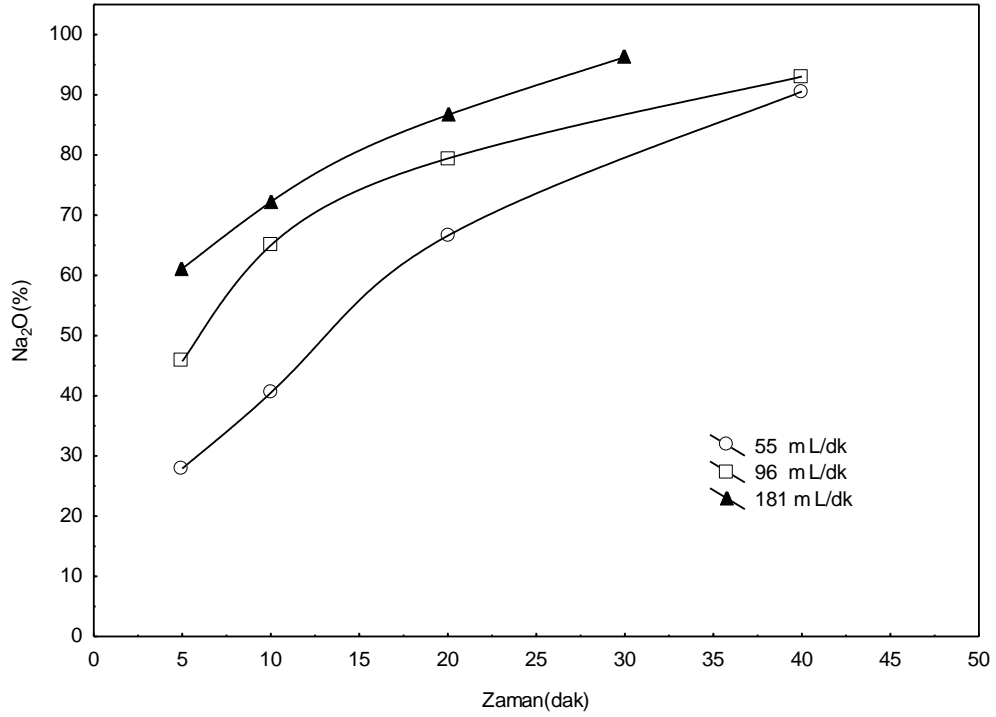
Şekil 4.6. Atmosferik basınçta SO_2 ile atık uleksitteki Na_2O in çözünmesinde sıcaklığın etkisi

Kükürt dioksit debisinin etkisi

Bu denemelerde 55, 96 ve 181 mL/dak lık gaz akış hızlarında çalışılmıştır. Çalışmalarda sıcaklık 293 K de, katı/sıvı oranı 0,2 g/mL de, karıştırma hızı 500 dev/dak da ve tane boyutu -355+250 μm de sabit tutulmuştur. Çözeltiye geçen B_2O_3 ve Na_2O nun zamana göre değişimi Şekil 4.7. 4.8. de grafik olarak verilmiştir. Buna göre SO_2 debisi arttıkça B_2O_3 ün ve Na_2O in çözeltiye geçme hızları artmaktadır.



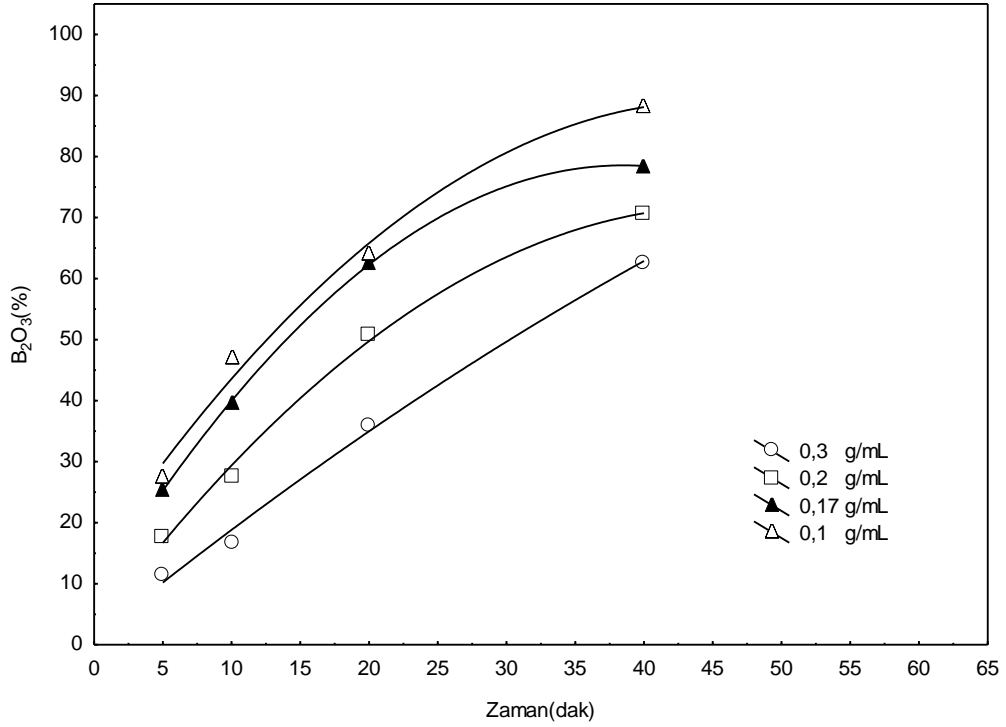
Şekil 4.7. Atmosferik basınçta SO_2 ile atık uleksitteki B_2O_3 ün çözünmesinde SO_2 akış hızının etkisi



