

**ULEKSİTİN YÜKSEK SICAKLIKLARDA  
KARBONDİOKSİT İLE DOYURULMUŞ SULU VE BORAKSLI  
ÇÖZELTİLERDE ÇÖZÜNÜRLÜK KİNETİĞİNİN VE  
OPTİMİZASYONUNUN İNCELENMESİ**

**Feyza DİŞLİ**

**Doktora Tezi**

**Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı**

**Yrd.Doç.Dr. Soner KUŞLU**

**Prof. Dr. Sabri ÇOLAK**

**2010**

**Her Hakkı Saklıdır**

ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DOKTORA TEZİ

ULEKSİTİN YÜKSEK SICAKLIKLARDA KARBONDİOKSİT İLE  
DOYURULMUŞ SULU VE BORAKSLI ÇÖZELTİLERDE  
ÇÖZÜNÜRLÜK KİNETİĞİNİN VE OPTİMİZASYONUNUN  
İNCELENMESİ

Feyza DİŞLİ

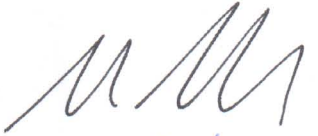
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI


ERZURUM

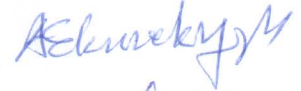
2010

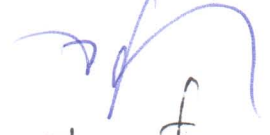
Her hakkı saklıdır

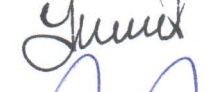
Yrd. Doç. Dr. Soner KUŞLU danışmanlığında Feyza DİŞLİ tarafından hazırlanan bu çalışma .16.. / 07. / 2010 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Doktora tezi olarak kabul edilmiştir.


Başkan : Prof. Dr. M. Muhtar KOCALIKERİM İmza : 


Üye : Prof. Dr. Sabri ÇOLAK İmza : 

Üye : Prof. Dr. Ahmet EKMEKYAPAR İmza : 

Üye : Doç. Dr. Taner TEKİN İmza : 

Üye : Doç. Dr. Yazar TOTİK İmza : 

Üye : Yrd. Doç. Dr. Turan ÇALBAN İmza : 

Üye : Yrd. Doç. Dr. Soner KUŞLU İmza : 

Yukarıdaki sonucu onaylarım

(imza)

.....

Enstitü Müdürü

## ÖZET

Doktora Tezi

ULEKSİTİN YÜKSEK SICAKLIKLARDA KARBONDİOKSİT İLE DOYURULMUŞ SULU VE BORAKSLI ÇÖZELTİLERDE ÇÖZÜNÜRLÜK KİNETİĞİNİN VE OPTİMİZASYONUNUN İNCELENMESİ

Feyza DİŞLİ

Atatürk Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman : Yrd. Doç.Dr. Soner KUŞLU  
Ortak Danışman: Prof. Dr. Sabri ÇOLAK

Türkiye Bor madeni varlığı bakımından dünyanın en önemli ülkelerinden biridir. Dünyada bor üretimi Türkiye, ABD, Arjantin, Çin ve Şili tarafından yapılmaktadır. Gelişen bilim ve teknoloji sayesinde borun kullanım alanları gitgide genişlemektedir. Dünyada bor sektöründe en fazla ham ve rafine bor ürünleri kullanılmaktadır. Dünyada bor rezervlerinin %63'üne sahip ülkemiz gerçek bir servetin üzerinde oturmaktadır.

Bu çalışmanın amacı Bandırma Boraks Tesislerinden temin edilen uleksit mineralinin karbondioksitle doyurulmuş sulu ve borakslı çözeltiler içerisindeki çözünürlük kinetiğini ve optimizasyonunu incelemektir.

Çalışmanın birinci aşamasında; uleksitin karbondioksitle doyurulmuş sulu ve borakslı çözeltiler içerisindeki çözünürlük kinetiği incelenmiştir. Uleksitin çözünürlüğünün sıcaklığın artması ile birlikte arttığı, tane boyutunun ve katı/sıvı oranının artması ile azaldığı tespit edilmiştir. Her iki aşamada da çözünme hızı karıştırma hızından bağımsız çıkmıştır. Aktivasyon enerjileri sulu ve borakslı çözeltiler için sırası ile 40,47 ve 42,53 kJ/mol olarak bulunmuştur. Her iki aşama içinde çözünmenin yüzeydeki kimyasal reaksiyonla kontrollü olduğu bulunmuştur. Sonuç itibarıyla, uleksit mineralinin karbondioksitle doyurulmuş sulu ve borakslı çözeltiler içerisindeki çözünürlüğünün seçilen parametrelere bağlı olarak elde edilen hız ifadeleri aşağıdaki gibi bulunmuştur:

$$\begin{aligned} 1-(1-X)^{1/3} &= 3,682 \times 10^5 \cdot D^{-0.8} \cdot (S/L)^{-0.5} \cdot W^{0.2} \cdot e^{(-40476,5/8,314T)} \cdot t && \text{(sulu çözeltiler için)} \\ 1-(1-X)^{1/3} &= 9,725 \times 10^5 \cdot D^{-0.8} \cdot (S/L)^{-0.6} \cdot W^{0.1} \cdot e^{(-42525,5/8,314T)} \cdot t && \text{(borakslı çözeltiler için)} \end{aligned}$$

Çalışmanın ikinci aşamasında; uleksitin karbondioksitle doyurulmuş sulu ve borakslı çözeltiler içerisindeki optimizasyonu incelenmiştir. Deneysel veriler faktöriyel deney tasarımına göre analiz edilmiştir. Daha önce yapmış olduğumuz kinetik çalışmalara da dayanarak parametreler olarak reaksiyon sıcaklığı ( $X_1$ ), katı/sıvı oranı ( $X_2$ ), tane boyutu ( $X_3$ ) ve reaksiyon süresi ( $X_4$ ) seçilmiştir. Sıcaklık ve reaksiyon süresinin üst sınır değerleri ile, katı/sıvı oranının ve tane boyutunun alt sınır değerlerinin alınmasıyla, en yüksek verim elde edilmiştir. En yüksek liçing verimi ise, hem sulu hem de borakslı çözeltiler içerisinde 11. Deneyde, sırasıyla, %96,05 ve %95,83 olarak bulunmuştur. Regresyon modelleri aşağıdaki şekilde elde edilmiştir.

$$Y \text{ B}_2\text{O}_3 = 79,1636 + 3,8251 \cdot X_1 - 8,3385 \cdot X_2 - 5,5545 \cdot X_3 + 9,9965 \cdot X_4 - 2,7304 \cdot X_1^2 - 1,7897 \cdot X_2^2 - 7,1284 \cdot X_4^2 - 0,1631 \cdot X_1 \cdot X_2 - 1,1094 \cdot X_1 \cdot X_4 - 1,5156 \cdot X_2 \cdot X_3 + 1,4569 \cdot X_2 \cdot X_4 + 3,7319 \cdot X_3 \cdot X_4 \quad \text{(sulu çözeltiler için)}$$

$$Y \text{ B}_2\text{O}_3 = 72,240 + 6,1695 X_1 - 13,1262 X_2 - 7,5076 X_3 + 9,1141 X_4 - 4,0803 X_2^2 + 2,5903 X_3^2 - 2,3865 X_4^2 + 2,4275 X_2 X_4 \quad \text{(borakslı çözeltiler için)}$$

2010, 142 Sayfa

**Anahtar Kelimeler:** Bor, uleksit, faktöriyel deney tasarımı, liçing, çözünme kinetiği, optimizasyon

**ABSTRACT**

Ph.D. Thesis

INVESTIGATION OF KINETICS AND OPTIMIZATION OF ULEXITE MINERAL  
AT HIGH TEMPERATURE IN AQUEOUS AND BORAX SOLUTIONS  
SATURATED WITH CARBON DIOXIDE

Feyza DİŞLİ

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

Supervisor: Asst. Prof. Dr. Soner KUŞLU  
Co Advisor: Professor. Dr. Sabri ÇOLAK

Turkey is the most important country about including boron minerals. The most outstanding countries producing boron are Turkey, USA, Argentina, Russia, China and Chili in the world. Boron minerals become widespread in the whole world from day to day in 21<sup>st</sup> century. Raw and refined products are mostly used in the world boron industry nowadays. 63% of world boron reserves, our country is actually sitting on a fortune.

The aim of the study was to investigate the dissolution kinetics and optimization of ulexite from Bandırma Borax Plant at high temperature in aqueous and borax pentahydrate solutions saturated with carbon dioxide in a mechanical agitation system.

In the first part of the study, it was studied the dissolution kinetics of ulexite in both aqueous and borax solutions saturated with carbondioxide. It was observed that increase in the reaction temperature and decrease in the particle size and solid/liquid ratio causes an increase the dissolution rate of ulexite. The dissolution extent is not affected by the stirring speed rate in experimental conditions in both systems. The activation energy was found aqueous and borax solutions to be 42,53 and 40,47 kJ/mol, respectively. This values indicate the dissolution rate of ulexite is a chemically controlled reaction in both systems. The rate expression associated with the dissolution rate of ulexite depending on the parameters chosen may be summarized for aqueous and borax solutions, respectively, as follows:

$$1-(1-X)^{1/3} = 3,682 \times 10^5 \cdot D^{-0.8} \cdot (S/L)^{-0.5} \cdot W^{0.2} \cdot e^{(-40476,5/8,314T)} \cdot t \quad (\text{for aqueous solutions})$$

$$1-(1-X)^{1/3} = 9,725 \times 10^5 \cdot D^{-0.8} \cdot (S/L)^{-0.6} \cdot W^{0.1} \cdot e^{(-42525,5/8,314T)} \cdot t \quad (\text{for borax solutions})$$

In the second part of the study, it was investigated the optimization of ulexite in both aqueous and borax pentahydrate solutions saturated with carbon dioxide. Experiments were made using the factorial experimental design method. With the assistance of our previous kinetics studies, the parameters were chosen as reaction temperature ( $X_1$ ), solid / liquid ratio ( $X_2$ ), ulexite particle size ( $X_3$ ) and time ( $X_4$ ) that are thought to be effective on leach. On receipt of the maximum values of reaction temperature and reaction time, and the minimum values of solid/liquid and particle size, the highest values are found as %96,05 ve %95,83. The regression models were found as follows.

$$Y_{B_2O_3} = 79,1636 + 3,8251 \cdot X_1 - 8,3385 \cdot X_2 - 5,5545 \cdot X_3 + 9,9965 \cdot X_4 - 2,7304 \cdot X_1^2 - 1,7897 \cdot X_2^2 - 7,1284 \cdot X_4^2 - 0,1631 \cdot X_1 \cdot X_2 - 1,1094 \cdot X_1 \cdot X_4 - 1,5156 \cdot X_2 \cdot X_3 + 1,4569 \cdot X_2 \cdot X_4 + 3,7319 \cdot X_3 \cdot X_4 \quad (\text{for aqueous solutions})$$

$$Y_{B_2O_3} = 72,240 + 6,1695 \cdot X_1 - 13,1262 \cdot X_2 - 7,5076 \cdot X_3 + 9,1141 \cdot X_4 - 4,0803 \cdot X_2^2 + 2,5903 \cdot X_3^2 - 2,3865 \cdot X_4^2 + 2,4275 \cdot X_2 \cdot X_4 \quad (\text{for borax solutions})$$

**2010, 142 Page****Keywords:** Boron, ulexite, factorial experimental design, leaching, dissolution kinetics, optimisation.

**TEŞEKKÜR**

Doktora çalışmalarım boyunca yakın ilgi ve desteğini hiçbir zaman esirgemeyen değerli tez hocalarım Sayın Yrd. Doç. Dr. Soner KUŞLU'ya ve Sayın Prof Dr. Sabri ÇOLAK'a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım esnasında görmüş olduğum destek ve teşvikten dolayı Sayın Yrd. Doç. Dr. Turan ÇALBAN'a ve tez jürimde bulunan Sayın Doç. Dr. Yaşar TOTİK'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışma Üniversitemiz Araştırma Fonu tarafından 2007/149 nolu Bilimsel Araştırma Projesi olarak desteklenmiştir. Araştırma Fonu Yönetim Kurulu Üyelerine, çalışmalarım boyunca her türlü imkanı karşılamaya çalışan Kimya Mühendisliği Bölüm Başkanlığı'na ve çalışanlarına teşekkür ederim.

Çalışmalarım boyunca ailemden ve eşim Cengiz DİŞLİ'den görmüş olduğum destekten dolayı kendilerine teşekkür ederim.

Feyza DİŞLİ

Haziran 2010

## İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER DİZİNİ.....	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xi
<b>1.GİRİŞ</b> .....	1
<b>2. KURAMSAL TEMELLER</b> .....	34
2.1. Liçing Teorisi.....	34
2.1.1. Reaksiyon kontrollü liçing.....	36
2.1.2. Difüzyon kontrollü liçing.....	37
2.1.3. Karışık kontrollü liçing.....	37
2.1.4. Reaksiyon kontrollü liçing için türetilen eşitlikler.....	37
2.1.5. Difüzyon kontrollü liçing için türetilen eşitlikler.....	43
2.2. Liçing Kinetiğini Etkileyen Faktörler.....	48
2.2.1 Tane boyutu.....	48
2.2.2. Sıcaklık.....	48
2.2.3. Karıştırma hızı.....	49
2.2.4. Reaktan konsantrasyonu.....	51
2.3. İstatistiksel Deney Tasarımı.....	52
2.3.1. İstatistiksel yöntemlerin önemi ve kullanım amaçları.....	52
2.3.2. Deney tasarımının uygulama süreci.....	53
2.3.3. Faktöriyel deney tasarımı.....	57
2.3.4. Fraksiyonel faktöriyel deney tasarımı.....	60
2.3.5. Regresyon denkleminin oluşturulması.....	60
2.3.6. İkinci merteye terimleri için deney tasarımı.....	63
2.3.7. Anova tablosunun oluşturulması.....	67
2.3.8. İstatistiksel modelleme ile ilgili yapılan çalışmalar.....	70
<b>3. MATERYAL ve YÖNTEM</b> .....	73

3.1. Materyallerin Temini ve Hazırlanması.....	73
3.2. Cevher İçerisindeki B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ve CaO Analizlerinin Yapılışı.....	73
3.3. Reaksiyon Sonunda Elde Edilen Çözeltilerin Analizi.....	74
3.3.1. B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> tayini.....	74
3.3.2. CaO tayini.....	76
3.4. Analiz Esnasında Kullanılan Çözeltilerin ve İndikatörlerin Hazırlanması.....	76
3.5. Çözündürme İşleminde Kullanılan Parametreler.....	77
3.6. Deney Sistemi.....	78
3.6.1. Deneyin yapılışı.....	80
3.7. Karbondioksit Gazının Özellikleri.....	80
<b>4. ARAŞTIRMA BULGULARI</b> .....	83
4.1. CO <sub>2</sub> Gaz Akış Hızının Değiştirilmesi.....	83
4.2. Tane Boyutunun Değiştirilmesi.....	84
4.3. Sıcaklığın Değiştirilmesi.....	87
4.4. Karıştırma Hızının Değiştirilmesi.....	89
4.5. Katı/sıvı Oranının Değiştirilmesi.....	91
4.6. Uleksit Cevherinin Çözündürülmesinde Birinci Mertebe Model Tasarımı	93
4.7. Uleksit Cevherinin Çözündürülmesinde İkinci Mertebe Model İçin Faktöriyel Deney Tasarımı.....	103
<b>5. TARTIŞMA ve SONUÇ</b> .....	112
5.1. Çözünme Reaksiyonları.....	112
5.2. Kinetik Modelleme .....	113
5.3. Parametrelerin Değerlendirilmesi.....	114
5.3.1. Tane boyutuna bağımlılık.....	114
5.3.2. Reaksiyon sıcaklığına bağımlılık.....	117
5.3.3. Karıştırma hızına bağımlılık .....	119
5.3.4. Katı/sıvı oranına bağımlılık .....	121
5.4. Kinetik Değerlendirme.....	123
5.5. Optimizasyon İçin Değerlendirme.....	124
<b>KAYNAKLAR</b> .....	130
EK 1 .....	133



EK 2 .....	134
EK 3 .....	136
EK 4 .....	137
ÖZGEÇMİŞ.....	

## SİMGELER DİZİNİ

A	Ön üstel sabit
b	1 mol A ile reaksiyona giren katının mol sayısı
$\beta$	Stokiyometrik faktör
$C_i$	Yüzeyde reaktan konsantrasyonu (mol/cm <sup>3</sup> )
C	Konsantrasyon (mol/cm <sup>3</sup> )
De	Difüzyon katsayısı (m <sup>2</sup> /s)
E <sub>a</sub>	Aktivasyon enerjisi (kJ/mol)
KH	Karıştırma hızı (devir/dk)
k <sub>s</sub>	Reaksiyon hız sabiti (cm/dk)
k <sub>g</sub>	Kütle iletim katsayısı (mol/m <sup>2</sup> s)
K/S	Katı/sıvı oranı (g/mL)
M <sub>B</sub>	Katının ortalama molekül ağırlığı (g/mol)
R	Katı parçacığının yarıçapı (cm)
T	Sıcaklık (K)
V	Reaktör içindeki çözelti hacmi (L)
TB	Tane boyutu (meş)
X	Dönüşüm kesri
$\rho_B$	Katı parçacığının yoğunluğu (mol/cm <sup>3</sup> )
t*	Tam dönüşüm için gerekli süre (dk)
Anova	Analysis of variance (varyans analizi)
b <sub>i</sub>	Model parametre değeri
e <sub>i</sub>	Deney ile model arasındaki kalıntı değerleri (fark değeri)
F	Faktöriyel deney tasarımı
LOF <sub>eğim</sub>	Lack off fitting (uyum eksikliği)
$\mu$	Dinamik viskozite (kg/ms)
M	Moleküler ağırlık (g/mol)
m <sub>o</sub>	Merkez noktalı deney sayısı
n	Değişken parametre sayısı
$\eta$	Ortam viskozitesi (m <sup>2</sup> /s)
N	Toplam deney sayısı
N <sub>sc</sub>	Schmit sayısı
SS <sub>E</sub>	Saf hata
N <sub>Re</sub>	Reynold sayısı
$\Delta x$	Difüzyon tabakasının kalınlığı (cm)
X <sub>11</sub>	1. Parametreye ait kuadratik (2.mertebe) terim
X <sub>x</sub> X <sub>y</sub>	x ve y parametreleri arasındaki iç etkileşim değeri
Y <sub>i</sub>	Kıymetli metalin çözünme yüzdesi
Y	Genel regresyon denklemi

## ŞEKİLLER DİZİNİ

<b>Şekil 1.1.</b> Türkiye’deki en önemli bor bileşiklerinin resimleri .....	7
<b>Şekil 1.2.</b> Uleksit cevherinin yapısal formu.....	13
<b>Şekil 1.3.</b> Uleksit cevherinin SEM fotoğrafı.....	15
<b>Şekil 1.4.</b> Uleksit cevherinin EDS spectral analizi.....	16
<b>Şekil 2.1.</b> Liçing prosesinin örnek şeması.....	34
<b>Şekil 2.2.</b> Liç işlemine tabi tutulan maddenin yüzeyindeki konsantrasyon değişim grafiği.....	36
<b>Şekil 2.3</b> Büzülen tanecik modeline göre liçing şeması.....	41
<b>Şekil 2.4.</b> Büzülen tanecik modeline göre liçing şeması.....	44
<b>Şekil 2.5.</b> Difüzyon kontrollü liçinge ait karıştırma hızının bir fonksiyonu olarak liçing hızı .....	50
<b>Şekil 3.1.</b> Deneysel çalışmalarda kullanılan deney sistemi.....	79
<b>Şekil 4.1.</b> CO <sub>2</sub> gaz akış hızı ile çözünürlüğün değişimi.....	83
<b>Şekil 4.2.</b> Uleksit cevherinin sulu çözeltilerde çözünme hızı üzerine tane boyutunun etkisi.....	86
<b>Şekil 4.3.</b> Uleksit cevherinin borakslı çözeltilerde çözünme hızı üzerine tane boyutunun etkisi.....	86
<b>Şekil 4.4.</b> Uleksit cevherinin sulu çözeltilerde çözünme hızı üzerine sıcaklığın etkisi.....	88
<b>Şekil 4.5.</b> Uleksit cevherinin borakslı çözeltilerde çözünme hızı üzerine sıcaklığın etkisi.....	88
<b>Şekil 4.6.</b> Uleksit cevherinin sulu çözeltilerde çözünme hızı üzerine karıştırma hızının etkisi.....	90
<b>Şekil 4.7.</b> Uleksit cevherinin borakslı çözeltilerde çözünme hızı üzerine karıştırma hızının etkisi.....	90
<b>Şekil 4.8.</b> Uleksit cevherinin sulu çözeltilerde çözünme hızı üzerine katı/sıvı oranının etkisi.....	92
<b>Şekil 4.9.</b> Uleksit cevherinin borakslı çözeltilerde çözünme hızı üzerine katı/sıvı oranının etkisi.....	92