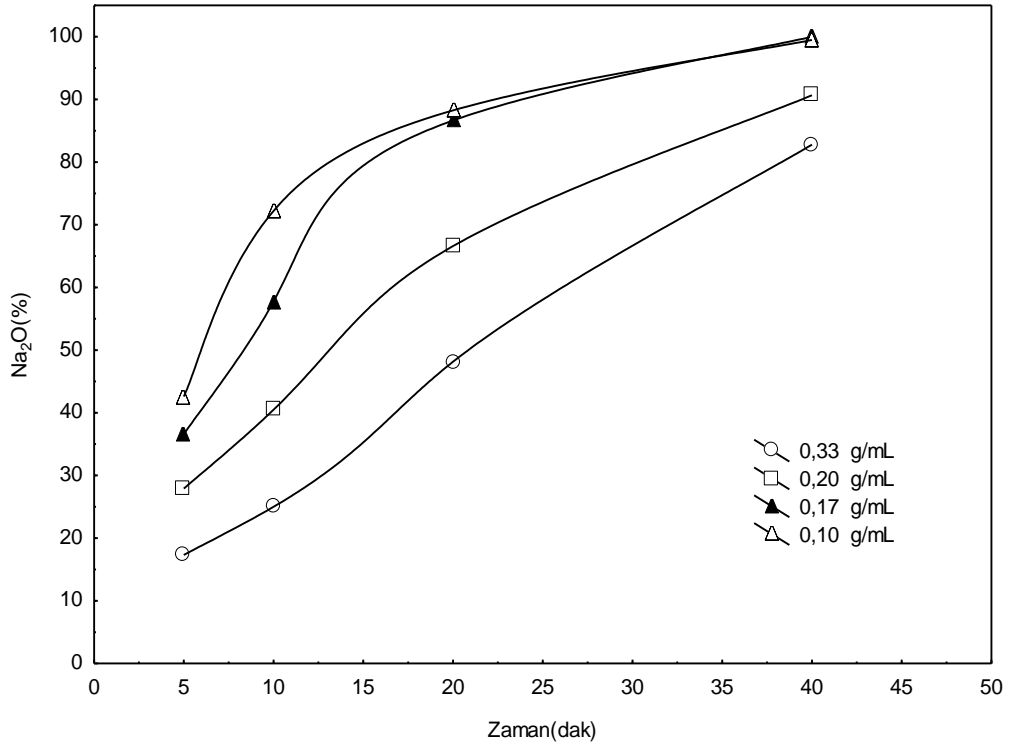
Şekil 4.8. Atmosferik basınçta SO_2 ile atık uleksitteki Na_2O in çözünmesinde SO_2 hızının etkisi

Katı/sıvı oranının etkisi:

Bu denemelerde 0,1, 0,17, 0,2 ve 0,3 g/mL katı/sıvı oranlarında çalışılmıştır. Bu çalışmalarda gaz debisi 55 mL/dak da, sıcaklık 293 K de, karıştırma hızı 500 dev/dak da ve tane boyutu -355+250 μm de sabit tutulmuştur. Çözeltiye geçen B_2O_3 ve Na_2O nun zamana göre değişimi Şekil 4.9 ve 4.10'da grafik olarak verilmiştir. Buna göre katı/sıvı oranı küçüldükçe B_2O_3 ün ve Na_2O in çözeltiye geçme hızları artmaktadır.



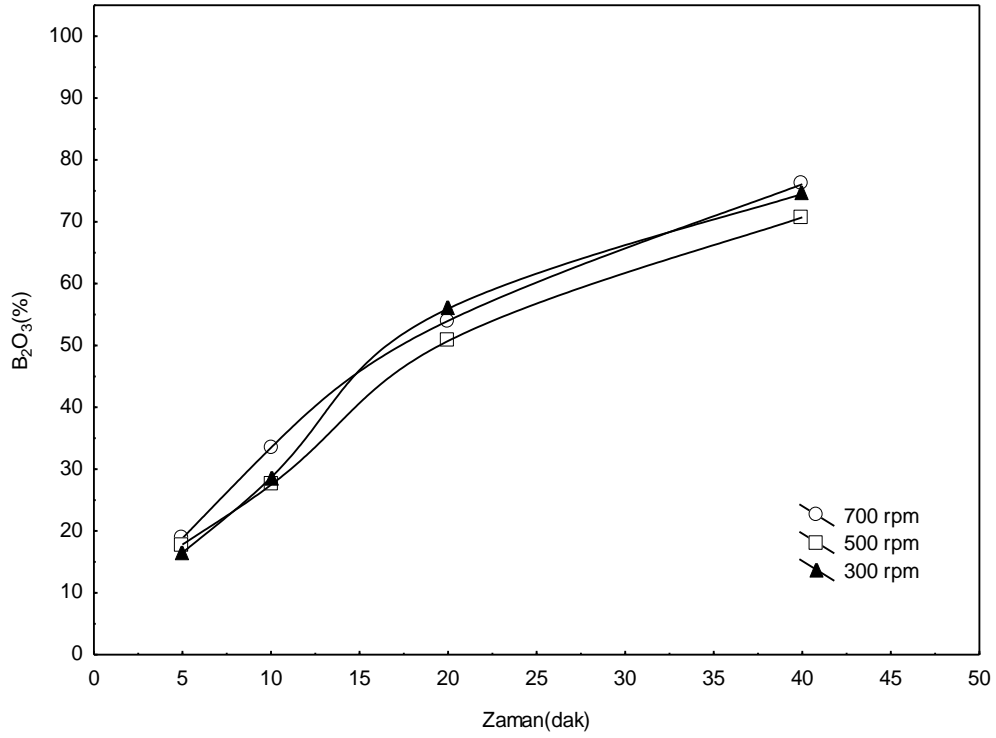
Şekil 4.9. Atmosferik basınçta SO_2 ile atık uleksitteki B_2O_3 ün çözünmesinde katı/sıvı oranının etkisi



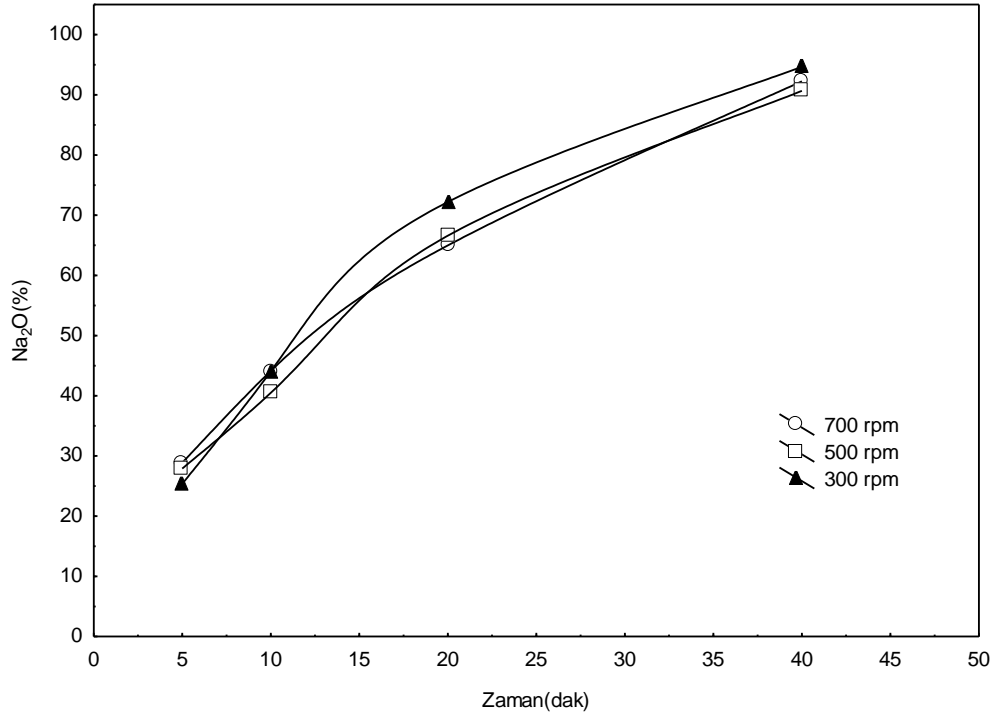
Şekil 4.10. Atmosferik basınçta SO₂ ile atık uleksitteki Na₂O in çözünmesinde katı/sıvı oranının etkisi