<b>Şekil 5.1</b> Çalışılan farklı tane boyutları için sulu çözeltilerde $1-(1-X)^{(1/3)}$ 'ün t ile değişimi .....	115
<b>Şekil 5.2.</b> Çalışılan farklı tane boyutları için borakslı çözeltilerde $1-(1-X)^{(1/3)}$ 'ün t ile değişimi.....	115
<b>Şekil 5.3.</b> Sulu çözeltilerde $t^*$ 'nun R ile değişimi .....	116
<b>Şekil 5.4.</b> Borakslı çözeltilerde $t^*$ 'nun R ile değişimi .....	117
<b>Şekil 5.5.</b> Çalışılan farklı sıcaklıklar için sulu çözeltilerde $1-(1-X)^{(1/3)}$ 'ün t ile değişimi .....	118
<b>Şekil 5.6.</b> Çalışılan farklı sıcaklıklar için borakslı çözeltilerde $1-(1-X)^{(1/3)}$ 'ün t ile değişimi .....	118
<b>Şekil 5.7.</b> Çalışılan farklı karıştırma hızları için sulu çözeltilerde $1-(1-X)^{(1/3)}$ 'ün t ile değişimi .....	120
<b>Şekil 5.8.</b> Çalışılan farklı karıştırma hızları için borakslı çözeltilerde $1-(1-X)^{(1/3)}$ 'ün t ile değişimi .....	120
<b>Şekil 5.9.</b> Çalışılan farklı katı/sıvı oranları için sulu çözeltilerde $1-(1-X)^{(1/3)}$ 'ün t ile değişimi .....	122
<b>Şekil 5.10.</b> Çalışılan farklı katı/sıvı oranı için borakslı çözeltilerde $1-(1-X)^{(1/3)}$ 'ün t ile değişimi .....	122
<b>Şekil 5.11.</b> Sulu çözeltilere ait deney sonuçları ile komple modelden elde edilen sonuçların karşılaştırılması.....	125
<b>Şekil 5.12.</b> Sulu çözeltilere ait deney sonuçları ile normalize kalıntı değerlerinin uygunluk eğrisi.....	125
<b>Şekil 5.13.</b> Sulu çözeltilere ait model ile deneysel sonuçlar arasındaki uyum eğrisi.....	126
<b>Şekil 5.14.</b> Sulu çözeltilere ait kalıntı değerleri ve deneysel değerler arasındaki dağılım.....	126
<b>Şekil 5.15.</b> Borakslı çözeltilere ait deney sonuçları ile komple modelden elde edilen sonuçların karşılaştırılması.....	127
<b>Şekil 5.16.</b> Borakslı çözeltilere ait deney sonuçları ile normalize kalıntı değerlerinin uygunluk eğrisi.....	127

<b>Şekil 5.17.</b> Borakslı çözeltilere ait model ile deneysel sonuçlar arasındaki uyum eğrisi.....	128
<b>Şekil 5.18.</b> Borakslı çözeltilere ait kalıntı değerleri ve deneysel değerler arasındaki dağılım .....	128

## ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1. Bor elementinin atomik yapısı .....	2
Çizelge 1.2. Bor elementinin kimyasal özellikleri .....	2
Çizelge 1.3. Bor elementinin fiziksel özellikleri.....	3
Çizelge 1.4. Dünya bor rezervleri.....	7
Çizelge 1.5. Türkiye'deki en önemli bor mineralleri ve buldukları yerler .....	8
Çizelge 1.6. Kristal suyu içeren boratlar.....	9
Çizelge 1.7. Bileşik boratlar (hidroksil ve diğer tuzlar ile).....	9
Çizelge 1.8. Sassolit (doğal borik asit).....	10
Çizelge 1.9. Susuz boratlar.....	10
Çizelge 1.10. Borofluoritler .....	10
Çizelge 1.11. Borosilikat mineralleri .....	10
Çizelge 1.12. Turmalin grubu mineraller.....	10
Çizelge 1.13. Ham bor ürünleri .....	11
Çizelge 1.14. Ticari öneme sahip bor mineralleri ve bileşikleri.....	11
Çizelge 1.15. Uleksit cevherinin özellikleri.....	14
Çizelge 1.16 Ticari boyutta dünyada üretilen rafine bor ürünleri .....	17
Çizelge 2.1. Faktöriyel tasarım metoduna uygun anova tablosu.....	68
Çizelge 3.1. Çalışmalarda kullanılan uleksit cevherinin kimyasal bileşimi.....	73
Çizelge 3.2. Çözündürme işleminde kullanılan parametreler.....	77
Çizelge 3.3. Uleksit cevherine ait fraksiyonların B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ve CaO içerikleri.....	78
Çizelge 4.1. Uleksit cevherine ait fraksiyonların ortalama tane boyutları.....	84
Çizelge 4.2. Uleksit cevherinin sulu ve borakslı çözeltilerde çözünme hızı üzerine tane boyutunun etkisi .....	85
Çizelge 4.3. Uleksit cevherinin sulu ve borakslı çözeltilerde çözünme hızı üzerine reaksiyon sıcaklığının etkisi .....	87
Çizelge 4.4. Uleksit cevherinin sulu ve borakslı çözeltilerde çözünme hızı üzerine karıştırma hızının etkisi .....	89

<b>Çizelge 4.5.</b> Uleksit cevherinin sulu ve borakslı çözeltilerde çözünme hızı üzerine katı/sıvı oranının etkisi.....	91
<b>Çizelge 4.6.</b> Uleksit cevherinin sulu ve borakslı çözeltilerde optimizasyonuna ait deneylerine ait değişkenler ve değerleri.....	93
<b>Çizelge 4.7.</b> Uleksit cevherinin sulu ve borakslı çözeltilerde optimizasyonuna ait 2 <sup>4</sup> faktöriyel deney tasarımı ve sonuçları.....	94
<b>Çizelge 4.8.</b> Uleksit cevherinin sulu ve borakslı çözeltilerde optimizasyonuna ait 1.mertebe model parametre değerleri.....	95
<b>Çizelge 4.9.</b> Uleksit cevherinin borakslı çözeltilerde optimizasyonuna ait anova tablosu.....	96
<b>Çizelge 4.10.</b> Uleksit cevherinin sulu çözeltilerde optimizasyonuna ait anova tablosu .....	96
<b>Çizelge 4.11.</b> Uleksit cevherinin optimizasyonuna ait iç etkileşimleri ihtiva eden genişletilmiş tasarım matrisi.....	97
<b>Çizelge 4.12.</b> Uleksit cevherinin çözündürülmesinde 2. mertebe model için genişletilmiş deney matrisi .....	98
<b>Çizelge 4.13.</b> Uleksit cevherinin sulu çözeltilerde optimizasyonuna ait iç etkileşimli model için varyans analizi.....	100
<b>Çizelge 4.14.</b> Uleksit cevherinin borakslı çözeltilerde optimizasyonuna ait iç etkileşimli model için varyans analizi .....	101
<b>Çizelge 4.15.</b> Uleksit cevherinin sulu çözeltilerde çözündürülmesine ait iç etkileşimli 1. mertebe model parametre değerleri.....	102
<b>Çizelge 4.16.</b> Uleksit cevherinin borakslı çözeltilerde çözündürülmesine ait iç etkileşimli 1. mertebe model parametre değerleri.....	102
<b>Çizelge 4.17.</b> Uleksit cevherinin optimizasyonuna ait 2. mertebe model için ek denemelerde faktör düzeyleri.....	104
<b>Çizelge 4.18.</b> Uleksit cevherinin optimizasyonuna ait 2. mertebe deney tasarımı ve sonuçları.....	104
<b>Çizelge 4.19.</b> Uleksit cevherinin sulu çözeltilerde optimizasyonuna ait 2.mertebe model için varyans analizi tablosu.....	106

<b>Çizelge 4.20.</b> Uleksit cevherinin borakslı çözeltilerde optimizasyonuna ait 2.mertebe model için varyans analizi tablosu.....	107
<b>Çizelge 4.21.</b> Uleksit cevherinin sulu çözeltilere ait 2. mertebe model parametre değerleri.....	108
<b>Çizelge 4.22.</b> Uleksit cevherinin borakslı çözeltilere ait 2. mertebe model parametre değerleri.....	108
<b>Çizelge 4.23.</b> Uleksit cevherinin sulu çözeltilerde optimizasyonuna ait deney ve modelden elde edilen sonuçlar ve kalıntı değerleri.....	110
<b>Çizelge 4.24.</b> Uleksit cevherinin borakslı çözeltilerde optimizasyonuna ait deney ve modelden elde edilen sonuçlar ve kalıntı değerleri.....	111
<b>Çizelge 5.1.</b> Reaksiyon şartlarında CO <sub>2</sub> ' in sudaki çözünürlüğü.....	112
<b>Çizelge 5.2.</b> Reaksiyona girmemiş çekirdek modeline göre integre hız ifadeleri.....	114
<b>Çizelge 5.3.</b> Değişik tane boyutları için elde edilen t* değerleri.....	116
<b>Çizelge 5.4.</b> Değişik sıcaklık değerleri için elde edilen t* değerleri.....	119
<b>Çizelge 5.5.</b> Değişik karıştırma hızları için elde edilen t* değerleri.....	121
<b>Çizelge 5.6.</b> Değişik katı/sıvı oranları için elde edilen t* değerleri.....	123



## 1. GİRİŞ

Birçok endüstri dalında yaygın bir kullanım alanı bulan bor mineralleri ve türevleri, 21. yüzyılın petrolü olarak adlandırılmakta ve yaşam standartlarının kalitelendirilmesinde ki önemi gün geçtikçe artmaktadır. Bir bor ürününün bazı durumlarda başka bir ürünün yerini tutabilmesine rağmen, günümüz koşullarında bor ürünlerinin yerini aynı kalite ve ucuzlukta tutabilecek başka bir mineralin bulunmayışı ve stratejik anlamda da değerli olması bor minerallerine özel bir konum kazandırır.

Dünyanın toplam bor rezervlerinin  $B_2O_3$  bazında 1,2 milyar ton olduğu tahmin edilmekte ve rezervlerin %63'ü Türkiye'de bulunmaktadır. Türkiye'deki bor rezervlerinin Dünya bor talebini 400 yıl karşılayabileceği; ABD ve Rusya'daki rezervlerin ise, ancak 70 yıl kadar yetebileceği söylenebilir. Bu rezervler dikkate alındığında, dünya bor tüketimi açısından Türkiye'nin ne kadar önemli olduğu ortaya çıkmaktadır (Güyağuler 2001).

Periyodik sistemin üçüncü grubunun başında bulunan ve atom numarası 5 olan bor elementi, kütle numaraları 10 ve 11 olan iki kararlı izotopundan oluşur, bunlar;  $^{10}B$  (%18,8) ve  $^{11}B$  (%81,2) izotoplarıdır. Borun radyoaktif izotopları  $^8B$  ve  $^{12}B$ 'dir.

Bor, biri amorf ve altısı kristalin polimorf olmak üzere, çeşitli allotropik formlarda bulunur. Alfa ve beta rombohedral şekiller en çok çalışılmış olan kristalin polimorflarıdır. Alfa rombohedral yapı  $1200^\circ C$ 'nin üzerinde bozulur ve  $1500^\circ C$ 'de beta rombohedral şekil oluşur. Amorf şekil yaklaşık  $1000^\circ C$ 'nin üzerinde beta rombohedrale dönüşür ve her türlü saf bor ergime noktasının üzerinde ısıtılıp tekrar kristalleştirildiğinde beta rombohedral şekle dönüşür.

Kristal bor, önemli ölçüde hafiftir, serttir, çizilmeye karşı mukavemetlidir ve ısıya karşı karardır. Bor kırmızı ötesi ışığın bazı dalga boylarına karşı saydamdır ve oda sıcaklığında zayıf elektrik iletkenliğine sahiptir. Yüksek sıcaklıkta iyi bir iletkenidir.

Kristal bor kimyasal olarak inerttir. Bor hidroklorik ve hidroflorik asitlerle kaynatıldığında bozulmaz. Sadece çok ince öğütülmüş bor, konsantre nitrat asidi ile yavaş oksitlenir (DPT 2001).

Bor elementinin kimyasal özellikleri, morfolojisine ve tane büyüklüğüne bağlıdır. Mikron ebadındaki amorf bor, kolaylıkla ve bazen şiddetli olarak reaksiyona girerken kristalin bor 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.

Bor elementinin atomik yapısı Çizelge 1.1’de verilmektedir.

**Çizelge 1.1.** Bor elementinin atomik yapısı (<http://www.boren.gov.tr/element.htm>)

Atomik Çapı (Å)	1,17
Atomik Hacmi (cm <sup>3</sup> /mol)	4.6
Kristal Yapısı	Rhombohedral
Elektron Konfigürasyonu	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> p <sup>1</sup>
İyonik Çapı (Å)	0.23
Elektron Sayısı (yüksüz)	5
Nötron Sayısı	6
Proton Sayısı	5
Valans Elektronları	2s <sup>2</sup> p <sup>1</sup>

Bor elementinin kimyasal özellikleri Çizelge 1.2’de verilmektedir.

**Çizelge1.2.** Bor elementinin kimyasal özellikleri (<http://www.boren.gov.tr/element.htm>)

Özellikler	Değeri
Elektrokimyasal Eşdeğer (g/amp-hr)	0,1344
Elektronegativite (Pauling)	2,04
Füzyon Isısı (kJ/mol)	50,2
İyonizasyon Potansiyeli	Birinci: 8,298 İkinci: 25,154 Üçüncü: 37,93
Valans Elektron Potansiyeli (-eV)	190

Bor elementinin fiziksel özellikleri Çizelge 1.3’de verilmektedir.

**Çizelge 1.3.** Bor elementinin fiziksel özellikleri (<http://www.boren.gov.tr/element.htm>)

Özellikler	Değeri
Atomik Kütlesi	10,811
Kaynama Noktası (°C)	4002
Termal Genleşme Katsayısı (cm/cm/°C 0°C’de)	0,0000083
Kondüktivite 10 <sup>6</sup> /cm W/cmK	Elektriksel: 1,0E <sup>-12</sup> Termal: 0,274
Yoğunluk (g/cc 300 K’de)	2,34
Görünüş	Sarı-Kahverengi, ametal kristal.
Elastik Modülü (/GPa)	Bulk: 320
Atomizasyon Entalpisi (kJ/mol 25°C’de)	573,2
Füzyon Entalpisi (kJ/mol)	22,18
Buharlaşma Entalpisi (kJ/mol)	480
Sertlik (MN m <sup>-2</sup> )	Mohs: 9,3 Vickers: 49000
Buharlaşma Isısı (kJ/mol)	489,7
Ergime Noktası (°C)	2300
Molar Hacmi (cm <sup>3</sup> /mol)	4,68
Fiziksel Durumu	Katı
Spesifik Isısı (J/gK)	1,02
Buhar Basıncı (Pa 2300°C’de)	0,348

Bor, yeryüzünde toprak, kayalar ve suda yaygın olarak bulunan bir elementtir. Toprağın bor içeriği genelde ortalama 10-20 ppm olmakla birlikte ABD’nin batı bölgeleri ve Akdeniz’den Kazakistan’a kadar uzanan yörede yüksek konsantrasyonlarda bulunur. Deniz suyunda 0,5-9,6 ppm, tatlı sularda ise 0,01-1,5 ppm aralığındadır. Yüksek konsantrasyonlarda ve ekonomik boyutlardaki bor yatakları, borun oksijen ile bağlanmış bileşikleri olarak daha çok Türkiye ve ABD’nin kurak, volkanik ve hidrotermal aktivitesinin yüksek olduğu bölgelerde bulunmaktadır.

Tarihte ilk olarak 400 yıl önce Babiller Uzak Doğu’dan boraks ithal etmiş ve bunu altın işletmeciliğinde de kullanmışlardır. Mısırlıların da boru, mumyalamada, tıpta ve metalurji uygulamalarında kullandıkları bilinmektedir. İlk boraks kaynağı Tibet göllerinden elde edilmiştir. Boraks; koyunlara bağlanan torbalarda Himalayalar’dan

Hindistan'a getirilmiştir. Eski Yunanlılar ve Romalılar boratları temizlik malzemesi olarak kullanmıştır. İlaç olarak ilk kez Arap doktorlar tarafından M.S. 875 yılında kullanılmıştır (Çalık 2002).

1700'lü yılların başında borakstan borik asit yapılmış, 1800'lü yılların başında ise, elementer bor elde edilmiştir.

Elementer bor, 1808 yılında Fransız kimyacı Gay-Lussac ile Baron Louis Thenard ve bağımsız olarak İngiliz kimyacı Sir Humpry Davy tarafından elde edilmiştir.

Modern bor endüstrisi ise, 13. yy' da Marco Polo tarafından Tibet' ten Avrupa'ya getirilmesiyle başlamıştır. 1771 yılında, İtalya'nın Tuscani bölgesindeki sıcak su kaynaklarında sassolit bulunduğu anlaşılmış ve 1852'de, Şili' de endüstriyel anlamda ilk boraks madenciliği başlamıştır. Nevada, California, Caliko Moutain ve Kramer yöresindeki yatakların bulunarak işletilmeye alınmasıyla ABD dünya bor gereksinimini karşılayan birinci ülke haline gelmiştir. Türkiye'de ilk işletmenin 1861 yılında çıkartılan Maden Nizannamesi uyarınca 1865 yılında bir Fransız şirketine işletme imtiyazı verilmesiyle başladığı bilinmektedir.

1950 yılında Balıkesir-Bigadiç ve 1952 yılında Bursa-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 (<http://www.etimaden.gov.tr>).

## **Bor Madenciliğinde Önemli Tarihler ve Türkiye’de Bor Madenciliğinin Tarihçesi**

**1702** Borik asitin ilk kez İtalya’da laboratuvar ölçeğinde üretimi.

**1830** İtalya’da ilk borik asit üretimi.

**1852** Şili’de ilk ticari bor madeni işletmeciliği.

**1861** İlk Osmanlı Maden Yasası.

**1864** Kaliforniya’da ilk ticari bor üretimi.

**1865** Aziziye/Susurluk bölgesindeki pandemit adlı kalsiyum boratın işletme hakkının Compaigne Industrielle Desmazures şirketine verilmesi, böylelikle Türkiye’de ilk bor madenciliğinin başlaması, şirketin Türkiye orijinli madeni kullanarak Fransa’da bir boraks rafineri tesisi kurması.

**1872** Amerika-Nevada ve Kaliforniya’da ilk uleksit cevherinin bulunması ve üretimin başlaması.

**1881** Death Valley Boraks rezervinin bulunması.

**1885** Borate/Kaliforniya bor rezervinin bulunması “Twenty Mule Team” yıllarının başlangıcı.

**1887** Compaigne Industrielle des Mazures’e Aziziye rezervi işletme hakkının 50 yıllık süre ile verilmesi.

**1887** Sultançayır rezervinin Charles Hanson&Co. Şirketi tarafından işletmeye alınması.

**1887** İngiltere’de kurulan The Borax Company şirketinin Compaigne Industrielle des Mazures Aziziye rezervinde çoğunluk hissesini alması.

**1899** Borax Consolidated Limited (BCL)şirketinin kurulması.

**1899** Desmazures’e ait sahaların BCL tarafından alınması.

**1913** Kramer bor yataklarının bulunması.

( I. Dünya savaşı yılları, ABD 110.000 t/y boraks ile dünyanın en büyük üreticisi idi.)

**1935** Türkiye’de maden arama ve işletme faaliyetlerini yapmak üzere Etibank ve MTA’nın kurulması.

**1951** Bigadiç kolemanit rezervlerinin özel şirketler tarafından işletilmeye başlanması.

**1954** BCL’in Türkiye’deki madencilik faaliyetlerini geliştirmek amacı ile Türk Boraks Madencilik A.Ş.ni kurması.

**1954** Sultançayırı maden ocağının kapatılması.

**1958** Etibank Emet yataklarından ilk cevherin üretimi.

**1959** Türkiye'nin ilk cevher ihracatı.

**1960** Türk Boraks Madencilik A.Ş. ve Türk ortakları tarafından Kırka Sodyum Borat yataklarının bulunması.

**1964** Etibank'ın 20.000 t/y boraks dekahidrat kapasiteli ilk tesisinin işletmeye alınması.

**1968** Etibank'ın 6.000 t/y kapasiteli ilk borik asit tesisinin devreye alınması.

**1968** Bakanlar Kurulu kararı ile Türk Boraks Madencilik A.Ş.'nin tüm maden arama ve işletme haklarının Etibank'a devri.

**1975** Bandırma Sodyum Perborat Tesisinin İşletmeye Alınması.

**1978** 2172 sayılı yasa ile Bor rezervlerinin tüm madencilik ve işletme haklarının Etibank'a verilmesi.

**1984** Kırka I. Bor Türevleri Tesisinin işletmeye alınması.

**1987** Bandırma II. Borik Asit Tesisinin işletmeye alınması.

**1996** Kırka II. Boraks Pentahidrat Tesisinin işletmeye alınması.

**2001** Kırka III. Boraks Pentahidrat Tesisinin işletmeye alınması.

**2004** Emet Borik Asit Tesisinin devreye alınması.

(<http://www.boren.gov.tr/tarihce.htm>).

### **Dünya Bor Rezervleri**

Dünya bor rezervleri hakkında güvenilir kesin bir rakam vermek güç olmakla birlikte, dünyanın önemli bor yataklarının ise; Türkiye, Rusya ve ABD'de olduğu bilinmektedir.

Ülkemizden sonra dünyanın bilinen en önemli bor yatakları ABD'nin Kaliforniya eyaletindeki Mojave Çölü'ndedir. Yine aynı bölgede Searles Gölünde önemli borat yatakları mevcuttur.

Ayrıca, Sırbistan'da bor yatakları bulunmuş olup, savaş dolayısıyla arama işlemleri tamamlanamamıştır.

Dünya bor rezervleri genellikle üç bölgede toplanmaktadır:

Amerika'da Güney-Batı Mojave Çölü

Türkiye'yi de içeren güney-orta Asya orojenik kemeri

Güney Amerika And dağları kuşağı

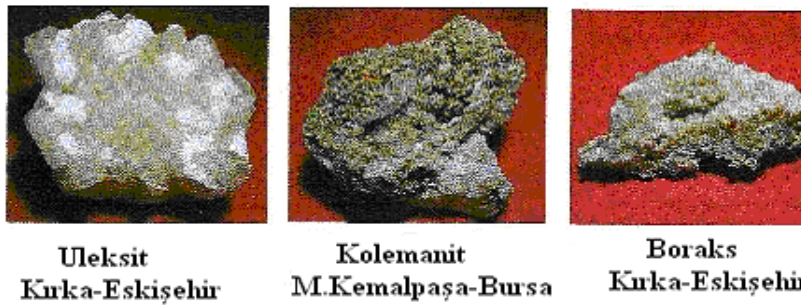
Dünya bor rezervlerine ait değerler Çizelge 1.4'te verilmiştir.

**Çizelge 1.4.** Dünya bor rezervleri (Bin Ton-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) (<http://www.etimaden.gov.tr>).

Ülke	Görünür Ekonomik Rezerv	Muhtemel Mümkün Rezerv	Toplam Rezerv	Toplam Rezervdeki Pay (%)	Görünür Ekonomik Rezerv Ömrü	Toplam Rezerv Ömrü
<b>Türkiye</b>	227.000	624.000	851.000	72,20	240	412
<b>A.B.D.</b>	40.000	40.000	80.000	6,80	33	79
<b>Rusya</b>	40.000	60.000	100.000	8,50	16	78
<b>Çin</b>	27.000	9.000	36.000	3,10	17	23
<b>Arjantin</b>	2.000	7.000	9.000	0,80	1	6
<b>Bolivya</b>	4.000	15.000	19.000	1,60	3	12
<b>Şili</b>	8.000	33.000	41.000	3,50	5	26
<b>Peru</b>	4.000	18.000	22.000	1,90	3	14
<b>Kazakistan</b>	14.000	1.000	15.000	1,30	2	10
<b>Sırbistan</b>	3.000	0.000	3.000	0,30	2	2
<b>Toplam (Bin Ton)</b>	369.000	807.000	1.176.000	100,00	317	652

### Türkiye Bor Madenciliği

Türkiyede bulunan en önemli bor bileşikleri ve buldukları yerler Şekil 1.1'de verilmektedir.



**Şekil 1.1.** Türkiye'deki en önemli bor bileşiklerinin resimleri (Çalık 2002).

Türkiye’de bilinen başlıca borat yatakları Batı Anadolu’da yer almakta ve bu yataklar dünya rezervinin %60-70’ine sahip bulunmaktadır. Türkiye rezervlerinin %37’si Balıkesir-Bigadiç, %34’ü Kütahya-Emet, %28’i Eskişehir-Kırka ve %1’i Bursa-Kestelek bölgesinde bulunmaktadır.

Balıkesir-Bigadiç işletmesinde başlıca bor mineralleri kolemanit ve uleksittir. Boratlar 1-8 m kalınlıkta tabakalar halinde killer arasında yer alırlar. Kapalı ve açık ocaklardan üretilen tüvenan cevherler 600 000 ton/yıl cevher yıkama kapasiteli konsantratörlerde zenginleştirilerek, 25-125 mm,3-25 mm kolemanit konsantreleri ile 3-125 mm ve 0,2-3 mm uleksit konsantreleri elde edilir.

Bor mineral ve bileşiklerinin ülkemiz içinde kullanılması çok kısıtlıdır. Eskişehir-Kırka ve Balıkesir-Bandırma’da yer alan tesislerde bor cevherleri rafine ürüne dönüştürülmektedir. Türkiye’deki en önemli bor mineralleri ve buldukları yerler Çizelge 1.5’te verilmektedir.

**Çizelge1.5.** Türkiye’deki en önemli bor mineralleri ve buldukları yerler (Çalık 2002).

<b>Mineral</b>	<b>Bulunduğu Yer</b>
Tinkal	Kırka/Eskişehir,
Kolemanit	Bigadiç/Balıkesir, Emet/ Kütahya, Kestelek/ Bursa
Uleksit	Bigadiç/Balıkesir

### **Bor Mineralleri**

Bor mineralleri ve çeşitleri Çizelge 1.6, Çizelge 1.7, Çizelge 1.8, Çizelge 1.9, Çizelge 1.10, Çizelge 1.11, Çizelge 1.12’de verilmektedir.



**Çizelge 1.6.** Kristal suyu içeren boratlar (DPT 2001).

Kernit (razorit)	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Tinkalkonit	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Boraks (Tinkal)	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
Sborgit	$\text{NaB}_5\text{O}_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Eakwrit	$\text{Na}_4\text{B}_{10}\text{O}_{17} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
Probertit	$\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Uleksit	$\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Nobleit	$\text{CaB}_6\text{O}_{10} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Gowerit	$\text{CaB}_6\text{O}_{10} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Florovit	$\text{CaB}_2\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Kolemanit	$\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Meyerhofferit	$\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
İnyoit	$\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$
Preseit(pandermit)	$\text{Ca}_4\text{B}_{10}\text{O}_{19} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
Tercit	$\text{Ca}_4\text{B}_{10}\text{O}_{19} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Ginorit	$\text{Ca}_2\text{B}_{14}\text{O}_{23} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
Pinnoit	$\text{MgB}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
Kaliborit	$\text{HKMg}_2\text{B}_{12}\text{O}_{21} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
Kurnakavit	$\text{Mg}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$
İnderit	$\text{Mg}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$
Predorazhenskit	$\text{Mg}_3\text{B}_{10}\text{O}_{18} \cdot 4 \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$
Hidroborasit	$\text{CaMgB}_6\text{O}_{11} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
İnderborit	$\text{CaMgB}_6\text{O}_{11} \cdot 11\text{H}_2\text{O}$
Larderellit	$(\text{NH}_4)_2\text{B}_{10}\text{O}_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Ammonioborit	$(\text{NH}_4)_3\text{B}_{15}\text{O}_{20} \cdot (\text{OH})_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Veatçit	$\text{SrB}_6\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

**Çizelge 1.7.** Bileşik boratlar (hidroksil ve/veya diğer tuzlar ile) (DPT 2001)

Teepleit	$\text{Na}_2\text{B} \cdot (\text{OH})_4\text{Cl}$
Bandilit	$\text{CuB} \cdot (\text{OH})_4\text{Cl}$
Hilgardit	$\text{Ca}_2\text{BO}_8 \cdot (\text{OH})_4\text{Cl}$
Borasit	$\text{Mg}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{Cl}$
Fluoborit	$\text{Mg}_3(\text{BO}_3)$
Hambergit	$\text{Be}_2(\text{OH}, \text{F})\text{BO}_3$
Suseksit	$\text{MnBO}_3\text{H}$
Szaybelit	$(\text{Mg}, \text{Mn})\text{BO}_3\text{H}$
Roveit	$\text{Ca}_2\text{Mn}_{22+}(\text{OH})_4(\text{B}_4\text{O}_7(\text{OH})_2)$
Seamanit	$\text{Mn}_{32+}(\text{OH})(\text{B}(\text{OH})_4(\text{PO}_4))$
Viserit	$\text{Mn}_4\text{B}_2\text{O}_5(\text{OH}, \text{Cl})_4$
Lüneburgit	$\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
Kahnit	$\text{Ca}_2\text{BAs}$
Sulfoborit	$\text{Mg}_3\text{SO}_4\text{B}_2\text{O}_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

**Çizelge 1.8.** Sassolit (doğal borik asit) (DPT 2001).

Sassolit (doğal borik asit)	$B(OH)_3$
-----------------------------	-----------

**Çizelge 1.9.** Susuz boratlar (DPT 2001).

Jenemejevit	$Al_6BO_{15} \cdot (OH)_3$
Kotoit	$Mg_3B_2O_8$
Nordenskiöldine	$CaSnB_2O_6$
Rodozoit	$CsB_{12}Be_4Al_4O_{28}$
Varvikit	$(Mg, Fe)_3TiB_2O_8$
Ludvigite	$(Mg, Fe^{2+})_2Fe_2 + BO_5$
Paygeit	$Fe^{2+}, Mg)_2Fe_3 + BO_5$
Pinakiolit	$Mg_3Mn_2 + Mn_{23} + B_2O_{10}$
Hulsit	$(Fe^{2+} + Mg^{2+}, Fe^{3+}, Sn^{4+})_3BO_3O_2$

**Çizelge 1.10.** Borofluoritler (DPT 2001).

Avagadrit	$(K, Cs) BF_4$
Ferruksit	$NaBF_4$

**Çizelge 1.11.** Borosilikat mineralleri (DPT 2001).

Akzinit grubu	$(Ca, Mn, Fe, Mg)_3Al_2BSi_4O_{15} (OH)$
Bakerit	$Ca_4B_4(BO_4) (SiO_4)_3(OH) 3H_2O$
Kapelenit	$(Ba, Ca, Ce, Na)_3(V, Ce, La)_6(BO_3)_6 Si_3O_9$
Karyoserit	Melanoseritin toryumca zengin türüdür.
Danburit	$CaB_2Si_2O_8$
Datolit	$CaBSiO_4OH$
Dumortiyerit	$Al_7O_3(BO_3) (SiO_4)_3$
Grandidiyerit	$(Mg, Fe) Al_3BSiO_9$
Homilit	$(Ca, Fe)_3B_2Si_2O_{10}$
Howlit	$Ca_2B_5SiO_9(OH)_5$
Hyalotekit	$(Pb, Ca, Ba)_4BSi_6O_{17}(OH, F)$
Kornerupin	$Mg_3A_{16}(Sr, Al, B) 5O_{21}(OH)$
Manondonit	$LiAl_4(AlBSi_2O_{10}) (OH)_8$
Melanoserit	$Ce_4CaBSiO_{12}(OH)$
Searlesit	$NaBSi_2O_6H_2O$

**Çizelge 1.12.** Turmalin grubu mineraller (DPT 2001).

Tritom	$(Ce, La, YTh)_5(Si, B)_3(O, OH, F)_{13}$
--------	---

## Ham Bor Ürünleri

Dünyada çıkarılan bor cevherlerinin hemen hemen tamamı bir zenginleştirme işleminden sonra, ya parça yada öğütülmüş konsantre halinde pazarlanır ve kullanılır. Bu tür ürünler ham bor olarak tanımlanabilmektedir. Ham bor ürünlerinin (konsantreler) mineral yapısı ve üretildikleri yerler Çizelge 1.13’de, ticari öneme sahip bor mineralleri ve bileşikleri de Çizelge 1.14’de verilmiştir.

**Çizelge 1.13.** Ham bor ürünleri (Acarkan 2002).

Ürün adı	Formülü	Bulunduğu yer
Konsantre tinkal	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	Türkiye, ABD, Arjantin
Konsantre uleksit	$\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Türkiye, ABD, Arjantin
Konsantre kolemanit Öğütülmüş konsantre kolemanit	$\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Türkiye, ABD, Arjantin, Şili
Konsantre hidroborasit	$\text{CaMgB}_6\text{O}_{11} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Türkiye, Arjantin
Konsantre szaybelit	$\text{MgBO}_2(\text{OH})$	Kazakistan, Çin

**Çizelge 1.14.** Ticari öneme sahip bor mineralleri ve bileşikleri (Kalafatoğlu ve Örs 2003).

Mineral/bileşik adı	Kimyasal formül	$\text{B}_2\text{O}_3$ içeriği, %
Tinkal	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$	36.5
Tinkalkonit	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	48.8
Kernit	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	51.0
Kolemanit	$\text{Ca}_4\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	50.8
Uleksit	$\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$	43.0
Probertit	$\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	49.6
Boraks dekahidrat	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$	36.5
Boraks pentahidrat	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	48.8
Susuz Boraks	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	69.12
Borik Asit	$\text{H}_3\text{BO}_3$	56.4
Sodyum Perborat tetrahidrat	$\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	23.45
Sodyum Perborat monohidrat	$\text{NaBO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	34.88
Bor Oksit	$\text{B}_2\text{O}_3$	100.00

### **Tinkal ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ )**

Tabiatta genellikle renksiz ve saydam olarak bulunur. Ancak, içindeki bazı maddeler nedeniyle pembe, sarımsı, gri renklerde de bulunabilir. Sertliği 2- 2,5, özgül ağırlığı  $1,7 \text{ g/cm}^3$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$  içeriği %36,6'dır. Tinkal suyunu kaybederek kolaylıkla tinkalkonite dönüşebilir. Kille ara katkılı tinkalkonit ve uleksit ile birlikte bulunur. Ülkemizde Eskişehir-Kırka yataklarından çıkarılmaktadır.

### **Kernit ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )**

Tabiatta renksiz, saydam uzunlamasına iğne şeklinde küme kristaller şeklinde bulunur. Sertliği 3, özgül ağırlığı  $1,95 \text{ g/cm}^3$  ve  $\text{B}_2\text{O}_3$  içeriği %51'dir. Soğuk suda az çözünür. Kırka'da Na-borat kütlesinin alt seviyelerinde yer alır. Dünyada ise, Arjantin ve A.B.D.'de bulunur.

### **Probertit ( $\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )**

Kirli beyaz, açık sarımsı renklerde olup, ışınal ve lifsi şekilli kristaller şeklinde bulunur. Kristal boyutları 5 mm ile 5 cm arasında değişir.  $\text{B}_2\text{O}_3$  içeriği %49,6'dır. Bursa-Kestelek yataklarında uleksit ikincil mineral olarak gözlenir. Ancak, Kütahya-Emet'te tekdüze tabakalı birincil olarak ve Doğanlar, İğdeköy bölgesinde kalın tabakalı olarak oluşmuştur.

### **Kolemanit ( $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )**

Monoklinik sistemde kristallenir. Sertliği 4-4,5, özgül ağırlığı 2,42'dir.  $\text{B}_2\text{O}_3$  içeriği %50,8'dir. Suda yavaş, asitte (HCl) hızla çözünür. Bor bileşiklerinde içinde en yaygın olanıdır. Türkiye'de Kütahya-Emet, Balıkesir-Bigadiç ve Bursa-Kestelek'de, dünyada ve A.B.D.de bilinen birçok yatak vardır.

**Pandermit (Priseit) ( $\text{Ca}_4\text{B}_{10}\text{O}_{19}\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ )**

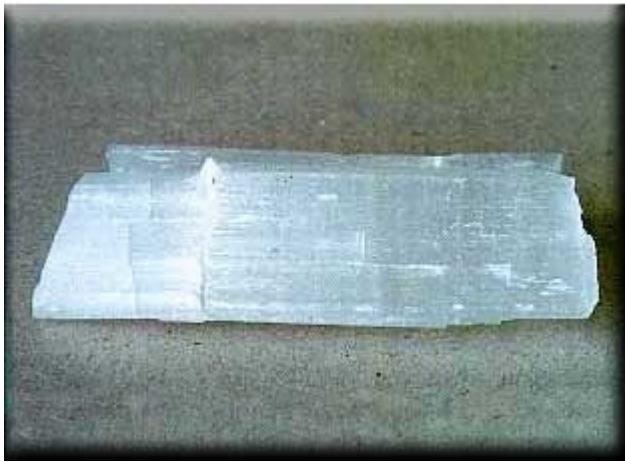
Beyaz renkte ve masif olarak teşekkül etmiş olup, kireçtaşına benzer. Ülkemizde Balıkesir-Sultançayı ve Balıkesir-Bigadiç yataklarında Pandermit gözlenmektedir.  $\text{B}_2\text{O}_3$  içeriği %49,8'dir.

**Hidroborasit ( $\text{CaMgB}_6\text{O}_{11}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )**

Bir merkezden ışınal ve iğne şeklindeki kristallerin rastgele yönlenmiş ve birbirini kesen kümeler halinde bulunur. Lifsi bir dokuya sahiptir.  $\text{B}_2\text{O}_3$  içeriği %50,5'tir. Beyaz renkte, bazen içerisindeki safsızlıklara bağlı olarak sarı ve kırmızımsı renklere (arsenik içeriğine göre) kolemanit, uleksit, probertit ile birlikte bulunur. Ülkemizde en çok Kütahya-Emet, Doğanlar, İğdeköy yörelerinde ve Bursa-Kestelek'te oluşmuştur.

**Uleksit**

Uleksit cevherinin yapısal formu Şekil 1.2'de, özellikleri ise, Çizelge 1.15'de verilmektedir.



**Şekil 1.2.** Uleksit cevherinin yapısal formu (<http://www.mta.gov.tr> ).

**Çizelge 1.15.** Uleksit cevherinin özellikleri (<http://www.mta.gov.tr>).

Kimyasal Bileşimi	(NaCaB <sub>5</sub> O <sub>9</sub> .8H <sub>2</sub> O)
Kristal Sistemi	Triklinik, hücre parametreleri : a=8,73, b=12,75, c= 6,70 Å, α=90° 16', β= 109° 08', γ=105° 07'.
Kristal Biçimi	Genellikle iğnemsî kristalli; merceksi ya da nodüler, ışınsal, pamuk yumağı şekilli .
Kristal Yapısı	Yapıdaki B <sub>5</sub> O <sub>6</sub> (OH) <sub>6</sub> polianyonu izoledir ve 2 B-O üçgeni ve 3 B-O dörtyüzlüsünden oluşur.
Kristal Bileşimi	%7,65 Na <sub>2</sub> O, %18,85 CaO, %42,95 B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , %35,55 H <sub>2</sub> O
Sertlik (Mohs)	2.5.
Özgül Ağırlık (gr/cm <sup>3</sup> )	1.955
Dilinim	{ 010} Mükemmel, { 1-10} iyi .
Renk ve Şeffaflık	Beyaz, renksiz, ipeksi; şeffaf
Parlaklık	Camsı
Ayırıcı Özellikleri	Pamuk yumağı şekli, düşük yoğunluğu, soğuk suda çözünmeyip sıcak suda çözünmesi.
Ayrışması	Ayrışarak jips ve Kolemanit' e dönüşür.
Bulunuşu	Türkiye'de Kütahya-Emet, Eskişehir-Kırka, Balıkesir-Bigadiç borat yataklarında yaygın olarak ve Bigadiç yatağında ikinci cevher olarak bulunur. Masif, karnabahar, lifsel, koni, rozet, pamuk yumağı ve çubuksal görünümler sergiler. Emet yataklarında üç farklı düzeyde rastlanır. Burada kolemanit ve hidroborasit ile birlikte. Kırka'da borat yatakları içinde boraks, kolemanit ve inyonit ile; kil tabakaları içinde ise kurnakovit ve inderit ile birlikte bulunur. Dünyada ise Arjantin' de bulunmaktadır.