Karıştırma hızının etkisi:

Bu denemelerde 500,600 ve 700 dev/dak lık karıştırma hızlarında çalışıldı. Bu çalışmalarda gaz debisi 55 mL/dak da, sıcaklık 293 K de, katı/sıvı oranı 0,2 g/mL de ve tane boyutu -355+250 µm de sabit tutulmuştur. Çözeltiye geçen B₂O₃ ve Na₂O nun zamana göre değişimi Şekil 4.11 ve 4.12’de grafik olarak verilmiştir. Buna göre B₂O₃ ün ve Na₂O nun çözeltiye geçme hızları üzerinde karıştırma hızı etkili değildir.



Şekil 4.11. Atmosferik basınçta SO₂ ile Atık uleksitteki B₂O₃ ün çözünmesinde karıştırma hızının etkisi

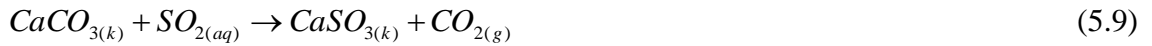
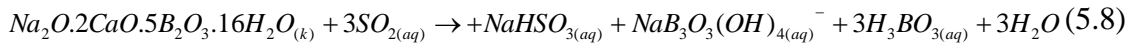
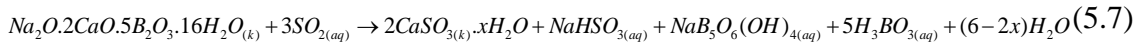
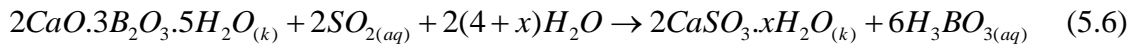
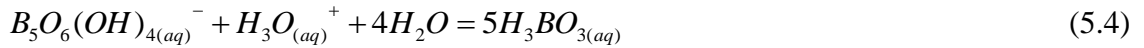
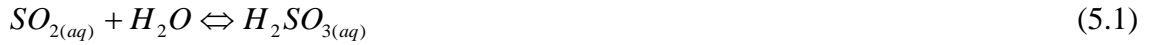


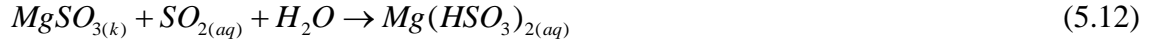
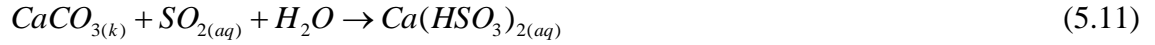
Şekil 4.12. Atmosferik basınçta SO₂ ile atık uleksitteki Na₂O in çözünmesinde karıştırma hızının etkisi

5. TARTIŞMA ve SONUÇ

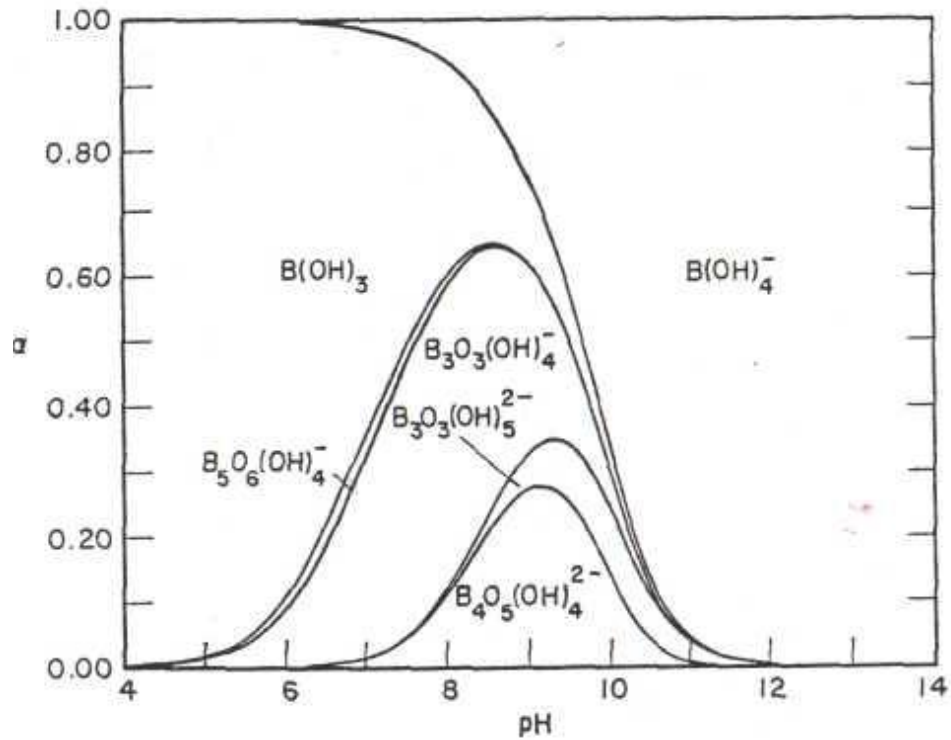
5.1. Reaksiyonlar

Atık uleksit cevheri yaklaşık olarak %37 uleksit ve %18 kolemanit olmak üzere %55 bor cevheri içermektedir. Cevherin %35 ini karbonatlı mineraller oluşturmaktadır. Uleksitle SO₂ arasında gerçekleşen reaksiyonlar şu şekilde yazılabilir:





pH 5 in üzerindeki ortamlarda CaCO_3 ve MgCO_3 'ün çözünmeleri çok yavaştır. pH 5 in üzerindeki ortamlarda SO_2 ile uleksit atığının sulu ortamda muamelesi ile seçimli bir şekilde B_2O_3 çözeltiye alınabilir ve aynı zamanda SO_2 gazı CaSO_3 ve Na_2SO_3 oluşturarak kararlı bir şekilde absorblanabilir. SO_2 ile yapılan çalışmalarda Şekil 5.1' de ki boratlar oluşacaktır. Eşitlik 5.1-5.12 verilen eşitliklere göre tutulan SO_2 gazı ile çözeltiye geçen B_2O_3 arasında bir paralellik vardır. Bu eşitliklere çözeltiye geçen her 10 mol B_2O_3 e eşdeğer olarak 8 mol SO_2 gazı absorblanmaktadır.



Şekil 5.1. pH değerlerine göre çeşitli borat türlerinin stokiometrik oranları (Ingri, 1963)

5.2. Optimizasyon Çalışmaları

Bu çalışmalarda pH ve sıcaklık diğer parametreler yanında daha etkin bulunmuştur. Buna göre parametrelerin etkinlik sırası pH, sıcaklık, karıştırma hızı, zaman, tane boyutu, katı/sıvı oranıdır. Optimum şartlar B_2O_3 için $A_5(333\text{ K})$, $B_3(-250\ \mu\text{m})$, $C_1(400\text{ dev/dak})$, $D_2(0.45\text{ g/mL})$, $E_2(15\text{ dak})$ ve $F_2(6\text{ pH})$ dir. Bu optimum şartlarda %86 B_2O_3 ve %100 Na_2O çözüldüğü belirlenmiştir. Optimum şartlar Na_2O için $A_5(333\text{ K})$, $B_3(-250\ \mu\text{m})$, $C_1(400\text{ dev/dak})$, $D_1(0.4\text{ g/mL})$, $E_5(30\text{dak})$ ve $F_2(6\text{ pH})$ dir.

Optimum deney şartlarına tekabül eden tahmin değerleri ile bu tahmin değerlerini test etmek için optimum şartlarda yapılan deney sonuçları Çizelge 5.1.. de verilmiştir.

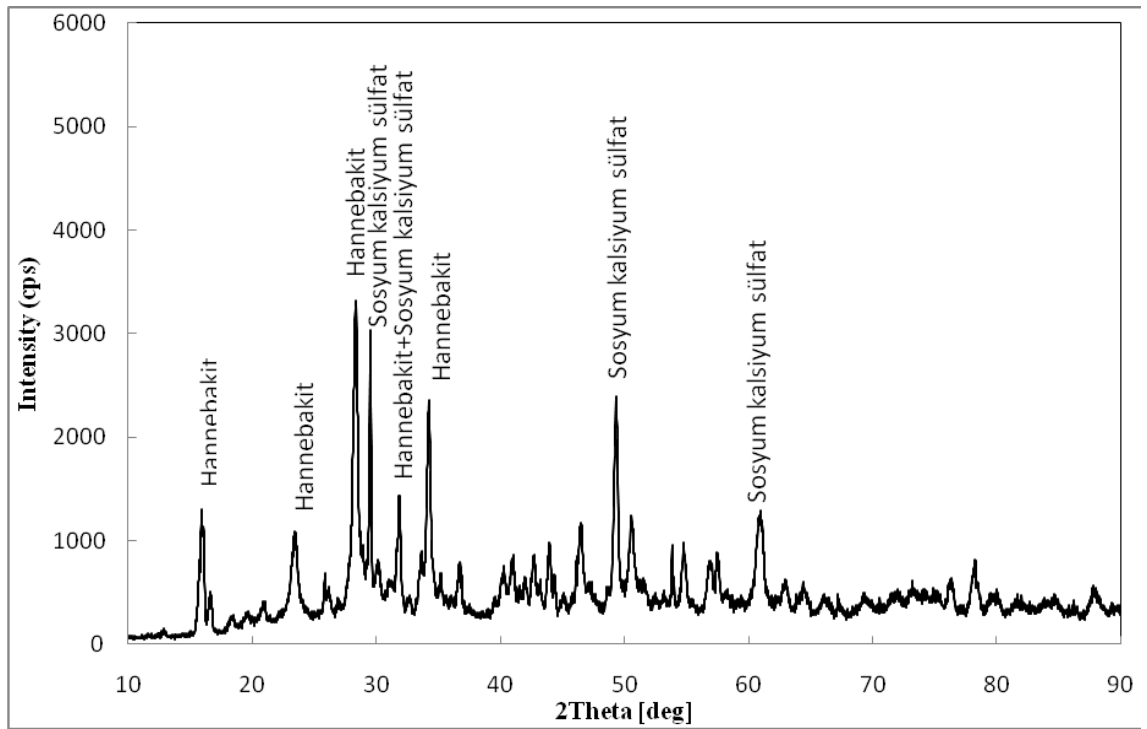
Çizelge 5.1. Atmosferik basınçta SO_2 ile optimum şartlarda gözlenen ve hesaplanan değerlerin karşılaştırılması

Parametreler	Hesaplanan (%)		Gözlenen (%)		Güven aralığı	
	B_2O_3	Na_2O	B_2O_3	Na_2O	B_2O_3	Na_2O
Sıcaklık, 333K, Tane Boyutu -250 μm , Karıştırma Hızı 400 dev/dak, Zaman 15 dak Katı/sıvı oranı 0.45 g/mL,pH 6	91	94	86	100	84.73-97.27	65-100

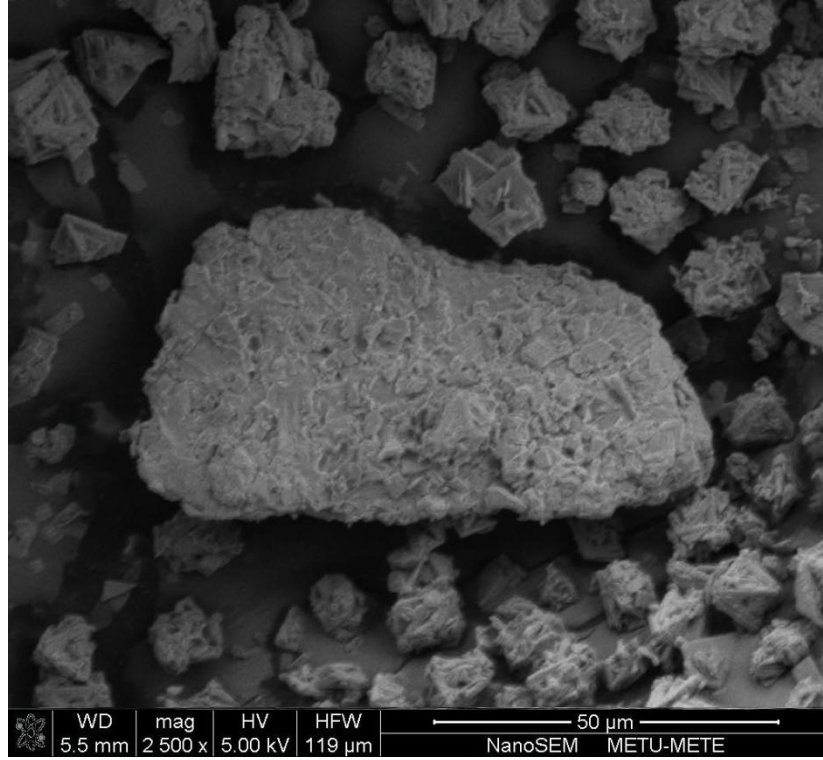
Hesaplanan ve gözlenen deney sonuçları arasında iyi bir uyumun olduğu görülmektedir. Bu tabloda görüldüğü gibi, optimum şartlarda B_2O_3 ün %86 sı ve Na_2O in %100 ü çözültüye alınmıştır. İstatistik olarak hesaplanan değer ise B_2O_3 için %91 ve Na_2O için %94 dür. Doğrulama deney sonuçları ile hesaplanan değerlerin birbirine yakın olması ve güven aralığı içinde 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.