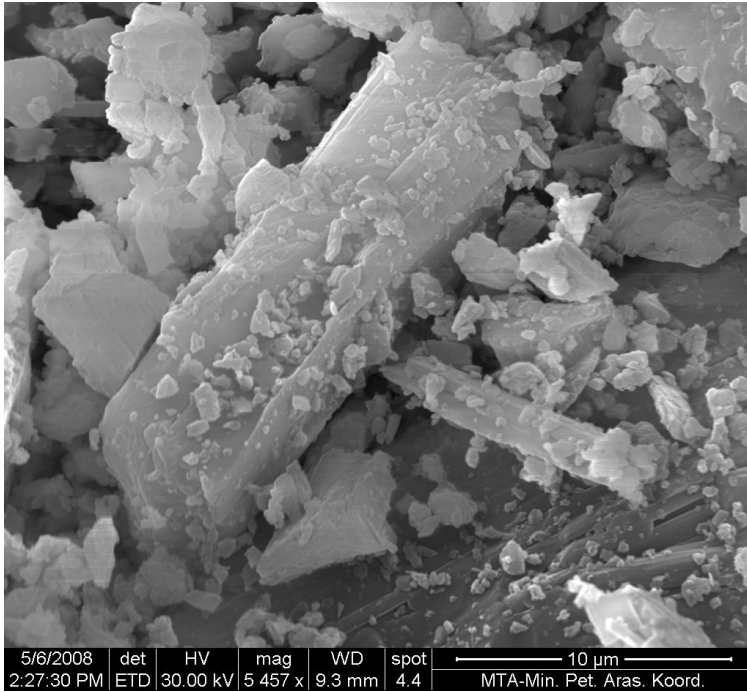
Isıl işlemler altında, hidratlı bor minerallerinden olan Uleksit bünyesindeki kristal suyunu kaybeder ve bu esnada mineralojik yapısal değişmelere maruz kalır.

Uleksitin termal bozunması; 60-500°C arasında iki aşamalı dehidrasyon ve iki aşamalı dehidroksilasyon reaksiyonları ile olup, 151°C ve 180°C'de endotermik DTA piki verir. Bu esnada, uleksitin yapısı önce dehidrasyonun ilk aşamasında (60-180°C) NaCaB<sub>5</sub>O<sub>6</sub>(OH)<sub>3</sub>.3H<sub>2</sub>O, daha sonra dehidrasyonun ikinci aşamasında (151-260°C) NaCaB<sub>5</sub>O<sub>6</sub>.H<sub>2</sub>O kristal fazına dönüşmüştür.

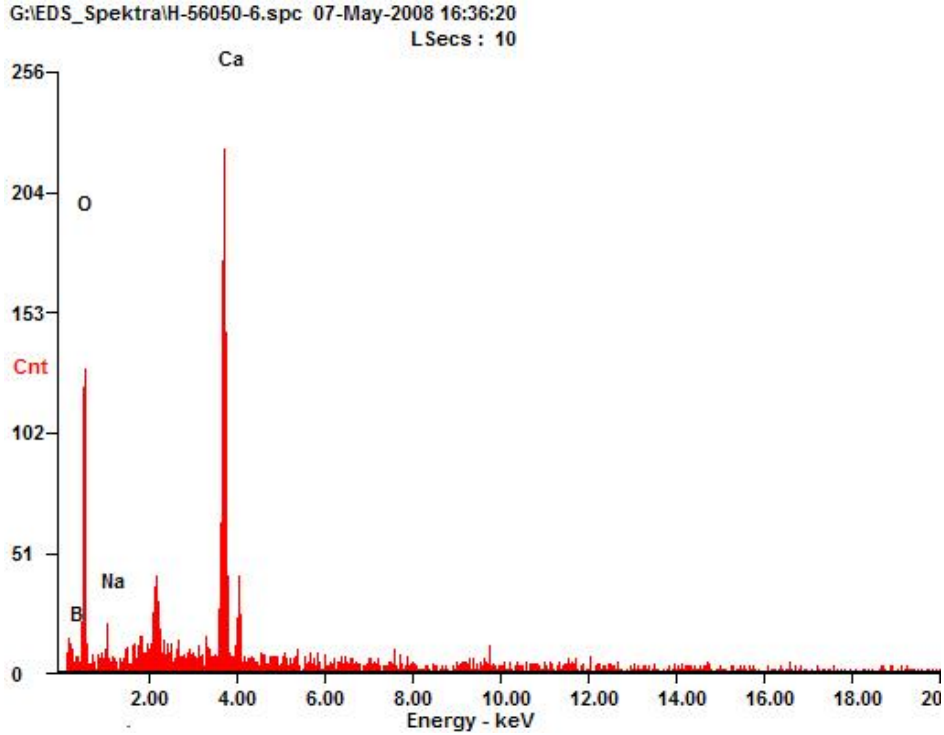
Dehidroksilasyon reaksiyonları ile amorflaşma olmuştur. Yapı önce dehidroksilasyonun ilk aşamasında (180-260°C) NaCa<sub>5</sub>O<sub>6</sub>(OH)<sub>6</sub>.H<sub>2</sub>O ve amorf fazlarından oluşan çok fazlı

heterojen bir yapıya, dehidroksilasyonun ikinci aşamasında da (260-500°C) tamamen amorf yapıya dönüşmüştür. Bu aşamalı su buharı çıkışı sırasında, yapıda çok sayıda mikron boyutlu çatlaklar oluşmuş ve yapı parçalanmadan tane şeklini korumuştur. Oluşan çatlaklar uleksitin porozite derecesini arttırmıştır. Amorflaşan yapı önce 636°C'de  $\text{NaCaB}_5\text{O}_9$  şeklinde kristallenmiş, 855°C'de ise,  $\text{CaB}_2\text{O}_4$  şeklinde yeniden kristallenip  $\text{NaB}_3\text{O}_5$  amorf fazda kalmıştır (Şener vd 1997; Tunç vd 1997).

Uleksit cevherinin SEM fotoğrafı Şekil 1.3'de ve EDS spektral analizi ise, Şekil 1.4'de verilmiştir.



**Şekil 1.3** Uleksit cevherinin SEM fotoğrafı



**Şekil 1.4.** Uleksit cevherinin EDS spektral analizi

### **Rafine Bor Ürünleri;**

Bu ürünler; cam, cam elyafı, sabun ve deterjan, seramik, yangın geciktirici gereçler, gübre ve nükleer uygulama alanlarında kullanılır.  $B^{10}$  ve  $B^{11}$ 'in nötron absorplama tesir kesiti yüksektir. Bazı güç reaktörlerinde fazla reaktiviteyi önlemek için soğutma suyuna borik asit katılır. Kontrol çubukları %2 bor içeren alaşımlardan yapılır. Metalurji, ilaç ve kozmetik (antibakteryal ve dezenfektan olarak, antiseptiklerde, diş macunlarında, parfümlerde, şampuanlarda, lens solüsyonlarında), elektronik ve bilgisayar sanayi dalları rafine bor ürünlerinin temel kullanım alanlarıdır. Rafine boraks ürünleri üretim tesisleri kapasitesi 1 600 000 ton dolayında olup, bunun 452 000 tonu Türkiye'de bulunmaktadır. Rafine bor ürünleri borun en çok tüketilen türevlerini oluşturmaktadır. Ticari boyutta dünyada üretilen rafine bor ürünlerinin değerleri Çizelge 1.16'da verilmektedir.



**Çizelge 1.16** Ticari boyutta dünyada üretilen rafine bor ürünleri (Acarkan 2002).

Ürün Adı	Formülü	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)
Boraks Pentahidrat	Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> 5H <sub>2</sub> O	47,8
Boraks Dekahidrat	Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> 10H <sub>2</sub> O	36,5
Susuz Boraks	Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	69,3
Borik Asit	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	56,5
Susuz Borik Asit	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	100,0
Sodyum Perbarat	NaBO <sub>3</sub> 4H <sub>2</sub> O	22,0
Sodyum Metaborat	Na <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 4H <sub>2</sub> O	64,2
Sodyum Oktaborat	Na <sub>2</sub> B <sub>8</sub> O <sub>13</sub>	81,8

### **Boraks Dekahidrat**

Teknolojik olarak alkali metal boratların en önemlilerinden biri, disodyum tetraborat dekahidrat (Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> 10H<sub>2</sub>O) olarak adlandırılan boraks dekahidrattır. Doğal minerali tinkal olarak bilinir. Molekül ağırlığı 381,4 g/mol, özgül ağırlığı 1,71, oluşum ısısı -1497,2 kcal/mol'dür. Renksiz, monoklinik kristal yapısında bir tuzdur. Sulu çözeltileri yaklaşık, konsantrasyondan bağımsız olarak hafif alkali özellik gösterir (pH=9,2) ve doymuş boraks çözeltisi 105°C' de kaynar.

### **Boraks Pentahidrat**

Disodyum tetraborat pentahidratın (Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>.5H<sub>2</sub>O) molekül ağırlığı 291,35 g/mol, özgül ağırlığı 1,88 ve oluşum ısısı 1143,5 kcal/mol'dür. Mineral adı tinkalkonit olan pentahidrat boraksın dehidrasyonundan oluşan birikintiler halinde bulunur. Doymuş boraks çözeltisinin 60°C'nin üzerinde kristallenmesi ile oluşur.

### **Susuz Boraks**

Disodyum tetraborat ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ )'ın molekül ağırlığı 201,27 g/mol, özgül ağırlığı 2,3, oluşum ısısı -783,2 kcal/mol olan renksiz ve sert bir kristaldir. Ergime derecesi  $741^\circ\text{C}$ 'dir. Higroskopiktir; boraks hidratin 600-700°C'de dehidrasyonu ile kararlı yapıda susuz boraks üretimi sağlanabilmektedir.

### **Borik Asit**

Borik asit ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ )'in molekül ağırlığı 61,83 g/mol,  $\text{B}_2\text{O}_3$  içeriği %56,3, ergime noktası  $169^\circ\text{C}$ , özgül ağırlığı 1,44, oluşum ısısı -1089 kJ/mol, çözünme ısısı 22,2 kJ/mol olan kristal yapılu bir maddedir. Oda sıcaklığında sudaki çözünürlüğü az olmasına rağmen, sıcaklık yükseldikçe çözünürlüğü de önemli ölçüde artmaktadır. Bu nedenle sanayide borik asidi kristallendirmek için genellikle doygun çözeltiyi  $80^\circ\text{C}$ 'den  $40^\circ\text{C}$ 'ye soğutmak yeterli olmaktadır. Bor minerallerinden geniş ölçüde üretilen borik asit başlıca; cam, seramik ve cam yünü sanayiinde kullanılmakta olup, kullanım alanları çok çeşitlidir. Borik asit, bor minerallerinin genel olarak sülfürik asit ile asitlendirilmesi ile elde edilmektedir. Türkiye'de borik asit üretimi başlıca; Bandırma'daki Etibor A.Ş. Boraks ve Asit Fabrikaları İşletmeleri tarafından yapılmaktadır.

### **Susuz Borik Asit**

Ticari bor oksit,  $\text{B}_2\text{O}_3$  yapısında olup, genellikle %1 nem içerir. Genellikle borik asitten uygun sıcaklıkta su kaybettirilerek elde edilir. Renksiz cam görünüşlüdür. Bor oksit ve susuz boraks cam sanayiinde çok kullanılır. Yüksek sıcaklıkta borik asitten su buharlaşırken  $\text{B}_2\text{O}_3$  kaybı artmaktadır. Cam üretim prosesinde, borik asit yerine, bor oksit kullanılması enerji ve hammadde avantajı sağlamaktadır. Boroksit porselen sırlarının hazırlanmasında, çeşitli camlarda, ergitme işlemlerinde, seramik kaplamalarda kullanılır. Ayrıca, pek çok organik reaksiyonun katalizörüdür. Pek çok bor bileşiğinin de başlangıç maddesidir.

## Sodyum Perborat

Sodyum perborat ( $\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ), genellikle, tetrahidrat ( $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) yapısındadır. Perborat üretiminde %33  $\text{B}_2\text{O}_3$  içeren boraks minerali kullanılmaktadır. Sodyum perborat, Bandırma'daki Etibor A.Ş. Boraks ve Asit Fabrikaları işletmeleri tarafından üretilmektedir. Sodyum perborat, ağartıcı etkisi dolayısıyla yaygın olarak sabun ve deterjan sanayiinde kullanılmaktadır. Ayrıca, kozmetik maddelerin yapımında, tekstil endüstrisinde, mum, reçine, tutkal ve sünger sanayiinde katkı maddesi olarak kullanılmaktadır ([www.kimyamuhendisi.com](http://www.kimyamuhendisi.com)).

## Uç Ürünler;

- Elementer Bor
- Bor Karbür
- Bor Nitrür
- Bor Alaşımları (demirli, nikelli, kobaltlı)

Ham ve rafine ürünlerden üretilirler. En önemli özellikleri ileri teknoloji gerektiren yöntemlerle üretilmeleridir. Uç ürün sayısı diğerlerine göre çok fazladır. Belli başlı uç ürünler olarak elementer bor, bor karbür, bor nitrür, ve bor alaşımları sayılabilir.

**Elementer Bor;** askeri faaliyetler sırasında aydınlatma amacıyla kullanılmaktadır. Amorf bor ve kristalin bor olarak iki çeşidi bulunur. Amorf borun fiyatı 2000\$/kg olup, kristalin borun ise, 5000\$/kg'dır.

**Bor Karbür;** Elmaştan sonra ikinci en yüksek sertliğe sahip olanıdır. Yüksek sıcaklığa dayanıklıdır, nötron absorblama yeteneği vardır. Bu özellikleri sayesinde askeri araçların zırhlanmasında ve nükleer reaktörlerde kullanılır.

**Bor Nitrür;** hegzogonal bor nitrür beyaz grafit olarak da bilinir. Oksidasyon direnci olan yüksek ısıya dayanan bir bor türevidir. Yüksek sıcaklıklarda yağlama malzemesi olarak çok geniş bir alanda kullanılmaktadır. Kübik bor nitrür suni elmas diye bilinir. 1320°C'ye kadar özelliklerini korur.

**Ferrobör;** bor ile alaşımlandırma ve trafo çekirdeklerinde en önemli kullanım alanı bulur. Ortalama fiyatları 50\$/kg dir. Nikelli ve kobaltlı bor alaşımlarından elde edilen teller EKG gibi cihazların sensörlerinin üretiminde tercih edilmektedir. Sıcak preste üretilen bor kompozitleri, malzemelerin sert kompozitiyle kaplanmasında kullanılmaktadır.

İleri teknoloji ürünü olan bor içerikli malzemelerin katma değeri borik aside göre çok yüksektir. Bu ürünlerdeki katma değer borik asidin 100 katı civarındadır. Türkiye'nin 700 000 ton ham ve rafine bor satışından elde ettiği gelir 220 milyon \$'dır. Batı ülkelerinin Türkiye'den kaynaklanan borik asit kullanarak üretmiş oldukları bor bileşikleri ticaretinde oluşturdukları katma değer 22 milyar\$ civarında olduğu bilinmektedir. Bor bileşiklerinin kullanımı giderek artacağından mevcut tesis kapasitelerinin yükseltilmesi gerekecektir. Bor bileşiklerinin teknoloji transferi üzerinde çalışmalar sürdürülmektedir. Bu bileşiklerin üretimi yanında ileri teknoloji ürünleri içerisinde kullanılması için araştırma-geliştirme faaliyetleri sürdürülmektedir. Bu çerçevede uç ürünleri oluşturacak yeni şirketlerin oluşturulması çalışmaları yapılmaktadır. Önümüzdeki yıllarda sert metallerin yerini alacak kompozitlerin Türkiye'de yapılması halinde büyük kazanımlar sağlanacaktır.

İleri teknoloji ürünü olan kompozitlerde son beş yılda hem ciddi gelişmeler olmuş hem de uçaklardaki kullanım oranı çok artmıştır ([www.kimyamuhendisi.com](http://www.kimyamuhendisi.com)).

### **Bor Ürünlerinin Başlıca Kullanım Alanları**

Bor kimyasalları; normal kullanım koşullarında insanlar, hayvanlar ve çevre sağlığı açısından herhangi bir risk taşımamaları, bazı kullanım alanlarında ise alternatiflerine göre daha avantajlı olmaları nedeni ile geniş bir kullanım alanına sahiptirler.

Bor kimyasalları; düşük ergime sıcaklıkları, metabolizma üzerinde etkileri, ağartma ve leke çıkarma, anti korrozif, alev geciktirici, antiseptik, anti bakteriyel, asidite ve alkalinite dengeleme, camsı yapı oluşumunu kolaylaştırma ve ısı dayanıklılık sağlama, nötron absorpsiyonu, yüksek iletkenlik gibi temel özellikleri ile birçok endüstriyel alanda kullanılmakta ve sanayinin tuzu olarak adlandırılmaktadır.

Yıllar itibari ile kaydedilen teknolojik gelişmeler, çevre ve insan sağlığı konusunda yenilenen kurallar, bazı endüstriyel alanlarda yeniden düzenlenen yönetmelikler ve üretim ekonomisi öncelikleri, bor kimyasallarının kullanım alanlarını da etkilemektedir. Bazı alanlarda kullanım miktarı azalırken, hatta bor kullanımı terk edilirken, mevcut bor ürünleri için yeni kullanım alanları ortaya çıkmakta ya da kullanım alanlarına uygun yeni bor ürünleri üretilmektedir (Altun 2009).

### **Cam Sanayi**

Bor; pencere camı, şişe camı v.b. sanayilerde ender hallerde kullanılmaktadır. Özel camlarda ise borik asit vazgeçilemeyen bir unsur olup, rafine sulu / susuz boraks, borik asit veya kolemanit/boraks gibi doğal haliyle kullanılmaktadır. Çok özel durumlarda potasyum pentaborat ve bor oksitler kullanılmaktadır. Bor, ergimiş haldeki cam ara mamulüne katıldığında onun viskozitesini arttırıp, yüzey sertliğini ve dayanıklılığını arttırdığından ısıya karşı izolasyonun gerekli görüldüğü cam mamullerine katılmaktadır.

Camın ısıya dayanmasını, cam imalatı sırasında çabuk ergimesini ve denitrifikasyonun önlenmesini sağlayan bor; yansıtma, kırma, parlama gibi özelliklerini de arttırmaktadır.

Bor, camı aside ve çizilmeye karşı korur. Cam tipine bağılı olarak; cam eriyiğinin %0,5 ile %0,23' ü bor oksitten oluşmaktadır. Örneğin, Pyrex' de %13,5 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vardır. Otolar, fırınlar, çamaşır makinaları, çanak/çömlek v.b. de bu tür camlar tercih edilmektedir. A.B.D.' de bu tür cam üreten 100'e yakın firma vardır. Biri de Corning Glass Works' dur. General Electric, Andron Hocking önemliler arasında yer almaktadır.

### **Cam Elyafı**

Kullanılan bor oksidin A.B.D.' de %40'ı, Batı Avrupa' da %14'ü yalıtımlı cam elyafına harcanmaktadır. Ergimiş cama %7 borik oksit verecek şekilde boraks pentahidrat veya uleksit-probertit katılmaktadır. Maliyetine bağılı olarak sulu veya susuz tipleri kullanılmakta, bazı hallerde de borik asitten yararlanılmaktadır. Arzulanan yalıtım derecesine göre çeşitli spesifikasyonlar tanımlanır: R-1, R-7 v.b. gibi. Roll, loft veya sünger halinde imal edilmektedir. Binalarda yalıtım amacıyla kullanılmaya başlanmıştır.