Optimum şartlarda elde edilen katının XRD ve SEM analizleri ile karbon ve kükürt analizleri yapılmıştır. Deneme başlangıcında 90 g olarak alınan örneğin deneme sonunda 68 g olduğu, %13,64 kükürt ve %1,68 karbon içerdiği tesbit edilmiştir Eşitlik

3.22'yi kullanarak tutulan SO_2 miktarı 72.10 L/kg atık uleksit cevheri olarak hesaplanmıştır. Diğer taraftan, yapılan analizler elde edilen süzüntülerde önemli miktarlarda Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_3^{2-} ve SO_4^{2-} bulunduğunu göstermiştir. Çözeltide SO_3^{2-} ve SO_4^{2-} şeklinde tutulan SO_2 nin miktarı 1 kg atık uleksit için çalışılan şartlarda 3,1 L olarak hesaplanmıştır. Böylece tutulan toplam SO_2 miktarı 75,20 L/kg atık uleksit cevheri olmaktadır. Karbon miktarı ise bu tane boyutundaki 1 kg cevher için 28,5 g dan 12,67 grama düşmüş, yani önemli miktarda CO_2 salınmış ve yerini SO_2 almıştır.



Şekil 5.2. Atmosferik basınçta SO_2 ile çalışmalarda elde edilen katının XR difraktogramı



Şekil 5.3. Atmosferik basınçta SO₂ ile çalışmalarda elde edilen katının SEM mikrofotografı

XRD den görüldüğü gibi katıda sadece kristalize halde Hannebakit ($\text{CaSO}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$) ve sodyum kalsiyum sulfat [$\text{Na}_2\text{Ca}_5(\text{SO}_4)_6$] bulunmaktadır. Borun %14 lük bir bölümü çözültüye geçmediği için borun bağlı olduğu amorf yapıda bir bileşik az da olsa mevcut olacaktır. Yine katı bakiyede %1,64 lük karbona tekabül eden karbonatın azlığı dolayısıyla XRD de görülmediği anlaşılmaktadır.

5.3. Kinetik Çalışmalar

Bu çalışmalarda sıcaklık, tane boyutu, katı/sıvı oranı, karıştırma hızı ve SO₂ akış hızı parametre olarak seçilmiştir. Çözünme hızı üzerinde karıştırma hızının etkili olmadığı, tane boyutu ve katı/sıvı oranının yükseltilmesinin ve sıcaklık ve gaz akış hızını artırmanın çözünme hızını artırdığı bulunmuştur. Belirli sürelerde yapılan denemeler esnasında pH değişimi takip edilmiş, denemeler sonunda elde edilen çözeltilerde B₂O₃, Na₂O, SO₃²⁻ ve SO₄²⁻, Mg²⁺ ve Ca²⁺ analizleri yapılmıştır. B₂O₃ ve Na₂O değerleri ve

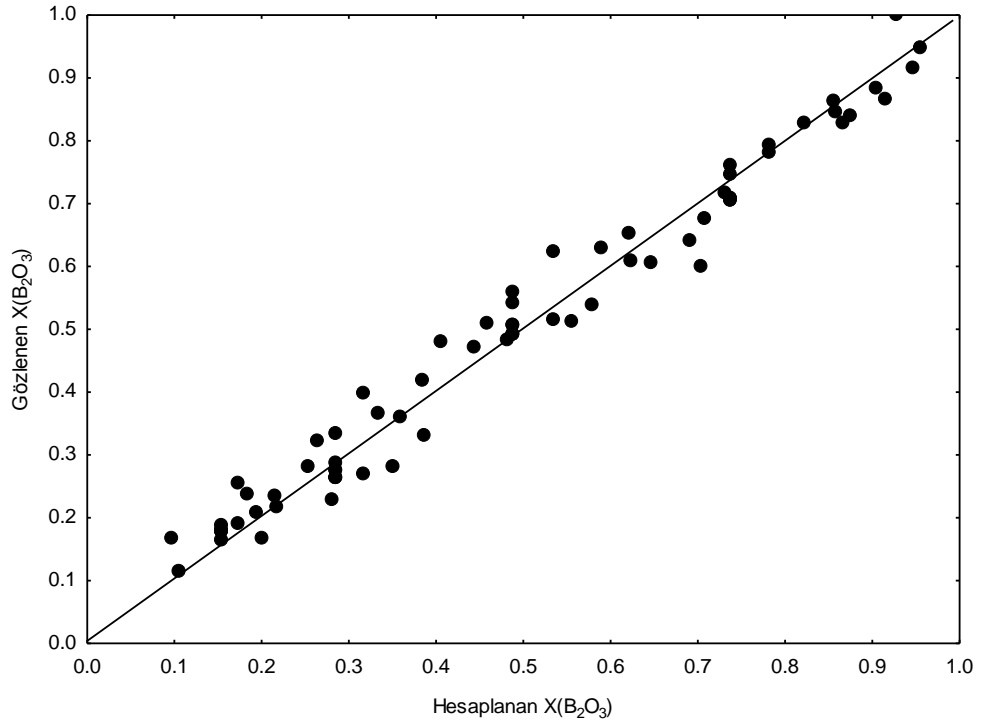
heterojen reaksiyon modelleri kullanılarak çözeltiliye geçen B_2O_3 ve Na_2O in çözünmesinin yalancı birinci mertebe hız kinetiğine uyduğu bulunmuştur. B_2O_3 çözünmesi için hız sabiti ve aktivasyon eneji sırasıyla 15416 ve 9757 joule/mol ve Na_2O için 0,268 ve 11057 joule/mol bulunmuştur.