Hafifliği, fiyatının düşüklüğü, gerilmeye olan direnci ve kimyasal etkilere dayanıklılığı nedeniyle plastiklerde, sinai elyaf vb.'de, lastik ve kağıtta yer edinmiş olan cam elyaf, kullanıldığı malzemelere sertlik ve dayanıklılık kazandırmaktadır. Böylece; sertleşmiş plastikler otomotiv, uçak sanayilerinde, çelik ve diğer metalleri ikame etmeye başlamıştır. Ayrıca, spor malzemelerinde de (kayaklar, tenis raketleri v.b.) kullanılmaktadır. Yapılmakta olan araştırmalar yeni kullanım alanlarının da olacağını göstermektedir. Trafik işaretleri, karayolu onarımı birer örnek olarak verilebilir. Bu gibi mamullerde cam elyafi kullanıldığından, rafine kolemanit tercih edilmektedir. İngiltere'de oto başına 75 kg. cam yünü tüketilmektedir. Fransa' da Renault firması, üzerine polyester paneller monte edilen metal şasi imalatına girişmiştir. B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'e olan toplam talebin A.B.D'de %13'ü, Batı Avrupa'da %7'si bu tür elyaftan kaynaklanmaktadır. Otomobillerde borun kullanılması, arabaların ağırlığını azaltmakta ve dolayısıyla yakıt tüketimini azaltmaktadır. Ayrıca, araçlarda paslanmayı geciktirmektedir.

### **Optik Cam Elyafı**

Işık fotonlarının etkin biçimde transferini sağlamaktadır. İngiliz Felecon'un ürettiği yeni bir elyaf, saniyede 140 milyon baytı 27 km uzağa taşıyabilmektedir. Bu lifler %6 borik asit ihtiva etmektedir. Phillips'in Hollanda'daki fabrikasında bu lifler üretilmektedir.

### **Seramik Sanayi**

Emayelerin viskozitesini ve doyunlaşma ısını azaltan bor oksit %20'ye kadar kullanılabilir. Özellikle, emayeye katılan hammaddelerin %17-32'si bor oksit olup, sulu boraks tercih edilir. Bazı hallerde, bor oksit veya susuz boraks da kullanılır.

Metale kaplanan emaye, onun paslanmasını önler ve görünüşüne güzellik katar. Çelik, alüminyum, bakır, altın ve gümüş emaye ile kaplanabilir. Emaye aside karşı dayanıklılığı artırır. Mutfak aletlerinin çoğu emaye kaplamalıdır. Banyolar, kimya sanayi teçhizatı, su tankları, silahlar v.b. de kaplanır.

1997 yılında, endüstriyel ülkelerin, seramik endüstrisinin borat tüketimi 69 000 ton civarında gerçekleşmiştir. Seramiği çizilmeye karşı dayanıklı kılan bor, %3-24 miktarında kolemanit halinde sırlara katılır.

### **Temizleme ve Beyazlatma Sanayi**

Sabun ve deterjanlara mikrop öldürücü (jermisit) ve su yumuşatıcı etkisi nedeniyle %10 boraks dekahidrat ve beyazlatıcı etkisini artırmak için toz deterjanlara %10-20 oranında sodyum perborat katılmaktadır.

Çamaşır yıkamada kullanılan deterjanlara katılan sodyum perborat ( $\text{NaBO}_2\text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) aktif bir oksijen kaynağı olduğundan etkili bir ağartıcıdır. Perboratların çamaşır yıkamada klorlu temizleyicilerin yerini alması sıcak veya soğuk su kullanımına bağlıdır.

Çünkü perboratlar ancak 55°C'nin üstünde aktif hale geçerler. Ancak, ABD'de kullanılan aktivatör (tetracetylenehidrojen) kullanımı ile bu sorun giderilmeye çalışılmıştır.

1997 yılı deterjan sanayindeki bor tüketimi; Batı Avrupa'da 242 000 ton ve Kuzey Amerika'da ise 21 000 ton dur. Batı Avrupa'da tüketilen borun %35'i, Doğu Avrupa'da ise %5'i deterjan sanayisinde kullanılmaktadır. Dünya perborat talebinin %86'sı Batı Avrupa tarafından tüketilmektedir.

### **Yanmayı Önleyici-Geciktirici Maddeler**

Borik asit ve boratlar selülozik maddelere, ateşe karşı dayanıklılık sağlarlar. Tutuşma sıcaklığına gelmeden selülozdaki su moleküllerini uzaklaştırırlar ve oluşan kömürün yüzeyini kaplayarak daha ileri bir yanmayı engellerler.

Ateşe dayanıklı madde olarak selülozik yalıtım maddelerinin kullanımı borik asit talebinin artmasına yol açmıştır. A.B.D.'de kullanılmakla birlikte, son yıllarda çok fazla yaygınlaşmamıştır.

Bor bileşikleri plastiklerde yanmayı önleyici olarak giderek artan oranlarda kullanılmaktadır. Bu amaç için kullanılan bor bileşiklerinin başında çinko borat, baryum metaborat, borfosfatlar ve amonyum floroborat gelir.

### **Tarım Sektörü**

Bor mineralleri bitki örtüsünün gelişmesini artırmak veya önlemek amacıyla kullanılmaktadır. Bor, değişken ölçülerde, birçok bitkinin temel besin maddesidir. Bor eksikliği görülen bitkiler arasında yumru köklü bitkiler (özellikle şeker pancarı), kaba yoncalar, alfaalfalar, meyve ağaçları, üzüm, zeytin, kahve, tütün ve pamuk



sayılmaktadır. Bu gibi hallerde susuz boraks ve boraks pentahidrat içeren karışık bir gübre kullanılmaktadır. Bu ise, suda çok eriyebilen sodyum pentaborat ( $\text{NaB}_5\text{O}_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) veya disodyum oktaboratin ( $\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13}$ ) mahsulün üzerine püskürtülmesi suretiyle uygulanmaktadır.

Bor, sodyum klorat ve bromosol gibi bileşiklerle birlikte otların temizlenmesi veya toprağın sterilleştirilmesi gereken durumlarda da kullanılmaktadır.

### **Metalürji Sanayi**

Boratlar yüksek sıcaklıklarda düzgün, yapışkan, koruyucu ve temiz, çapaksız bir sıvı oluşturma özelliği nedeniyle demir dışı metal sanayisinde koruyucu bir cüruf oluşturu ve ergitmeyi hızlandırıcı madde olarak kullanılmaktadır.

Bor bileşikleri, elektrolit kaplama sanayisinde, elektrolit elde edilmesinde sarf edilmektedir. Borik asit nikel kaplamada, fluoboratlara ve fluoborik asitler ise; kalay kurşun, bakır, nikel gibi demir dışı metaller için elektrolit olarak kullanılmaktadır.

Alaşımlarda, özellikle çeliğin sertliğini artırıcı olarak kullanılmaktadır. Bu konuda ferrobora oldukça önem kazanmıştır. Çelik üretiminde 50 ppm bor ilavesi çeliğin sertleşme niteliğini geliştirmektedir.

A.B.D. Flinkote Company'nin aldığı bir patentte BOF yöntemi ile çelik üretiminde kireç ergimesinin çabuklaştırılması ve cüruf kontrolünde flor yerine bor kullanılmasının daha avantajlı olacağı tescil edilmiştir.

Kanada, Batı Almanya, Japonya ve ülkemizde çelik üretiminde florit yerine kolemanit kullanılmaktadır.

## **Nükleer Uygulamalar**

Atom reaktörlerinde borlu çelikler, bor karbürler ve titanbor alaşımları kullanılır. Paslanmaz borlu çelik, nötron absorbanı olarak tercih edilmektedir. Yaklaşık her bir bor atomu bir nötron absorbe etmektedir.

Atom reaktörlerinin kontrol sistemleri ile soğutma havuzlarında ve reaktörün alarm ile kapatılmasında  $^{10}\text{B}$  kullanılır. Ayrıca, nükleer atıkların depolanması için kolemanit kullanılmaktadır.

## **Enerji Depolama**

Termal depolama pillerindeki, sodyum sülfat ve su ile yaklaşık %3 ağırlıktaki boraks dekahidratın kimyasal karışımı gündüz güneş enerjisini depolayıp, gece ısınma amacıyla kullanılabilir. Ayrıca, binalarda tavan malzemesine konulduğu takdirde güneş ışınlarını emerek, evlerin ısınmasını sağlayabilmektedir.

Bor, demir ve nadir toprak elementleri kombinasyonu (METGLAS) %70 enerji tasarrufu sağlamaktadır. Bu güçlü manyetik ürün; bilgisayar disk sürücüleri, otomobillerde doğru akım motorları ve ev eşyaları ile portatif güç aletlerinde kullanılmaktadır.

## **Otomobil Hava Yastıkları ve Antifriz**

Bor, hava yastıklarının hemen şişmesini sağlamak amacıyla kullanılmaktadır. Çarpma anında, elementel bor ile potasyum nitrat toz karışımı elektronik sensör ile harekete geçirilir. Sistemin harekete geçirilmesi ve hava yastıklarının harekete geçirilmesi için geçen toplam zaman 40 milisaniyedir. Ayrıca otomobillerde antifriz olarak ve hidrolik sistemlerde de kullanılmaktadır.

**Atık Temizleme**

Sodyum borohidrat, atık sulardaki civa, kurşun, gümüş gibi ağır metallerin sulardan temizlenmesi amacıyla kullanılmaktadır.

**Yakıt**

Sodyum tetraborat, özel uygulamalarda yakıt katkı maddesi olarak kullanılmaktadır. Daha önce Amerikan Donanması tarafından uçuş yakıtı olarak kullanılmıştır. Karboranlar için Amerikan Deniz Araştırma Ofisi ve Amerikan Ordusu tarafından katı roket yakıtı olarak kullanılması hususunda araştırmalar yapılmıştır. Şu anda Amerikan askeri ihtiyacı ise, Callery Chemical Co. tarafından işletilmekte olan tesisten karşılanmaktadır.

Diboran,  $B_2H_6$  ve  $B_5H_9$  gibi bor hidrürler; uçaklarda yüksek performanslı potansiyel yakıt olarak araştırılmışlardır. Boranlar, hidrojenle karşılaştırıldığında daha yüksek performansla yanmaktadır. Fakat onlar, pahalı, toksik ve yakıldığında açığa çıkan bor oksit çevresel açıdan uygun değildir.

**Sağlık**

BNCT (Boron Neutron Capture Therapy) kanser tedavisinde kullanılmaktadır. Özellikle; beyin kanserlerinin tedavisinde hasta hücrelerin seçilerek imha edilmesinde kullanılmakta ve sağlıklı hücrelere zararının minimum düzeyde olması nedeniyle tercih nedeni olabilmektedir. İnsan vücudunda normalde bulunan bor, bazı ülkelerde tabletler şeklinde üretilmeye başlanmıştır.

### **Diğer Kullanım Alanları**

Borun diğer alanlardaki kullanımlarının giderek gelişeceği yönünde genel bir eğilim olduğu herkes tarafından kabul edilmektedir.

Diğer bazı kullanım alanları aşağıdadır:

Oto antifirizlerinde kullanılan boraks demirli metallerin eriyikte korozyona uğramasını önlemektedir.

Borun katalizör olarak kullanımı oldukça yaygındır. Hidrokarbonların havadan oksitlenmesindeki katalizör borik asittir.

Bor triflorür ( $\text{BF}_3$ ), alkol, asit ve ketonların sudan arındırılmasında, halojenasyonda, aromatik hidrokarbonların kükürttten kurtarılmasında, karbonmonoksitin katıldığı reaksiyonlarda, polysterin boyanmasında katalizör olarak kullanılır.

$\text{TiB}_2$ ,  $\text{ZrB}_2$  gibi metal borürler jet motoru parçaları, roket motoru parçaları, elektrik kontaktörleri, kesici aletler yapımında kullanılır.

Silikonborür ( $\text{SiB}$ ), oksitlenmeye karşı çok dirençli, ısıya karşı aşırı dayanımı ve kolay işlenebilir olduğundan bor nitrürle bor karbürün kullanılmadığı oksijenli ortamlarda refrakter olarak kullanılır.

Lantanyum ve Seryum heksaborür katot yapımında; Lantanyum borür elektron mikroskopun termiyonik katotuna elverişlidir ve elektron ışınımında istikrarlıdır.

Jet ve roket motorlarının iç parçalarında, askeri zırhlı teçhizatda seramik zırh olarak kullanılır. Bornitrür yüksek sıcaklıkta elektrik ve ısı izolasyonunun sağlanması için kullanılır. Heksagonal bor nitrür  $3500^\circ\text{C}$  sıcaklığa dayanır, ıslanmaz, dielektrik sabiti

Al'un 4 katıdır.

Kübik bor nitrür elmastan sonraki en sert maddedir ve 1370°C'ye kadar dayanıklıdır. Kesici aletlerde kullanılır. Amborit çok hızlı dönen makine parçalarında tercih edilir. (APBN) Anizotropik pirolitik bor nitrür mikrodalga lambalarında kullanılır.

Borlu elyaf kompozitleri tekniğin en son harikaları olarak kabul edilir. Ti, Al ve Mg'un bor lifleri ile güçlendirilmeleri sonucunda elde edilen kompozit mm<sup>2</sup>'de 360 kg'lık basınca dayanır. Karbon lifi kompositten daha pahalıdır. Ti ve Tungsten tel üzerine bor buharı deposite edilerek elde edilen bu liflerin fiyatı 400-570 USD/kg olup, F-16 savaş uçağında %2,1 oranında, F-18'de %10 kadar ve uzay araçlarında kullanılır.

Lazer hücumunda ısıyı belirli bir noktadan uzaklaştırdığı için askeri amaçla kullanılır. Talk pudrasında, bebe pudrasında ve traş pudrasında borik asit %5-10 arasında antiseptik olarak tüketilir. Kozmetik ve ilaç sanayinde bor bileşikleri yaygın olarak kullanılmaktadır. Sodyum bor hidrür jet, bomba uçaklarının yakıtlarında redükleyici eleman olarak kullanılır.

Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, su ve boraks dekahidrattan oluşan bir karışım oda döşemesindeki malzemeye muamele edildiğinde, gündüz saatlerinde pencereden giren güneş enerjisini absorbe ederek, geceleyin soğumaya başlayınca bu enerjiyi açığa çıkararak odayı kendiliğinden ısıtmaktadır. Siemens AG borik asitle amonyum perborattan elektrolitik kapasitör imal etmiştir DPT(2001).

**Bor minerallerinin çeşitli çözeltilerde çözünme kinetikleri değişik çalışmalarla incelenmiştir. Aşağıda bu çalışmalardan bazıları literatür olarak sunulmuştur.**

Ekmekyapar vd. (2008), uleksitin asetik asit çözeltisi içerisinde çözünürlüğünü incelemişler ve çözünürlüğün çözelti konsantrasyonu ve sıcaklık artışı ile arttığı, çözelti pH'sının ve tane boyutunun artmasıyla azaldığını gözlemlemişlerdir. Prosesin aktivasyon enerjisinin  $55,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$  olduğu bulunmuştur.

Alkan vd. (2000), uleksitin sulu EDTA çözeltilerinde çözünürlüğünü incelemişler ve çözünürlüğün tane boyutu azalması ve sıcaklık artışı ile arttığını gözlemlemişlerdir. Ayrıca,  $140^{\circ}\text{C}$ 'de kalsine edilen örneğin en yüksek çözünme hızına sahip olduğu bulunmuştur. Deneysel veriler, çözünme prosesinin reaksiyona girmemiş çekirdek modeli ile kontrol edildiğini göstermiştir.

Kocakerim vd. (1993), kalsine uleksitin karbondioksitle doymuş sulardaki çözünürlüğünü incelemişler ve çözünürlüğün tane boyutu azalması ve sıcaklık artışı ile arttığını gözlemlemişlerdir.  $150^{\circ}\text{C}$ 'de kalsine edilen uleksit numunesinin en yüksek çözünme hızına sahip olduğu ve aktivasyon enerjisinin  $51,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$  olduğu bulunmuştur.

Demirkıran (2008), uleksitin amonyum asetat çözeltisi içerisinde çözünürlüğünü incelemiş ve çözünürlüğün çözelti konsantrasyon ve sıcaklık artışı ile arttığı, katı/sıvı oranının ve tane boyutunun artmasıyla azaldığını tespit etmiştir. Karıştırma hızının çözünürlük üzerine herhangi bir etkisi gözlenmemiştir. Prosesin aktivasyon enerjisinin  $55,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$  olduğu bulunmuştur.

Tekin vd. (1998), uleksitin amonyum klorür çözeltilerindeki çözünürlüğünü incelemişler ve tane boyutu, çözelti konsantrasyonu, reaksiyon sıcaklığını parametre olarak seçmişlerdir. Çözünme hızının tane boyutu küçülmesiyle ve sıcaklık ve amonyum klorür konsantrasyonunun artmasıyla arttığı gözlenmiştir.  $140^{\circ}\text{C}$ 'de kalsine

edilen uleksit numunesinin en yüksek çözünme hızına sahip olduğu ve aktivasyon enerjisinin  $80 \text{ kJ.mol}^{-1}$  olduğu bulunmuştur.

Imamutdinova (1967), bor minerallerinin inyoit, uleksit, kolemanit ve hidrobor asidin sülfürik asit, fosforik asit, nitrik asit, ve hidroklorik asit çözeltilerini ihtiva eden ortamlarda çözünme kinetiğini incelemiştir. Bu çalışmada asit çözeltilerinde asit konsantrasyonu ile sıcaklığın çözünürlük üzerine etkisi incelenmiştir. Çözünme hızlarının sülfirik asit çözeltilerinde en düşük, nitrik asit çözeltilerinde ise en yüksek olduğu, bununla birlikte, bu asit çözeltilerinde boratların çözünme kinetiklerinde büyük bir benzerlik olduğu gözlenmiştir.

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

Künkül vd. (1997), uleksitin  $\text{CO}_2$  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. Bu inceleme sonucunda uleksitin çözünme hızının birinci mertebe yalancı homojen reaksiyon modeline göre tanımlanabileceği bulunmuştur. Çözünme prosesi için aktivasyon enerjisi  $55 \text{ kJ/mol}^{-1}$  olarak belirlenmiştir.

Ceyhun vd. (1999), kolemanitin klorla doyurulmuş sulardaki çözünürlüklerini incelenmişler ve bu çalışmada katı/sıvı oranı, tane boyutu, karıştırma hızı ve sıcaklığı parametre olarak seçmişlerdir. Çözünürlüğün tane boyutu ve katı/sıvı oranının azalmasıyla ve sıcaklığın artmasıyla arttığını, karıştırma hızının ise çözünme üzerinde etkisinin olmadığını bulmuşlardır. Sonuç olarak, reaksiyonun kimyasal kontrollü olduğu ve aktivasyon enerjisinin  $35,56 \text{ kJ.mol}^{-1}$  olduğunu tespit etmişlerdir.

Gülensoy ve Savcı (1976), uleksit, kolemanit, pandemit, jips, kalsit, aragonit ve mermer gibi kalsiyum mineralleri ile fosfat ve oksalat gibi kalsiyum preparatlarının, disodyum EDTA (Titrplex III)'nin sulu çözeltilerindeki çözünürlüklerini incelenmişler ve çözünürlük çalışmalarını, sabit bir karıştırma hızı ile oda sıcaklığında yapmışlardır. Yürütülen çalışmalarda, adı geçen kalsiyum bileşiklerinin orijinal şekilleri ile, 50-900°C arasında kalsine edilen çeşitli ürünleri kullanılmıştır. Çalışmalar neticesinde, borat minerallerinin tamamen çözüldüğü tespit edilmiştir. Orijinal halde Titrplex III çözeltilerinde tamamıyla çözünen mineral numunesinin, daha sonra sıcaklığın yükselmesiyle çözünürlüğün azaldığı görülmüştür.

Tunç vd. (1999), uleksitin  $H_2SO_4$  ile doyurulmuş sulardaki çözünürlüklerini incelenmişler ve bu çalışmada  $H_2SO_4$ ,  $HCl+H_2SO_4$  ve  $H_2SO_4+Na_2SO_4$  çözeltilerini kullanarak  $SO_4^{2-}$  iyonlarının ve asit konsantrasyonunun çözünme mekanizması üzerine olan etkisini bulmuşlardır. Deney şartlarına bağlı olarak  $H_3O^+$  konsantrasyonunun artışıyla çözünme hızı artmış,  $SO_4^{2-}$  konsantrasyonunun artışıyla  $CaSO_4$  çöktüğü için çözünme hızının yavaşladığı görülmüştür.

Alkan vd. (2004), uleksitin oksalik asit çözeltilerindeki çözünürlüğünü farklı karıştırma hızı, tane boyutu, asit konsantrasyonu, kalsinasyon ve çözelti sıcaklıklarında incelemişler ve çözünürlük hızının asit konsantrasyonu ve sıcaklık artışıyla arttığını, tane boyutunun artmasıyla azaldığını görmüşlerdir. Reaksiyon hızının ürün filminden difüzyonla kontrollü olduğunu bulmuşlar ve aktivasyon enerjisini 59,8 kJ/mol olarak hesaplamışlardır.

Künkül vd. (2003), uleksitin amonyum sülfat çözeltilerinde ki çözünürlüğünü amonyum sülfat konsantrasyonu, karıştırma hızı, tane boyutu, asit konsantrasyonu, katı/sıvı oranı, sıcaklık parametreleri ile incelemişler ve çözünürlük hızının asit konsantrasyonu ve sıcaklık artışıyla arttığını, tane boyutunun ve katı/sıvı oranının artmasıyla azaldığını görmüşlerdir. Reaksiyon hızının ürün filminden difüzyonla kontrollü olduğunu bulmuşlardır.



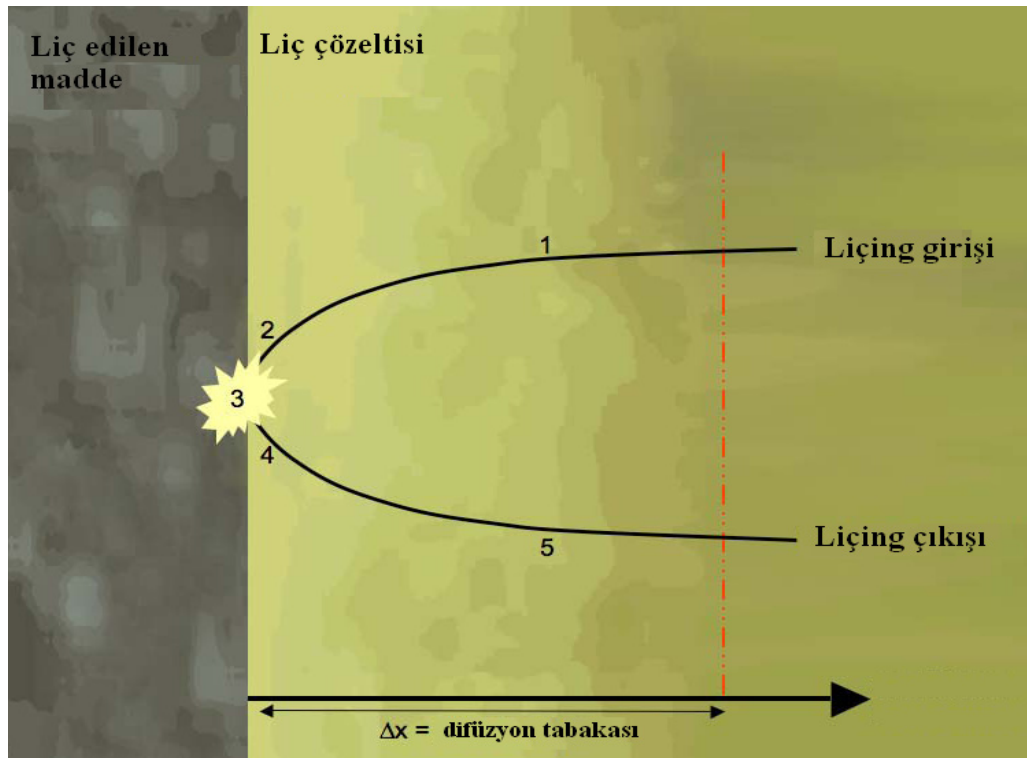
Alkan ve Kocakerim (1987), uleksitin SO<sub>2</sub> ile doyurulmuş sulardaki çözünürlüğünün sıcaklık, tane boyutu, gaz akış hızının etkisini incelemiştir. Uleksitin çözünürlüğünün tane boyutunun küçülmesiyle arttığını, sıcaklığın artmasıyla arttığını ve gaz akış hızından etkilenmediğini bulmuşlardır. Reaksiyon için aktivasyon enerjisi 58,01 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

Tunç vd. (2001), uleksitin H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisi içerisindeki çözünürlüğünü tane boyutu, kütle konsantrasyonu, karıştırma hızı, asit konsantrasyonu ve reaksiyon sıcaklığı parametreleri ile incelemiştir. Çözünme hızı reaksiyon sıcaklığı artışıyla artmış, tane boyutunun küçülmesiyle azalmıştır. Çözünme üzerine karıştırma hızının herhangi bir etkisi olmamıştır. Deneysel verilerin analizleri çözünmenin ürün filminden difüzyonla kontrollü olduğunu göstermiştir.

## 2. KURAMSAL TEMELLER

### 2.1. Liçing Teorisi

Reaksiyon sistemleri homojen ve heterojen olmak üzere iki grupta sınıflandırılır. Homojen reaksiyon, reaktanlar ve ürünlerin ya gaz fazda ya da sıvı fazda olduğu tek bir fazda meydana gelir. Heterojen bir reaksiyon, katı-sıvı, katı-gaz veya gaz-sıvı olan birkaç faz arasındaki ara yüzeyinde meydana gelmektedir. Bütün hidrometalurjik reaksiyonlar heterojen reaksiyonlardır; çünkü, katılar bir sıvı içerisinde bırakılır ve birçok durumda gaz fazda içerir. Liçing prosesinin basit bir şeması, Şekil 2.1 de verilmektedir.



Şekil 2.1. Liçing prosesinin örnek şeması

Şekil 2.1’de görüldüğü gibi liçing prosesi birkaç basamaktan meydana gelmektedir:

- 1- Reaktanın difüzyon tabakasından katıya doğru difüzyonu
- 2- Katı üzerine reaktanın adsorpsiyonu
- 3- Reaktan ile katı arasındaki kimyasal reaksiyon
- 4- Katıdan ürün desorpsiyonu
- 5- Liçing ürününün difüzyon tabakasından ana çözeltiye doğru difüzyonu ( $\Delta x$ )

Bir çözeltide difüzyon hızı, Fick Yasası ile yönetilir:

$$J = \frac{dn}{dt} = -A.D. \frac{dC}{dx} \quad (2.1)$$

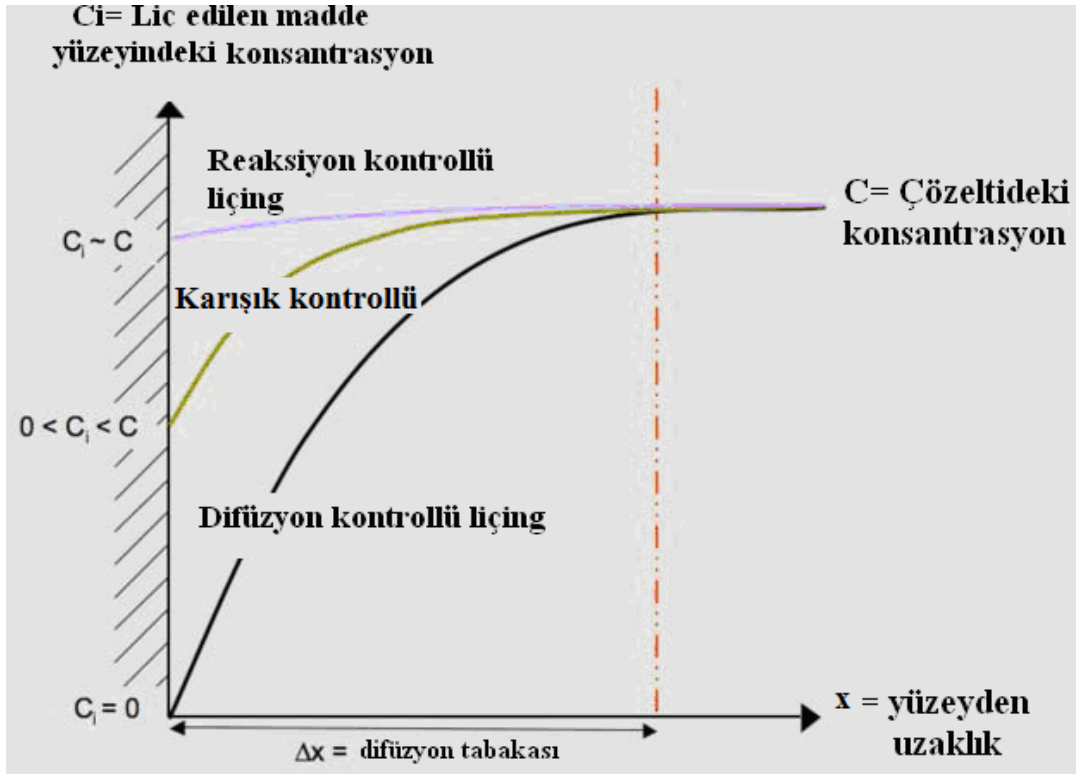
$J$  = Birim zamanda yüzeyden difüzlener madde miktarı

$A$  = Reaksiyona giren taneciğın yüzey alanı

$D$  = Difüzyon katsayısı (birim yüzey/birim zaman)

$dC/dx$  = konsantrasyonun uzaklıkla değişimidir.

Liçing hızı, liçing yüzey alanına, difüzyon katsayısına ve konsantrasyonun uzaklıkla değişimi olan  $dC/dx$ ’e bağlıdır. Ayrıca, konsantrasyon değişimi de difüzyon tabakasının kalınlığına bağlıdır. Liç işlemine tabi tutulan katının yüzeyindeki reaktan konsantrasyonunun değişim grafiği, Şekil 2.2’de verilmiştir.



**Şekil 2.2.** Liç işlemine tabi tutulan maddenin yüzeyindeki konsantrasyon değişim grafiği.

Liçing reaksiyonundaki en yavaş basamak, hız-kontrol eden basamaktır. Hız kontrol prosesine bağlı olarak, üç farklı tipte reaksiyon bulunabilir.

### 2.1.1 Reaksiyon kontrollü liçing

Yüzeydeki kimyasal reaksiyon hızı, difüzyon hızından daha yavaştır:

$$C_i \cong C \text{ dir.}$$

Kimyasal reaksiyon hız-kontrol eden basamak olduğunda, aktivasyon enerjisi genellikle, 40-100 kJ/mol civarındadır.

### 2.1.2 Difüzyon kontrollü liçing

Ara yüzeydeki kimyasal reaksiyon, difüzyon hızından çok daha hızlıdır.

$C_i = 0$ 'dır.

Difüzyon kontrollü liçingde aktivasyon enerjisi, genellikle, 21 kJ/mol veya daha düşüktür.

### 2.1.3 Karışık kontrollü liçing

Karışık kontrollü liçingde, yüzeydeki kimyasal reaksiyon hızı ile difüzyon hızı yaklaşık olarak aynıdır. Yani,

$0 \cong < C_i \cong C'$ dir.

Karışık kontrollü liçingde ait aktivasyon enerjisi, 21-40 kJ/mol civarındadır.

### 2.1.4 Reaksiyon kontrollü liçing için türetilen eşitlikler

Kimyasal reaksiyon kontrollü liçingde, liç işlemine tabi tutulan katı ile akışkan reaktan arasındaki reaksiyon hızı, difüzyon hızından çok daha yavaştır. Reaktanın katı yüzeyindeki konsantrasyonu, ana çözeltideki konsantrasyonu ile yaklaşık olarak aynıdır.

Heterojen reaksiyonda reaksiyon hızı, aşağıdaki formülle açıklanabilir:

$$-\frac{dW}{dt} = k.A.C \quad (2.2)$$

W = Liç edilen taneciğin t zamanındaki ağırlığı

k = Hız sabiti

A = Taneciğin yüzey alanı

C = Akışkan reaktan konsantrasyonu

Liç işlemine tabi olacak katının geometrisine bağlı olarak, farklı kinetik eşitlikler türetilebilir. Örneğin:

**Düz yüzey:** Yüzey, liçing işlemi sırasında sabittir. 2.2 eşitliğinden,

$$-dW = k.A.C.dt,$$

$$-\int_{w_0}^w dW = k.A.C \int_{t_0}^t dt$$

$$W_0 - W = k.A.C.t \quad (2.3)$$

elde edilir.

Bu eşitliğin dışında; reaksiyon hız sabiti olan k, (W<sub>0</sub>-W) ile t arasında çizilecek grafik ile bulunabilir.

**Küre:** Yüzey alanı zamanla azalır (Büzülen çekirdek modeli).

Eğer taneciğin yarıçapı r olarak alınır; A ve W'nin r cinsinden eşitlikleri,

$$A = 4\pi r^2 \quad (2.4)$$

$$W = \frac{4}{3}\pi r^3 \cdot \rho \quad (2.5)$$

şeklinde yazılabilir. 2.5 eşitliği, r'ye göre düzenlenirse,

$$r = \left( \frac{3.W}{4.\pi\rho} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (2.6)$$

elde edilir. r'nin değeri,

Eşitlik 2.6, Eşitlik 2.4'de yerine yazıldığında,

$$A = 4.\pi \left( \frac{3}{4.\pi\rho} \right)^{\frac{2}{3}} W^{\frac{2}{3}} \quad (2.7)$$

bulunur.

Eşitlik 2.7'deki A'nın değeri, Eşitlik 2.2'de yerine yazılırsa;

$$-\frac{dW}{dt} = k.4.\pi \left( \frac{3}{4.\pi\rho} \right)^{\frac{2}{3}} W^{\frac{2}{3}}.C$$

$$k' = k.4.\pi \left( \frac{3}{4.\pi.\rho} \right)^{\frac{1}{3}} C \text{ alınırsa,}$$

$$-\frac{dW}{dt} = k'.W^{\frac{2}{3}} \text{ ve}$$

$-\int_{w_0}^w \frac{dW}{W^3} = k' \int_{t_0}^t dt$  olur. Bu eşitliğin integrali,

$$3 \cdot \left( W_0^{-\frac{1}{3}} - W^{-\frac{1}{3}} \right) = k' \cdot t \quad (2.8)$$

eşitliğini verir.

Bu eşitlik dışında, reaksiyon hız sabiti olan  $k'$ ,  $W_0^{1/3} - W^{1/3}$  ün  $t$ 'ye karşı grafiği çizildiğinde eğimden belirlenebilir.

Yukarıdaki eşitlik reaksiyon kontrollü liçing prosesi için geçerli bir eşitliktir. Burada örneğin, başlangıç ağırlığı ile belli bir  $t$  anındaki ağırlığı ölçülerek, liçing ilerlemesini değerlendirmek için kullanılabilir. Bununla birlikte, liçing ilerlemesini ya yüzde ya da çözünme kesri olarak ifade etmek yaygın bir yöntemdir.

Liç edilmiş kesir ( $x$ ), aşağıdaki gibi tanımlanır:

$$x = \frac{W_0 - W}{W_0} \quad (2.9)$$

Küresel tanecik için çözünme kesri o zaman aşağıdaki gibi olacaktır.

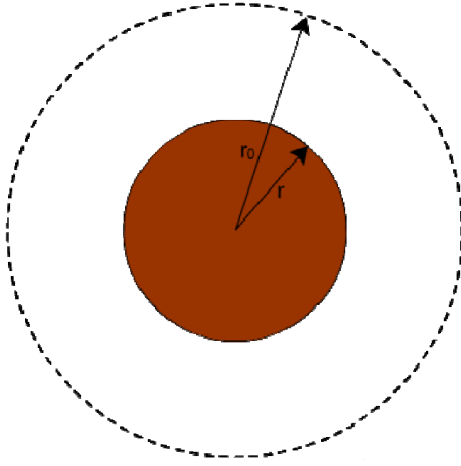
$$x = 1 - \frac{r^3}{r_0^3} \quad (2.10)$$

veya



$$r = r_0 \cdot (1-x)^{\frac{1}{3}} \quad (2.11)$$

Küresel taneciklerin kimyasal reaksiyon kontrollü liçingi, çoğunlukla, Şekil 2.3'te de görüldüğü gibi, büzülen tanecik modeli olarak tarif edilmektedir.



**Şekil 2.3** Büzülen tanecik modeline göre liçing şeması

Bir heterojen reaksiyonun liçing hızına ait genel eşitlik,

$$-\frac{dW}{dt} = k \cdot A \cdot C \quad (2.2)$$

şeklinde idi.

Bir küreye ait alan (A) ve ağırlık (W) için eşitlikler, sırasıyla,

$$A = 4 \cdot \pi r^2 \quad (2.4)$$

$$W = \frac{4}{3} \cdot \pi r^3 \cdot \rho \quad (2.5)$$

şeklindeydiler.

Eşitlik 2.5'in her iki tarafının t'ye göre türevi alındığında;

$$-\frac{dW}{dt} = -4 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot \rho \cdot \frac{dr}{dt} \quad (2.12)$$

eşitliği elde edilir.

2.4 ve 2.12 eşitlikleri 2.2'ye eklendiğinde aşağıdaki eşitliği elde ederiz.

$$4 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot \rho \cdot \frac{dr}{dt} = 4 \cdot \pi r^2 \cdot k \cdot C$$

Buradan,

$$-\int_{r_0}^r dr = \frac{k \cdot C}{\rho} \int_0^t dt \quad \text{ve}$$

$$r_0 - r = \frac{k \cdot C}{\rho} \cdot t \quad (2.13)$$

bulunur.

2.11'deki r değeri, 2.13'de yerine yazılırsa,

Çok önemli bir eşitlik olan,

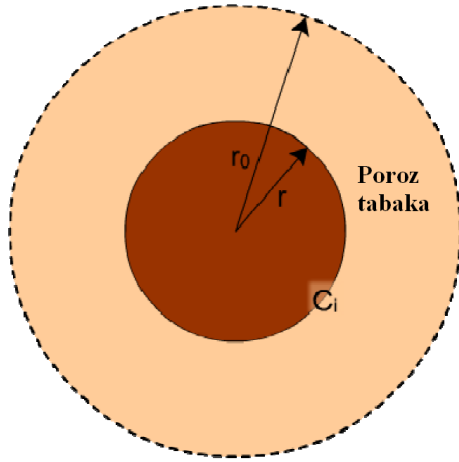
$$1 - (1 - x)^{\frac{1}{3}} = \left( \frac{k \cdot C}{r_o \cdot \rho} \right) t \quad (2.14)$$

elde edilir.

2.14. eşitliği, büzülen tanecik modeline göre, kimyasal reaksiyon kontrollü liçinge ait bu eşitliklerden anlaşıldığı gibi; liçing hızı, tanecik çapı ile ters orantılıdır. Eğer liç çözeltisinin konsantrasyonu sabit kabul edilebilirse ve katı yoğunluğu da bilinirse;  $1 - (1 - x)^{\frac{1}{3}}$  ile t arasında çizilen grafiğin eğiminden hız sabiti bulunabilir. Doğal olarak, benzer eşitlikler geometrileri matematiksel olarak tanımlanabilirse, kürelerden başka farklı geometriler içinde hesaplanabilir.

### 2.1.5. Difüzyon kontrollü liçing için türetilen eşitlikler

Kimyasal reaksiyon hızının difüzyon hızından çok daha büyük olduğu durumlarda, liçing hızının difüzyonla kontrollü olduğu söylenir. Liçing prosesi sırasında, liç edilen partikül yüzeyi üzerinde gözenekli bir ürün tabakası oluştuğu zaman; liçing mekanizması, çok defa, difüzyon kontrollü olabilir. Bu örneğin, sülfürlü mineral yüzeyinde de elementel kükürt tabakasının birikebildiği sülfürlü minerallerin liçingi durumunda meydana gelebilir. Küresel bir taneciğin difüzyon kontrollü liçing mekanizması, çok defa, büzülen çekirdek modeli olarak adlandırılır. Bu durumu temsil eden şematik resim Şekil 2.4'te gösterilmiştir.



**Şekil 2.4.** Büzülen tanecik modeline göre liçing şeması.

Burada  $C_i$ ; akışkan ile katı reaktan ara yüzeyindeki akışkan konsantrasyonudur.

Küre için, Fick Kanunu aşağıdaki şekilde formüllendirilebilir.

$$J = -A.D.\frac{dC}{dr} = -4.\pi.r^2 .D.\frac{dC}{dr} \quad (2.15)$$

Burada  $J$ ; birim zamanda ürün tabakasından geçen akışkanın mol miktarıdır. Eşitlik 2.15'in integrali alınırsa,

$$\int_{C_i}^c dC = -\frac{J}{4.\pi.D} \int_r^{r_o} \frac{dr}{r^2}$$

Difüzyon kontrollü liçing açıklamasında yüzeyde reaktan konsantrasyonu  $C_i = 0$ .

$$C - C_i = -\left(\frac{J}{4.\pi.D}\right) \cdot \left(\frac{r_o - r}{r_o \cdot r}\right)$$

bulunur.