B_2O_3 ve Na_2O için elde edilen deneysel veriler bir PC ve istatistik programı kullanılarak ve heterojen reaksiyon modelleri göz önünde bulundurularak modellenmiş ve atık uleksitin çözünme hızının yalancı birinci mertebe hız eşitliğine uyduğu belirlenmiştir. Sonuçlar aşağıda verilmektedir.

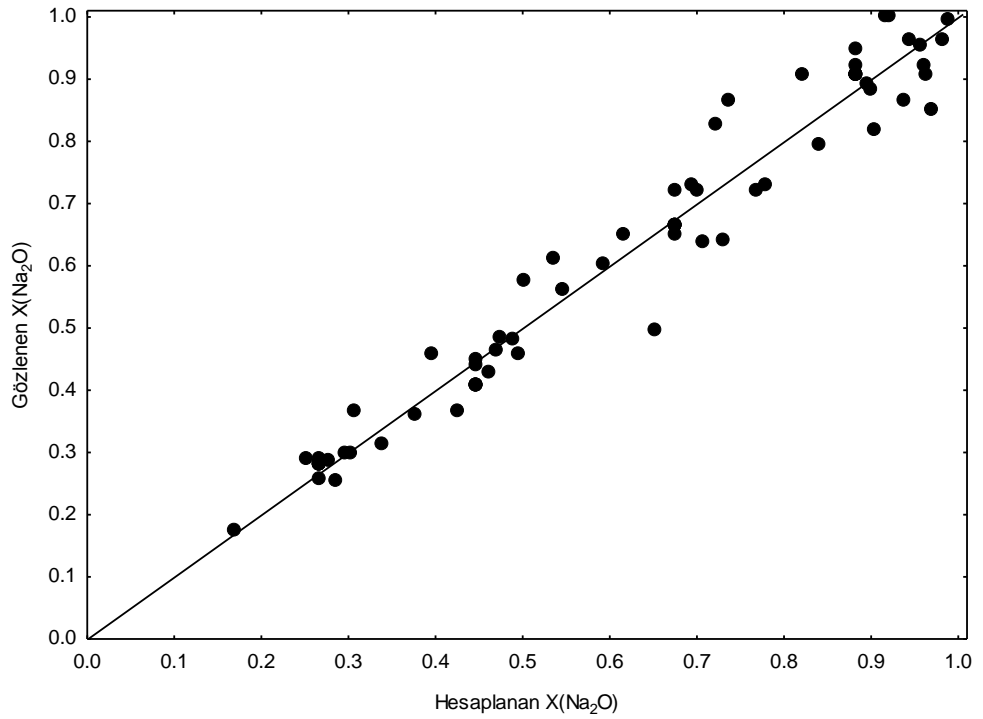
$$-\ln(1-X_{B_2O_3}) = 15.416(GD)^{0,8} (KS)^{-0,81} (TB)^{-1,11} e^{-\frac{9757}{8,314T}} t \quad (5.13)$$

$$-\ln(1-X_{Na_2O}) = 0,268GD^{0,64} KS^{-1} TB^{-0,14} e^{-\frac{11057}{8,314T}} t^{0,93} \quad (5.14)$$

Diğer taraftan deneysel değerlerle bu modellerin uygunluğu test edilmiştir. Bu amaçla B_2O_3 ve Na_2O için modelden hesaplanan değerler aynı şartlarda deneysel olarak bulunan değerlere karşı grafik edilmiş ve Şekil 5.4 ve 5.5'deki grafikler elde edilmiştir. Bu grafikler için elde edilen belirleme katsayısı sırasıyla 0,98 ve 0,99 olup model oldukça tatminkardır.



Şekil 4.4. Atmosferik basınçta SO_2 ile B_2O_3 ün çözünme kinetiği için modelin uygunluğu



Şekil 4.5. Atmosferik basınçta SO_2 ile Na_2O in çözünme kinetiği için modelin uygunluğu

5.4. Sonuç ve Öneriler

Yapılan optimizasyon çalışmaları ve kinetik çalışmalardan aşağıdaki sonuçlar çıkarılmıştır:

1. Bu çalışmada kullanılan cevher uleksit yanında kolemanit, kalsiyum karbonat, magnezyum karbonat ve kil içermektedir. Cevherin yapısında bulunan kil süzme işlemlerini güçleştirmiştir.
2. pH 5 in üzerindeki çözeltilerde SO₂ gazı absorblanırken CaCO₃ ve MgCO₃ etkilenmeden seçimli B₂O₃ seçimli bir şekilde çözeltiliye alınabilir.
3. SO₂ gazının uleksitle tutulmasında en etkili parametreler pH ve sıcaklıktır.
4. Çalışmalarda SO₂ nin hem uleksit ve hem de kolemanitle yeterli bir hızda reaksiyon verdiği tesbit edilmiştir.
5. Açıkta stoklanması sakıncalı olan atık uleksitten elde edilen çözeltilerden, katma değeri olan Na₂SO₃ ve H₃BO₃ elde edilebilecektir. Böylece sera etkisi yapan ve atmosfere bırakılan SO₂ gazı da değerlendirilecek ve atmosferi kirletmesi önlenecektir. Bunun da çevre temizliğine katkı sağlayacağı umulmaktadır.