Difüzyon kontrollü liçing tanımına göre, yüzeyde reaktan konsantrasyonu sıfırdır ( $C_i=0$ ). O zaman,

$$J = -4.\pi.D.\left(\frac{r_o.r}{r_o - r}\right).C \quad (2.16)$$

bulunur.

Katı reaktan dönüşüm kesrine göre ifade edilirse;

$$x = 1 - \frac{r^3}{r_o^3} \quad (2.10)$$

Şeklinde idi. 2.10 eşitliği  $r$ 'ye göre düzenlenirse,

$$r = r_o.(1-x)^{\frac{1}{3}} \quad (2.17)$$

elde edilir.

Büzülen çekirdekte reaksiyona girmemiş maddenin mol sayısı =  $N$  ise,

$$N = \frac{4}{3}.\pi.r^3 \frac{\rho}{M} \quad (2.18)$$

Burada  $\rho$ , kütleli yoğunluk ve  $M$ , molekül ağırlığıdır.

2.18 eşitliğinin t'ye göre türevinin alınmasıyla;

$$\frac{dN}{dt} = \frac{dN}{dr} \cdot \frac{dr}{dt} = \frac{4.\pi.\rho.r^2}{M} \cdot \frac{dr}{dt} \quad (2.19)$$

elde edilir.

Kararlı halde katının harcanma hızı akışkanın difüzyon hızına eşit olur.

$$J = \beta \cdot \frac{dN}{dt} \quad (2.20)$$

Burada  $\beta$ ; reaksiyona giren akışkanın reaksiyon denklemindeki stokiyometrik katsayısıdır.

2.16 ve 2.19'un 2.20'ye eklenmesiyle

$$-4.\pi.D.\left(\frac{r_o.r}{r_o-r}\right).C = \beta \cdot \left(\frac{4.\pi.\rho.r^2}{M}\right) \frac{dr}{dt}$$

$$-\frac{M.D.C}{\beta.\rho} dt = \left(r - \frac{r^2}{r_o}\right) dr$$

Elde edilir. Bu ifadenin integrasyonu ile

$$-\frac{M.D.C}{\beta.\rho} \int_0^t dt = \int_{r_0}^r \left(r - \frac{r^2}{r_o}\right) dr$$

$$-\frac{M.D.C}{\beta.\rho} t = \frac{r^2}{2} - \frac{r_o^2}{6} - \frac{r^3}{3r_o} \quad (2.21)$$

eşitliği bulunur.

Eşitlik 2.17'nin 2.21 ile kombinasyonundan,

$$-\frac{M.D.C}{\beta.\rho}.t = \frac{1}{2}.r_o^2.(1-x)^{\frac{2}{3}} - \frac{r_o^2}{6}(3-2x)$$

eşitliği elde edilir.

Kısaltmalar yapılırsa aşağıdaki denklem bulunur.

$$1 - \frac{2}{3}.x - (1-x)^{\frac{2}{3}} = \frac{2.M.D.C}{\beta.\rho.r_o^2}.t \quad (2.22)$$

2.22 nolu eşitlik, büzülen çekirdek modeline göre difüzyon kontrollü liçinge ait bir eşitliktir. Bu eşitlikte de görüldüğü gibi liçing hızı, taneciğin yarıçapının karesiyle ters orantılıdır.

Tam dönüşümün olduğu durumda  $x=1$  olacaktır. Dolayısıyla tam dönüşüm için geçen zaman,

$$t_{x=1} = \frac{\beta.\rho.r_o^2}{6.M.D.C}$$

Şeklinde tanımlanır.

Sıcaklık sabit olduğunda difüzyon katsayısı sabit olur. 2.22 denkleminin sağ tarafı zamana karşı grafik edilirse, C, akışkan konsantrasyonu sabit alındığında, grafiğin

eğiminden, D difüzyon katsayısı hesaplanabilir.

## 2.2 Liçing Kinetiğini Etkileyen Faktörler

Reaksiyon kontrollü ve difüzyon kontrollü liçingde ait 2.14 ve 2.22 eşitlikleri, liçing uygulamalarına ait çalışma maliyetine etkilere sahiptirler. Böyle masraflar, örneğin, öğütmeyle boyut küçültme, liçing sıcaklığı ve karıştırma hızıdır. Liçing mekanizmasına bağlı olarak (yani, liçing prosesinin reaksiyon veya difüzyon kontrollü olup olmadığına) liçing kinetiği, farklı bir şekilde; bu parametrelerin değişmesiyle etkilenir.

### 2.2.1 Tane boyutu

2.14 ve 2.22 eşitliklerinden anlaşılacağı gibi; kinetik sırasıyla, kimyasal olarak reaksiyon kontrollü ve difüzyon kontrollü liçingde esnasında tanecik boyutuyla farklı şekillerde etkilenir.

Kimyasal reaksiyonla kontrollüde  $1/r_0$ , difüzyonla kontrollü liçingde  $1/r_0^2$  ile orantılıdır.

### 2.2.2 Sıcaklık

Sıcaklık, liçing kinetiğinde oldukça önemli bir faktördür ve genellikle, yüksek sıcaklık liçing kinetik verimini artırır.

Kimyasal kontrollü liçingde, reaksiyon hız sabiti, Arrhenius Eşitliği'ne göre, sıcaklık arttığı zaman reaksiyon hız sabiti üstsel olarak artar:

$$k = A.e^{-\frac{E}{R.T}} \quad (2.23)$$



Difüzyonla kontrollü liçingde, bununla birlikte difüzyon sabiti, Stokes Einstein Eşitliğine göre artan sıcaklıkla lineer olarak artar:

$$D = \frac{RT}{6\pi r \eta N_a} \quad (2.24)$$

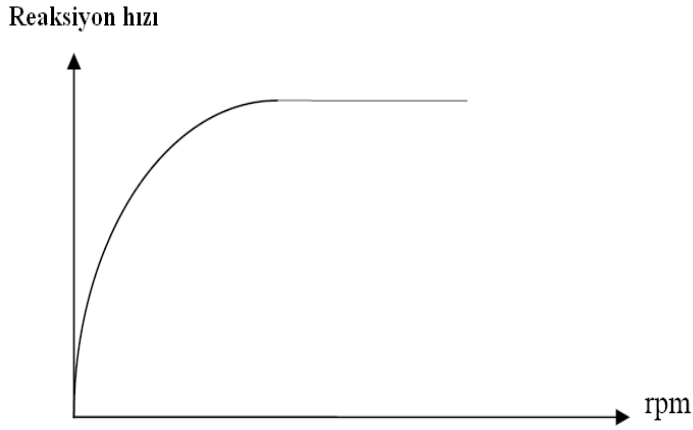
Bu eşitlikte; R genel gaz sabiti, r çözünen katı parçacığın yarıçapı,  $\eta$  ortamın viskozitesi ve  $N_a$  Avagadro sayısıdır.

### 2.2.3 Karıştırma hızı

Karıştırmanın artması difüzyon tabakasının kalınlığını inceltebilir ve iki liçing mekanizması üzerinde aşağıdaki etkiye sahiptir.

Kimyasal reaksiyon hızı, difüzyon tabakasından difüzyon hızına nazaran çok daha yavaştır. Kimyasal kontrollü liçing karıştırma hızından etkilenmez ya da çok sınırlı ölçüde etkilenir.

Difüzyonla kontrollü liçingde; liç hızı, difüzyon tabakası incelidikçe karıştırma hızının artmasıyla artar. Difüzyon tabakası tam olarak ortadan kalkmaz. Liçing hızının karıştırma hızı ile olan değişim ilişkisi Şekil 2.5’de verilmiştir:



**Şekil 2.5.** Difüzyon kontrollü liçinge ait karıştırma hızının bir fonksiyonu olarak liçing hızı

Bir tank içerisindeki liçing işlemi sırasında, difüzyon tabakasının karıştırma hızına bağlılığı aşağıdaki formülle açıklanabilir.

$$\Delta x = L \cdot N_{Re}^{-0,9} \cdot N_{Sc}^{-\frac{1}{3}} \quad (2.25)$$

Burada,  $\Delta x$  difüzyon tabakasının kalınlığı ve  $L$  karakteristik uzunluktur.  $N_{Re}$  ve  $N_{Sc}$  aşağıda tanımlandığı gibi Reynold sayısı ve Schmidt sayısıdır:

$$N_{Re} = \frac{\rho \cdot n \cdot (2d)^2}{\mu} \quad (2.26)$$

Burada;  $\mu$ , dinamik viskozite,  $\rho$  yoğunluk,  $n$  karıştırıcının dönme hızı ve  $d$  karıştırıcının çapıdır.

$$N_{Sc} = \frac{\mu}{\rho \cdot D} \quad (2.27)$$

Burada D ise, difüzyon katsayısıdır.

#### **2.2.4 Reaktan konsantrasyonu**

Genellikle, liçing hızı reaktan konsantrasyonunun artışı ile sadece maksimum bir düzeye kadar artar. Liçing mekanizması reaktan konsantrasyonun değişimi ile değişebilir. Reaktan konsantrasyonu yüksek değerden düşük değere değiştirildiğinde, liçing mekanizması da, kimyasal kontrollüden difüzyon kontrollüye değişebilir (Habashi 1999).

## 2.3. İstatistiksel Deney Tasarımı

### 2.3.1. İstatistiksel yöntemlerin önemi ve kullanım amaçları

İstatistik herhangi bir konuyu incelemek için gerekli verilerin toplanmasını, toplanan verilerin değerlendirilmesini ve değerlendirme sonucu karara varılmasını sağlayan yöntemler topluluğu olarak tanımlanabilir.

İstatistik biliminin yerine getirmesi beklenen temel işlevler şöyle özetlenebilir:

- İnceleme alanına giren objeleri, ilişkileri ve oluşumları betimlemek
- İnceleme konusu yapılan durumları, oluşumları, süreçleri ve ilişkileri açıklayarak ilgili ilke genelleme ve yasalara temel oluşturmak
- Gözlenen durumlardan yararlanarak gözlenmeyen ya da gözlenemeyen durumlar hakkında geleceğe yönelik tahminlerde bulunmak
- İstenen sonuçları elde edebilmek için gerekli koşulları kontrol olanakları geliştirip uygulamaya koymak

Günümüzde istatistik çalışmaya başvurulmayan herhangi bir alan yok gibidir. Gerçekten de tarım, tıp, endüstri, kimya, ekonomi, çevre bilimlerinden kalite kontrolüne kadar hemen her alanda ortaya çıkan sorunların çözümünde istatistikten geniş ölçüde yararlanılmaktadır. Bugün, endüstriyel ve ticari faaliyetler ve hatta hükümetlerin karar verme süreçlerinde toplanan ve gözlenen verilerden anlamlı bilginin üretilmesi veya çıkarılması istatistik yöntemlerin kullanılmasını zorunlu kılmaktadır.

Bu nedenle, çeşitli bilimsel ve uygulamalı alanlarda hemen her ölçekte araştırma ve geliştirme çalışmaları yürüten bilim adamları, araştırmacılar ve yöneticilerin istatistik teknik ve yöntemlerini belirli ölçüde bilmek ve tanımak zorundadır.

### 2.3.2. Deney tasarımının uygulama süreci

Deney tasarımı günümüzün karmaşık ve rekabetçi dünyasında önemli bir yer almaktadır. Deney tasarımı bilimsel çalışmalar ve temel araştırmalarda, geliştirme mühendisliği ya da ticari ürün tasarımı ve üretiminde etkin ve başarılı bir araçtır. İyi bir deney tasarım bilgisine sahip olmayan çok iyi bir mühendis veya teknik müdür iseniz zaman aleyhinize çalışacaktır. Artan süreç etkinliği, daha düşük ürün maliyeti ve kısıtlanmış geliştirme zaman gereksinimleri, deneylerin birçoğunu gerçekleştirebilecek kadar basit ama kuvvetli araçları zorunlu kılmaktadır. Artık günümüzde koşullar belirli bir zamanda tek etkenli deneyler yapma lüksüne ya da çok sayıda deney yapılmasına izin vermemektedir. Rekabetçi ortamlarda sadece yeterli ve etkin olarak deney tasarımı uygulayan gruplar ayakta durmayı başaracaktır (Shmit and Launsby 1991).

Deney tasarımları mühendislik dünyasında üretim prosesleri performanslarını iyileştirmede önemli bir role sahiptir. Ayrıca, yeni prosesler geliştirilmesinde de yoğun uygulamaları vardır.

Proses geliştirilmesinde, deney tasarım tekniklerinin uygulanması şu sonuçları doğurabilir:

- 1) İyileştirilmiş proses çıktısı
- 2) Azaltılmış değişkenlik ve istenilen özelliklere daha yatkın uygunluk
- 3) Azaltılmış geliştirme zamanı
- 4) Azaltılmış maliyetler

Belli bir ürün, sistem ya da süreç üzerinde bilinmeyenleri ortaya çıkarabilmek ya da varsayımları doğrulamak için araştırmacılar genellikle deney yaparlar. Bir deney belli bir yanıt üzerinde etkisi olabilecek etkenleri belirleyebilmek için yapılan bir test ya da testler serisidir (Montgomery 1976). Bu deneyler sonucunda yanıt değişkenin anlaşılabilir ya da kontrol edilebilir duruma gelmesi beklenmektedir.

İstatistiksel deney planlamanın amaçları:

- Deney sayısının azaltılması
- İstatistiksel tahminlerde az hata
- Sonuçların yorumlanmasında ve değerlendirilmesinde basitlik
- Analiz sonuçlarının gerçekten ulaşılabilirliğinin güvence altına alınması

Bir deneyin gerçekleştirilmesi görünüşte basit gibi görünse de, planlama aşamasından elde edilen bulguların analiz edilip sonuçların yorumlanmasına kadar olan bir süreç söz konusudur. Bu süreçte bulunan adımlar birbiriyle sıkı ilişki içerisindedir. Deneyin planlama aşamasında bu adımların birbiri ile olan ilişkilerinin çok iyi incelenmesi gerekmektedir. Genellikle bir deneyin gerçekleştirilmesinde izlenecek olan adımlar aşağıdaki gibidir.

- 1) Problemin tanımı ve hipotezlerin belirlenmesi: Çalışılacak konunun açık şekilde tanımlanması bu adımda yapılmaktadır. Bu adım istatistiksel analiz ve yorumlar açısından önemli olduğu kadar, araştırmacının hedeflerini daha iyi belirleyebilmesi için de önemlidir. Bir deneysel çalışma başladıktan sonra hipotezlerin ve soruların belirlenmesi zaman ve hammadde gibi kaynakların israfına neden olabileceğinden bu adım üzerinde dikkatli bir biçimde durulmasında fayda vardır.
- 2) Bir önceki adımda iddia edilen hipotezler çok açık bir biçimde belirtilmeli ve bilimsel deney çalışması ile arananlar tek tek sıralanmalıdır. Aynı zamanda bu adımda bir ya da daha çok yanıt değişkenini etkileyen etkenlerin bir listesinin oluşturulması gerekmektedir. Bu etkenlerin düzeyleri de bu anlamda belirlenmelidir.
- 3) Bu adımda, ilk iki adımda elde edilen bilgiler kullanılarak istatistiksel bir model oluşturulur. İstatistiksel bir model ile birlikte istatistiksel bir tasarımda bu adımda belirlenmelidir.
- 4) Deney, belirlenen istatistiksel tasarım yardımı ile gerçekleştirilmelidir.
- 5) Veriler toplanmalıdır.
- 6) Veriler uygun istatistiksel teknikler kullanılarak analiz edilmelidir.

7) Elde edilen sonuçlar yorumlanmalıdır.

8) Bu bilimsel deneysel çalışma sonucunda yeni hipotezlerin gerekliliği sorgulanmalıdır. Yeni hipotezler gerektiği takdirde yeniden istatistiksel olarak formüle edilerek tekrar bir deneysel çalışma yapılmalıdır.

Bilimsel bir deney çalışmasının en önemli aşaması deneyin hedeflerinin belirlenmesinden sonra deney tasarımının oluşturulmasıdır. Deneyin tasarımı belli bir bilgi birikimine dayandırılarak oluşturulmalıdır. Deneyler gerçekleştirildikten sonra elde edilen veriler, istatistiksel tekniklerle analiz edilmesi düşünöldüğünden, deney tasarımının da istatistiksel olarak oluşturulmasında yarar vardır. Bu şekilde elde edilen deney tasarımlarına “istatistiksel deney tasarımı” adı verilir (Balce 2003).

Deneyler tasarlanırken toplanan verilerde yapılabilecek hatalar nedeniyle değişkenlerin gerçek değişimlerini saptamak mümkün olmayabilir. Özel koşullar altında yapılan deneysel çalışmalarda da hata kontrol altına alınamaz ise varsayımların doğru olarak sınanması yapılamaz. Olaya ilişkin parametre tahminlerinde ve verilen kararlarda tutarlılık azalır. Gerçek parametre ile tahmin edilen parametrenin farklılaşmasına yol açan veriler hata olarak adlandırılır.

Kimya endüstrisinde yapılan araştırmaların sonuçları da, birtakım hata kavramlarının etkisi altındadır. Çalışmalar sonucunda meydana gelebilecek hataların tümü, ya deneylerin gerçekleştirilmesi esnasında, ya da kurulacak sistemlerin çeşitli şartlarda çalıştırılması sırasında ortaya çıkar.

Bu şekilde ortaya çıkan hataları şu şekilde sıralayabiliriz.

- Araştırmacıdan kaynaklanan deneysel hatalar
- Deney düzeneğinden kaynaklanan sübjektif ve sistematik hatalar
- Araştırmacı tarafından yapılan hesap hataları
- Denetleme ve dikkatten kaçan, hatta denetlenemeyen faktörlerden meydana gelen rastlantı hataları.

Bu tip hatalar istatistik biliminin uygulanmasıyla tahmin edilmekte ve deneyler esnasında verilen yanlış kararlar en az seviyelere indirilmektedir. Burada araştırmacıya düşen görev; en kısa zamanda, en az giderle güvenilirlik derecesi yüksek olan sonuçları elde etmesidir. Bu hataların giderilmesi de ancak istatistiksel yöntemlerin kullanılması ile mümkün olabilmektedir.

Bu hataları en aza indirmek amacıyla deney düzenlerken incelenen değişken üzerinde etkide bulunan faktör değişkenlerin rollerini ve etkinliklerini doğru olarak ortaya koymak için planlama ve uygulamasında istatistiksel kurallara uymak gerekir.

Bu kurallar aşağıda özetlenmiştir.

- Araştırmaya başlamadan önce, sistem üzerinde etkili olacağına inanılan parametreler tespit edilir.
- Mümkün olduğu derecede en çok parametrenin kullanıldığı ve en az sayıda deneme yapılarak en iyi sonuçların alındığı istatistik metodu tayin edilir.
- Seçilen istatistik metodu kullanıldığı alan ile ilgili bütün çalışmalarda kolay bir şekilde kullanılmasını sağlamak için etkin parametrelerden oluşturulmuş etkin model veya sistemde kullanılan bütün parametreleri içine alan komple model oluşturulur.

Yukarıda bahsedildiği gibi deney tasarım metotları, büyük ilgi alanı oluşturmaktadır. Deney tasarımında istatistiğin kullanılmasını önemli hale getiren pek çok neden bulunmaktadır. Bunlar aşağıda verilmiştir (İpek vd 1999).

- Tasarım metotları uygulanarak, elde edilen ürünlerin kısa zamanda, düşük maliyetle ve yüksek kalitede olması sağlanabilir.
- Birçok alanda uygulanan bu metotlarla bir konu hakkında karar verme, karşılaştırma ve tahmin yapma olasılıkları son derece kolaylaşır.
- Deney tasarımı yapılan proseslerde parametreler arasındaki ilişkinin derecesi, basit bir şekilde tahmin edilebilir.



- Tasarım aynı zamanda bir test aracıdır. Yani yapılan bir araştırmanın o alanda ne derece etkili olacağına karar vermemize yarar.
- Endüstride tasarım metotlarının kullanılması, istenen türden ürünlerin oluşması ve üretimin sürekli kontrol altında tutulmasına yardımcı olur.