KAYNAKLAR

- Aksay, C. S., Ketenoğlu, O., Kurt, L., Küresel Isınma ve İklim Değişikliği , S.Ü. Edebiyat Fakültesi, Fen Dergisi, Sayı 25(2005) 29-41,KONYA
- Alkan, M. and Kocakerim, M.M.,1987, Dissolution Kinetics of ulexite in water saturated by sulphur dioxide, J.Chem.Tech.Biotechnol., 40, 215-222.
- Alpar, S.R. , and Gülensoy, H., 1961, “Uber Einige Bor Mineralien”, Rev.Fac.Sci. _stanbul, 26, 3-4, pp 153-65; Chem.Abs., 57 , 6902c
- Alsaran, A., 2001. Dupleks Yüzey İşlemi Uygulanmış Isı 5140 Çeliğinin Yapısal, Mekanik ve Tribolojik Özelliklerinin Belirlenmesi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Makine Mühendisliği Anabilim Dalı, Doktora Tezi, Erzurum.
- Anonim, Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı Özel İhtisas Kalkınma Raporu, Şubat,2002
- Arer, P., 1956, “On Natural Pandemit”, Rev.Fac.Scr., İstanbul., 21 ss 131-55
- Ata, O.N., Çolak, S.,Çopur, M. and Çelik, C., 2000, “Determination of The Optimum Conditions for Boric Acid Extraction with Carbon Dioxide gas in Aqueous Media from Kolemanite Kontaining arsenic”, Ind.Eng.Chem.Res.,39, 488-493.
- Aroussau, M., Hunger, T., Storcuk,A. And Iapique, F., 1993, Electrochemical Scrubbing of SO2 Containing Gas Coupling absorbtion to Electrochemical reaction, Chem. Eng.SCI.,48(3), 541-549.
- Baykal, Elif, D., Hidrotermal ve Mikrodalga Enerjiyle, Lityum içeren Boratlı Fosfatlı Bileşiklerin Sentezlenmesi, Kristal Yapı ve Termokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi. 2003, Balıkesir University Thesis of M.Sc
- Beşe, V., 2002. Konverter curufundan hidrometalurjik yöntemlerle saf bakır üretimi, Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Bor Raporu, Metalurji Mühendisleri Odası ,TMMOB, 2003
- Bulutçu, A.N., Özelleştirmenin Gölgesinde ki Borlarımızın Durumu, Eti Holding İçin Hazırlanmış Genel Rapor, 2001
- Carter, H.T.,Wheelock, E.T., Process for the removal of oxides of sulfur from a gaseous stream, US Patent 3919394,(1975).
- Chemanager Europe, October 2008, Page 29
- Colue, S., Vanderschuren,j.and Thomas, D.,2004, Pilot-Scale Validation of the Cinetics of SO2 Absorbtion in to Slphiric Acid Solution Containing H2O2, Chem. Eng.Process., 43,1397-1402.
- Constable; I.H. and Tuğtepe, M., 1952, “The Water Solubility of the precipiated Borates of Calcium, Strantium and Barium”, Rev.Fac.Sci. _stanbul, 17, pp 191-5.
- Constable; I.H. and Tuğtepe, M., 1952, “The Water Solubility of the PrecipiatedBorates of Calcium, Strontium and Barium”, Rev.Fac.Sci. İstanbul, 17, 191-195.
- Copur, M, An optimization study of dissolution of Zn and Cu in ZnS concentrate with HNO₃ solutions, 2002. Chem. Biochem. Eng., 16 (4), 191–197.
- Çelik, C., 1996. Tasarımda Yönlendirilmiş Deney Teknikleri. Endüstri Mühendisliği. 7, (6), 14-20.

- Dam-Jahansen, K., Ostergaard, K., 1991, High-Temperature Reaction Between Sulphur Dioxide and Limestone-I. Comparison of Limestones in Two Laboratory Reactors and Pilot Plant, 46(3), 827-737.
- DPT, "Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu" Kimya Sanayii Hammaddeleri Çalışma Grubu Raporu, Bor Mineralleri, Trona, Sodyum Sülfid, Stronsiyum Mineralleri, Tuz, Eylül 1995.
- Gedikbey, T. 1979, "Çesitli Bor Minerallerinin Kalevi Çözeltilerdeki Çözünürlüklerinin İncelenmesi ve Aynı Minerallerden Sodyum Karbonat ve Sodyum Bikarbonatla Çesitli Sıcaklıklarda Katı Fazda Boraks Olusununun İncelenmesi" Karadeniz Gazetecilik ve Matbaacılık A.S. Trabzon.
- Haji-Sulaiman, M.Z., Scaroni, A.W., The calcinations and, sulphation behavior of sorbent in fluidized bed combustion, Fuel, m70, 2, 1991, 169-176.
- Helvacı, C., Türkiye Borat Yatakları Jeolojik Konumu, Ekonomik Önemi ve Bor Politikası, 5. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, 2004, 13-14 Mayıs İzmir
- Hertsgaard, M., Yeryüzü Gezgini, Çevresel Geleceğimizin Peşinde Dünya Turu. TEMA Yayın No. 34. İstanbul, 2001.
- Hoffman, R.J., Bean, S.L., Seeling, P., Swaine Jr., J. W., Production of sodium sulfite, US Patent 4003985, (1977).
- Hofmann, D. J., Butler, J. H., Tans, P. P., 2009, A new look at atmospheric carbon dioxide, Atmospheric Environment 43 2084–2086
<http://www.mgm.gov.tr>
<http://www.mgm.gov.tr>
<http://www.wikipedia.org.tr>
- Hyunsoo, J., Hyoseong, A., Inho, S., Heon-Kyu, J., Yongtaek, L., H.K., Lee, Absorption of sulfur dioxide by porous hydrophobic membrane contactor, Desalination 234 (2008) 252–260
- 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., 1967, Rates of dissolution of native borates in H₃PO₄ solutions. Zh. Prikl. Khim., 40,(11), 2596-2598.
- Ingri, N., Boron, Metallo-Boron Compounds and Boranes, by ed. Adams, R.M., Intescience Publishers, a divisions of John Wiley & Sons, New York, 1964, p.88.
- İpekoğlu, U. Ve Polat, M., 1987, Bor mineralleri-10. Dünyada ve Türkiye'de Metal ve Mineral Kaynaklarının potansiyeli, ticareti, beklenen gelişmeleri, No:187, Ankara
- Jianjun, Li, Noriyuki, K., Yongqi, H., The activated coke preparation for SO₂ adsorption by using flue gas from coal power plant, Chemical Engineering and Processing 47 (2008) 118–127
- Karatepe, N., Orbak, İ., Yavuz, R., Özyuğuran, A., Sulfur dioxide adsorption by activated carbons having different textural and chemical properties, Fuel 87 (2008) 3207–3215
- Karcioğlu, Z., Yılmaz, M.T., Yılmaz, A.E., Endüstriyel Atıksulardan Alüminyum Sülfat Koagülantı Kullanılarak Kimyasal Koagülasyon Yöntemi İle Bor Giderimi, Iğdır Üni. Fen Bilimleri Enst. Der. / Iğdır Univ. J. Inst. Sci. & Tech. 2(1): 15-22, 2012
- Kocakerim, M.M. and Alkan, M., 1988, Dissolution Kinetics of Kolemanite in SO₂-Saturated Water, Hydrometallurgy, 19, 385-392.

- Kocakerim, M.M., Copur, M., Kuslu, S., Guliyev, R., Termik Santral Baca Gazlarındaki CO₂ ve SO₂ nin Kullanılmayan veya Satılmayan Uleksit ile Giderilebilirliğinin İncelenmesi , Aralık 2010, Erzurum, Tübitak - 108Y170
- Kocakerim, M.M., Çolak,S., Davies, T., Alkan, M., Dissolution kinetics of ulexite in CO₂-saturated waters, *Can.Metall.Q.*,32(4),393-396,(1993).
- Korucu, H. 2010. Kükürt dioksit ile doyurulmuş Sularda Kolemanitin Çözünürlüğünün Optimizasyonu, Y. Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Kurdal, E., 2005. Kolemanitin CO₂ ve SO₂ ile doyurulmuş sulu çözeltideki çözünürlüğünün optimizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimler Enstitüsü, Erzurum
- Küçük, Ö., 1999. Kil İçeren Kestelek Kolemanitin Kükürt Dioksit ile Doyurulmuş sulardaki çözünürlüğü. Yüksek lisans tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Küçük, Ö., 2003. Uleksitten Monosodyum Pentaborat Üretimi. Doktora tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum
- Küçük, Ö., and Kocakerim, M.M., 2005, Optimization of dissolution of ulexite in water saturated with sulphur dioxide, *Chem. Eng. and Process.*, 44, 1005-1011.
- Küçük, Ö., Kocakerim, M.M., Yartaşı, A. and Çopur, M., 2002, Dissolution of Kestelek's colemanite containing clay mineras in water saturated with sulfur dioxide, *Ind. Eng.Chem.Res.*,41, 2853-2857.
- Künkül, A., Yapıcı, S., Kocakerim, M.M. and Çopur, M., 1977, Dissolution kinetics of Ulexite in Ammonia Solutions Saturated with CO₂. *Hydrometallurgy*, 44, 135-145
- Liu, Z.S., Adsorption of SO₂ and NO from incineration flue gas onto activated carbon fibers, *Waste Management* 28 (2008) 2329–2335.
- Macías-Pérez, M.C., Bueno-López, A., Lillo-Ródenas, M.A., Salinas-Martínez, C., Linares-Solano, A., SO₂ retention on CaO/activated carbon sorbents. Part III. Study of the retention and regeneration conditions, *Fuel* 87 (2008) 3170–3175
- Meixner, H., 1952, “New Turkish Borate Deposits”, *Hachschule Leoben*, 98, pp 86-92; *Chem. Abs*; 47, 10413f.
- Meixner, H., 1955, “Mineralogical Observation of Colemanite, Inyoite, Meyerhofferite, Tertschite and Uleksite from Turkish Borate Deposits”, *Petros*; 3, pp 445-55; *Chem.Abs.*,49-787 g.
- Mohanty, C.R., Sivaji A., Meikap B.C., Removal of hazardous gaseous pollutants from industrial flue gases by a novel multi-stage fluidized bed desulfurizer, *Journal of Hazardous Materials* 165 (2009) 427–434
- Murdock, T.G., “Batı Anadolu Bor Yatakları”, M.T.A. Enst. Yayınları, No: 15855.
- Tolun. R. ve Emir, B., 1979, Tinkal Konsantresinden Borik Asit ve Sodyum Sülfat Üretimi, TÜB_TAK Proje No: 0718017801, Ankara.
- Naihua, W., Bin, T., Modeling of SO₂ removal in fabric filter, *Fuel Processing Technology* 90 (2009) 636–642.
- Nian, C. Y., Yang, W. H., Tarng, Y. S., *Journal of Materials Processing Technology*, **95** (1999) 90.
- Özer,A.K., Gülaboğlu, M.Ş., Bayrakçeken, S. and Weisweiler, W., 2002, Flue Gas Desulfurization with Phosphate Rock in a Fluidized, Bed, *Fuel*, 81,41-49

- Özmetin, C., Kocakerim, M.M., Yapıcı, S. And Yartaşı,A.,1996, “A semiempirical kinetic model for dissolution of colemanite in aqueous CH₃COOH solutions”, *Ind.Eng.Chem.Res.*, 35, 2355-2359.
- Özpeker, İ., Western Anatolian Borate Deposits and Their Genetic Studies, PhD Dissertion, İstanbul Technical University, 1969
- Phadke, M.S., 1989. *Quality Engineering Using Roboust Design*. Prentice Holl, 61-292 p, New Jersey,
- Roy, R.K., 1990. *A Primer on the Taguchi Metod*. Van Nostrand Reinhold Company, 247 p, New York, USA.
- Shibata,H., Morita, T., Process for production of sodium sulfite, US Patent 3649181, (1972).
- Sınırkaya, M., Kocakerim, M.M., Boncukçuoğlu, R., Küçük, Ö. and Öncel, S., 2005, *Ind.Eng.Chem.Res.*,44,427
- Susumu, N., Hiroshi, T., Removal of CO₂ and/or SO₂ from gas streams by a membrane absorption method, *Gas Separation & Purification*, 8, 2, (1994) 107-114.
- Şirvancı, M., 1997. Kalite için Deney Tasarımı. Literatür Yayınları, 13-18, İstanbul.
- Temur H.,2004. Sülfürlü ve oksitli bakır cevherlerinden bakır üretimi, Doktora Tezi Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum
- Tolun. R. ve Emir, B., 1979, Tinkal Konsantresinden Borik Asit ve Sodyum Sülfat Üretimi, TÜB_TAK Proje No: 0718017801, Ankara
- Umran, T., U., A. Savas K., Ulker B., Ö., Sulfur dioxide removal from flue gases by electrochemical absorption, *Separation and Purification Technology* 53 (2007) 57–63.
- Ün, Ü.T., Kopalal, A.S. and Öğütveren,Ü.B., 2007, Sulfur Dioxide Removal From Flue Gases by Electrochemical Absorption, *Sep. Pur.Technol.*, 53,57-63.
- Wiseman, J., 1950, Process for the Manufacture of Boric Acid, U.S. Patent Office Patent No:2,531,182.
- Xueyan S., Fangang M., Fenglin Y., Application of seawater to enhance SO₂ removal from simulated flue gas through hollow fiber membrane contactor, *Journal of Membrane Science* 312 (2008) 6–14.
- Yapıcı, S., 1987. “Uleksitden Borik Asit Üretiminin Optimizasyonu” Yüksek Lisans, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Yartaşı, A., Özmetin, C., Kocakerim, M.M. and Demirhan, M.H., 1998, Kinetics and mechanism of leaching colemanite in boric acid solutions. *Chemica Acta Turcica*, 26,(2), (baskıda).
- Yartaşı, A., Özmetin, C., Kocakerim, M.M. and Demirhan,M., 1998, “Kinetics and mechanism of Leaching Kolemanite in Boric Acid Solutions”, *Chimica ActaTurcica*, 26, 7-13.
- Yeşilyurt, M., 2004, “Kolemanitin Flaş Kalsinasyonu ve Bazı Reaktiflerle Sulu Ortamlardaki Çözünürlüğünün İncelenmesi”, Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi, Erzurum.
- 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

1985 Kırklareli’de doğdu. İlk, orta ve lise tahsilini Kırklareli’nin Babaeski ilçesinde tamamladı. 2004 yılında Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği bölümünü kazandı ve 2008 yılında aynı bölümden mezun oldu. 2008-2012 yılında Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Kimyasal Teknolojiler Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans öğrenimine başladı ve halen aynı bölümde devam etmektedir.