### 2.3.3. Faktöriyel deney tasarımı

Endüstriyel proseslerin matematiksel modellenmesi günümüzde iki yöntemle yapılmaktadır. Bunlardan ilki kütle ve enerjinin korunum denklemleri, diğeri ise ampirik denklemlerdir (deneysel yöntemler). Kütle ve enerjinin korunumuna dayalı modeller, genellikle teknolojik proseslerin ortaya koyulması ve optimum tasarımının yapılmasında kullanılırken; diğ yöntem, proses parametrelerinin belirlenmesinde daha çok kullanılır. Proses için deneysel olarak bir model tanımlamak istendiğinde öncelikle deneysel tasarım yapılmalıdır. Kabul edilen modele göre uygulanabilecek çok sayıda etkili deneyleme metotları vardır. Bunlar “faktöriyel deneysel tasarımlar” olarak adlandırılır. Faktöriyel deneysel tasarımlardan bazıları tam, iki seviyeli, kısmi, çok faktörlü ve karmaşık tasarımlar şeklinde sınıflandırılır. Bu deneysel metotlar seçilirken öncelikle belirlenen bağımlı değişken üzerinde etkili olan faktörlerin belirlenmesi gerekir. Daha sonra belirlenmiş olan modeli en iyi şekilde tanımlayacak olan deneysel tasarım matrisi oluşturulur (Özkan ve Ürkmez 2002). Mühendislikte kullanılan istatistiki yöntemlerin başında yer alan,  $2^n$  faktöriyel deney tasarımı ise, birden fazla değişkenle ve yapılabilecek en az sayıda deneyle sonuca ulaşmak için yapılan bir tasarımdır. Deney tasarımı aynı zamanda daha önce yapılan deneylerde elde edilen bilgilerin yeni deney serileri tasarımında kullanılmasını sağlar.  $2^n$  faktöriyel tasarımın kullanılmasında diğ önemli bir neden de, kısa bir hesaplama tekniği olan Yates Tekniği'nin bu tasarımda uygulanışdır. Her bir değişken yalnız iki farklı seviyede değerlendirildiğinden lineer veya parabolik olup olmadığı üzerinde bir sonuca gidilmesi imkansızdır. Bu zorluğun yenilmesi için, deney şartlarının uygun aralıklarla seçilmesi gereklidir. Bundan dolayı  $2^n$  faktöriyel deney tasarımının ilk adımı olarak her bir parametre için uygun aralıklar seçmek gerekir. Onun için bazı ön denemelerin yapılması icap eder.  $2^n$  faktöriyel tasarımında,  $2^n$  sayıda deney gerektiği için, deney şartlarının

özel bir notasyon ve sıralama ile verilmesi gerekir. Bu sıralama ve notasyona “standart düzenleme” denir (Montgomery 1976; Massacci *et al.* 1998).

Faktöriyel tasarımda, her parametreye ait alt ve üst düzeyler olmak üzere 2 değer verilir. Burada n rakamı, deneyde kullanılacak parametre sayısını göstermektedir. Deney sonuçlarının analizinde, değişkenlerin mutlak değerleri yerine kodlanmış değerler kullanılır. İki düzeye ait kodlanmış değerlerin aritmetik ortalaması alındığı zaman, elde edilecek değerlere “orta nokta” veya “merkez noktası” denir.

Bu tasarım metodunda, değişkenlerin sayısına göre tasarım matrisi ve her bir deneyden elde edilen sonuçlar için de sonuç matrisi oluşturulur. Tasarım matrisinde yer alan (-1) değerleri alt, (+1) değerleri üst düzey denemeleri göstermektedir. Faktöriyel deney tasarımı metotları uygulanarak gerçekleştirilecek deneylerin, belli bir sistematığe göre değil tamamen rast gele seçilerek yapılması önemlidir. Deney seçme işleminde uygulanacak en iyi yol kur’a çekmedir. Burada asıl amaç, araştırmacıdan kaynaklanabilecek yanlılığı ortadan kaldırmaktır.

Faktöriyel tasarımda uygulanacak deneylerin sırası aşağıdaki örnek matriste gösterildiği gibi olabilir.

$$D = \begin{bmatrix} - & + & \dots & + \\ + & - & \dots & - \\ - & + & \dots & - \\ + & - & \dots & + \\ \dots & & & \\ \dots & & & \\ \dots & & & \end{bmatrix} \quad y = \begin{bmatrix} 1 \\ A \\ B \\ C \\ AB \\ AC \\ ABC \end{bmatrix} \quad (2.28)$$

Burada; D, Tasarım matrisi; y, sonuçlar vektörüdür.

D matrisini oluşturan sütunlar deneyde kullanılacak parametre sayılarına göre düzenlenir. (+) ve (-) değerler, her bir parametre için kodlanmış değere tekabül eder. y sonuç vektörünü oluşturan rakamlar, her bir denemede elde edilen sonuç değerini göstermektedir.

D matrisine 1 kolonu eklenerek, deney matrisi elde edilir. Örneğin  $2^3$  deney tasarımı için elde edilecek tasarım matrisi aşağıdaki gibi olur.

$$X = \begin{bmatrix} 1 & + & - & + \\ 1 & + & - & - \\ 1 & + & + & - \\ 1 & - & + & + \\ 1 & - & - & - \\ 1 & - & + & + \\ 1 & + & + & - \\ 1 & - & - & + \end{bmatrix} \quad (2.29)$$

Yukarıda oluşturulan X tasarım matrisi, faktöriyel deney tasarımına uygun biçimde oluşturulduğu için ortogondur. Yani her bir satırı oluşturan değerlerin birbiri ile çarpımının toplamı daima sıfırdır. Bu ifade, aşağıdaki formül vasıtasıyla gösterilebilir.

$$\sum_{j=1}^m X_{ij} X_{kj} = 0 \quad (2.30)$$

X tasarım matrisi ortogonal olduğu gibi, aynı zamanda diagonaldir. Yani; diagonal üzerindeki değerler sıfırdan farklı, diğer değerlerin tümü ise sıfırdır.

#### 2.3.4. Fraksiyonel faktöriyel deney tasarımı

Çok sayıda faktörü içeren problemlerin çözümünde, tam faktöriyel tasarım ile çok fazla sayıda deney yapmak gerekmektedir. Bu durum, çoğu kere, deneysel çalışmanın başlamadan bitmesine neden olur. Deneysel çalışmanın yapılabirliğini sağlayabilmek için, fraksiyonel faktöriyel tasarım da bir alternatiftir. Çok sayıda parametre aynı anda incelenecekse, faktöriyel deney tasarımında  $2^n$  değerinin  $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{4}$ 'lük fraksiyonları alınarak, "Fraksiyonel Faktöriyel" deney tasarımı uygulanır.

Kesirli faktöriyel tasarım, tam faktöriyel tasarımdan dikkatlice seçilmiş deneyleri kullanarak bazı bileşik etki bilgilerinin kaybına karşın deney sayısında önemli miktarlarda azalma sağlamaktadır. Örneğin; 2 seviyeli 7 faktörün tam faktöriyel tasarımda  $2^7=128$  deney yerine, kesirli faktöriyel tasarımda  $\frac{1}{2} 2^7=64$  deneyle incelenebilmesi kesirli faktöriyel tasarımın önemini ortaya koymaktadır. Deney sayısındaki göz ardı edilemeyecek bu azalış, asıl etkilerin bileşik etkilerle karıştırılması ile sağlanabilmektedir. Ayrıca, bir olayı etkileyen çok sayıda faktör arasından önemli olanlarının kesirli faktöriyel tasarım ile belirlenmesinden sonra, istenirse önemli faktörlerin ayrıntılı incelenmesi tam faktöriyel tasarım ile yapılabilmektedir.

Fraksiyonel faktöriyel tasarım, 3 seviyeli faktörler arasındaki bileşik etkilerin çok karmaşık olması nedeniyle, genellikle 2 seviyeli kesirli faktöriyel tasarımlarla sınırlı olduğu belirtilmektedir.

#### 2.3.5. Regresyon denkleminin oluşturulması

Parametre değerlerinin (b) hesabı: Regresyon denkleminin çıkarılması için, regresyon'a ait genel denklem ve (b) değerlerinin hesaplanabileceği matrislerden faydalanılır. Yukarıdaki X matrisini örnek olarak alalım. Bu şekilde, (b) formülünde yer alan matris işlemlerinin yapılmasıyla, (b<sub>0</sub>) ve her bir parametreye karşılık gelen (b<sub>1</sub>, b<sub>2</sub>,....., b<sub>n</sub>)

değerleri ayrı ayrı hesap edilerek Matematiksel modeller ortaya çıkarılabilir. Bu modeller üzerine bilgisayar programları yapılabildiği gibi, deneylerle ilgili gelecekte yapılacak araştırmalar için de kolaylıklar getirmektedir.

$$S_{ij} = \sum_{j=1}^m (X_{ij})^2 = \sum_{j=1}^m (\pm 1)^2 = m = 2^n \quad (2.31)$$

$b = (X^T X)^{-1} X^T y$  denklemindeki matris işlemleri yapılarak oluşturulan çarpım matrisleri aşağıda verilmiştir.

$$X^T X = \begin{bmatrix} m & 0 & 0 & 0 \\ 0 & m & 0 & 0 \\ 0 & 0 & m & 0 \\ 0 & 0 & 0 & m \\ \dots & & & \\ \dots & & & \end{bmatrix} \quad (X^T X)^{-1} = \begin{bmatrix} 1/m & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1/m & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1/m & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1/m \\ \dots & & & \\ \dots & & & \end{bmatrix} \quad (2.32)$$

$(X^T X)^{-1}$  ve  $(X^T y)$  matrislerinin çarpımından (b) değerleri elde edilir.

(b<sub>0</sub>) değeri sonuç vektörünü oluşturan deneylerde elde edilen sonuçlar toplamının, deney sayısına bölünmesiyle elde edilir. (b<sub>1</sub>, b<sub>2</sub>,....., b<sub>n</sub>) değerleri ise, her bir parametrenin deney üzerindeki etkisinin dikkate alınmasıyla hesap edilebilir.

$$b_0 = \sum_{j=1}^m \frac{y_j}{m} \quad b_i = \frac{S_{iy}}{m} \quad (2.33)$$

$$S_{iy} = \sum_{j=1}^m \pm (y_i - \bar{y}) = \sum_{j=1}^m \pm y_j - \sum_{j=1}^m \pm \bar{y} = \sum_{j=1}^m \pm y_j \quad (2.34)$$

Yukarıda verilen formüller  $2^2$  Faktöriyel deney tasarımında uygulandığını düşünürsek, (b) değerleri aşağıdaki formüllerle hesap edilebilir.

$$X = \begin{bmatrix} 1 & - & - \\ 1 & + & - \\ 1 & - & + \\ 1 & + & + \end{bmatrix} \quad y = \begin{bmatrix} 1 \\ A \\ B \\ AB \end{bmatrix} \quad (2.35)$$

$$(X^T X)^{-1} = \begin{bmatrix} \frac{1}{4} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{4} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{4} & 0 \\ \dots\dots\dots \end{bmatrix} \quad (2.36)$$

$$(X^T y) = \begin{bmatrix} 1 + A + B + AB \\ (A + AB) - (1 + B) \\ (B + AB) - (1 + A) \\ \dots\dots\dots \end{bmatrix} \quad (2.37)$$

(2.36) ve (2.37) nolu matrisler çarpılarak (b) değerleri oluşturulur. Çarpma işlemi sonuçlarına göre aşağıdaki formüller çıkarılabilir.

$$b_0 = \frac{1 + A + B + AB}{4} \quad b_1 = \frac{(A + AB) - (1 + B)}{4} \quad b_2 = \frac{(B + AB) - (1 + A)}{4} \quad (2.38)$$

Uyum eksikliği (lack of fitting= $LOF_{eğim}$ ) hesabı: Kodlanmış değerler kullanılarak oluşturulan tasarım deneylerinde, yapılan çalışmaların daha iyi kontrolünü sağlamak veya kuadratik (2. mertebe) terimlerinin etkin olup olmadığına karar verebilmek için, merkez noktalı deneyler yapılır. Bu deneyler  $m_0$  defa tekrar edilir. Bulunan sonuçlardan  $LOF_{eğim}$  değeri aşağıdaki formül yardımıyla hesap edilir.

$$\text{LOF}_{\text{eğim}} = \frac{m_0 m_1 (\bar{y}_1 - \bar{y}_0)^2}{m_0 + m_1} \quad (2.39)$$

Burada;  $m_0$ , merkez noktalı deney sayısı;  $m_1$ , Faktöriyel tasarımdaki deney sayısı;  $\bar{y}_0$ , merkezi noktadaki deneylerin ortalaması;  $\bar{y}_1$ , Faktöriyel deneylerinin ortalamasıdır.

Varyans analizleri neticesinde  $\text{LOF}_{\text{eğim}}$  değerinin etkin olması, modelin değiştirilmesine işaret eder. Yani, ikinci mertebe terimleri etkindir. Böylece 1. mertebe model değiştirilir, kuadratik terimlerin yer aldığı 2. mertebe model uygulanır.

Saf hata hesabı: Araştırmacının dikkatsizliği yüzünden veya deney üzerinde ön yargılı davranmasından, ölçü ve gözlem hatalarından dolayı birtakım hataların oluşması mümkündür. Kişisel hatalar dışında, ölçü aletlerinin yıpranmasından veya yanlış ölçüm vermesinden ya da ortam şartlarından kaynaklanan birtakım hatalarda mevcuttur. Bu tip hataların deney üzerindeki etkisi saf hata hesabı yapılarak bulunabilir. Hata oranının yüksek olması, deneyin araştırmacıdan veya birtakım sistematik hatalardan kaynaklandığını gösterir (Özgör 1985; Draper *et al.* 1998).

### 2.3.6. İkinci mertebe terimleri için deney tasarımı

İkinci mertebe deneylerinin yapılabilmesi için araştırmacının öncelikle karar vermesi gereklidir. İkinci mertebe tasarımda iç etkileşimlerin yer alabileceği gibi, kare terimlerinin de etkisi vardır. Tasarımcı bu etkilerin tümünü ele almak zorundadır. Ek deneyler için yapılacak tasarım aşağıda tarif edilen yolla yapılır.





İkinci mertebe model için uygulanacak tasarım matrisi (ek deneylerle birlikte) aşağıda verilmiştir.

$$D = \begin{bmatrix} + & - & - & + & + & - \\ + & - & + & - & + & - \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ -\alpha 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ +\alpha 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 -\alpha & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 +\alpha & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{bmatrix} \quad (2.44)$$

1. Mertebe Faktöriyel deney parametreleri, 2. mertebe için yapılacak ek deneyler ve iç etkileşimler kullanılarak oluşturulacak genel tasarım matrisi aşağıda verilmiştir.

$$X = \begin{bmatrix} 1 & + & + & + & 1-c & 1-c & \dots & + & \dots \\ 1 & + & + & - & 1-c & 1-c & \dots & + & \dots \\ 1 & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 1 & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 1-\alpha & 0 & 0 & \alpha^2 - c - c & \dots & \dots & \dots & 0 & \dots \\ 1+\alpha & 0 & 0 & \alpha^2 - c - c & \dots & \dots & \dots & 0 & \dots \\ 1 & 0-\alpha & 0 & -c & \alpha^2 - c & \dots & \dots & 0 & \dots \\ 1 & 0+\alpha & 0 & -c & \alpha^2 - c & \dots & \dots & 0 & \dots \\ 1 & \dots & \dots & -c & \dots & \dots & \dots & 0 & \dots \\ 1 & \dots & \dots & -c & \dots & \dots & \dots & 0 & \dots \\ 1 & \dots & \dots & -c & \dots & \alpha^2 - c & \dots & 0 & \dots \\ 1 & \dots & \dots & -c & \dots & \alpha^2 - c & \dots & 0 & \dots \\ 1 & \dots & \dots & -c & \dots & \dots & \dots & 0 & \dots \\ 1 & \dots & \dots & -c & \dots & \dots & \dots & 0 & \dots \\ 1 & \dots & \dots & -c & \dots & \dots & \dots & 0 & \dots \end{bmatrix} \quad (2.45)$$



### **2.3.7. Anova tablosunun oluşturulması**

Faktöriyel tasarım kullanılarak elde edilen sonuçlar test edilir. Sistem üzerinde etkinliği olan parametreler tayin edilir ve etkinliği olmayan parametreler elenir. Parametreler arasında iç etkileşimler varsa veya 2. mertebe terimler etkiliyse o zaman oluşturulacak tablolarla çeşitli kararlar alınır ve deney üzerinde belli hata oranları test edilir.

Faktöriyel deney tasarımında yukarıda anlatılanların tamamının kontrol edilebildiği ve üzerinde çeşitli kararların verilebileceği tablolar olan Anova tabloları genel olarak Çizelge 2.1'deki gibi oluşturulur.

**Çizelge 2.1.** Faktöriyel tasarım metoduna uygun anova tablosu

Kaynak	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler ortalaması	F
Parametreler				
$X_1$	$m_1 b_1^2$	1	$m_1 b_1^2$	$m_1 b_1^2 / S_E^2$
$X_2$	$m_1 b_2^2$	1	$m_1 b_2^2$	.
.	.	.	.	.
.	.	.	.	.
$X_n$	$m_1 b_n^2$	1	$m_1 b_n^2$	.
İkinci merteye terimler				
$X_1^2$	$b_{11} S_{(n+1)y}$	1	$b_{11} S_{(n+1)y}$	.
.	.	.	$b_{22} S_{(n+2)y}$	.
.	.	.	.	.
$X_n^2$	$b_{nn} S_{(2n)y}$	1	$b_{nn} S_{(2n)y}$	.
İç Etkileşimler				
$X_{11}$	$b_1 b_2 S_{(2n+1)y}$	1	$b_1 b_2 S_{(2n+1)y}$	.
.	.	.	.	.
.	.	.	.	.
$X_{nn}$	$b_{n-1} b_n S_y$	1	$b_{n-1} b_n S_y$	.
Saf Hata	$SS_{PE}$	$m_0 - 1$	$SS_{PE} / m_0 - 1$	.
Model Uyuşmazlığı	Fark1	Fark2	Fark1/Fark2	.
Toplam	$\sum_{i=1}^N y_i^2 - \frac{\sum_{i=1}^N y_i^2}{N}$	N-1		

Çizelge hakkında verilmesi gereken kararlar aşağıdaki gibidir.

- 1) Hata riski dikkate alınarak F değeri bulunur.
- 2) Kaynak kısmında yer alan değerler için hesaplanmış olan F değerleri, (1)'de bulunan değerle karşılaştırılır.
- 3) Hesap edilen F değeri büyük çıkarsa parametre etkindir. Küçük olduğu durumda ise etkisizdir.
- 4)  $LOF_{eğim}$  değeri etkin ise kuadratik terimler dikkate alınmalıdır.
- 5) Model uyumsuzluğu etkin değilse 1. mertebe model uygulanır. Aksine, etkin olduğu takdirde iç etkileşimler ve kuadratik terimlerin yer aldığı ikinci mertebe bir modelin geliştirilmesi gereklidir.
- 6) Daha fazla parametrenin etkin olması isteniyorsa, hata riskinin değeri yüksek tutulabilir. Fakat yine de kimya sektöründe uygulanan hata risk oranı %5'i geçmemelidir.
- 7) Hata oranı yüksek çıkarsa, deneyler yeniden tekrar edilmelidir. Pratikte istenen hata oranının minimum olmasıdır.
- 8) Sistemde hata oranının olup olmaması, merkez noktalı deneyler sonucunda da ortaya çıkabilir. Merkez noktalı deneyler, parametrelerin orta değerleri kullanılarak yapıldığı için, sonuçlar; orta değere tekabül edecek derece çıkmalıdır. Şayet bu değerlerden sapmalar varsa, sistemin çalışmasında hata riskinin yüksek olduğu söylenebilir (Çalban 2002).

Faktöriyel deney tasarımında Regresyon analizi yapılırken ve Anova tablosu oluşturulurken, birtakım varsayımlar yapılabilir. Varsayımlar aşağıda verilmiştir.

- 1) Deneylerde yapılan hatalar, sadece yapılan deneyin kendisine mahsustur. Diğer hatalar bundan bağımsızdır.
- 2) Deneysel hata, ortalaması sifira eşit ve varyansı sabit bir normal dağılım göstermektedir.

Deneyleerde yapılan varsayımların test edilmesi, ancak kalıntı değerlerinin hesaplanması ile m¼mk¼n olabilmektedir. Kalıntı değerleri ( $e_i$ ); deneyleerden elde edilen sonuçların, model denklemlerinden elde edilen sonuçlardan çıkarılması neticesinde elde edilir.

Her bir deneye ait sonuçlar ( $y_i$ ) ve modelden elde edilen sonuçlar ( $Y_i$ ) koordinat eksenine ¼zerine yerleştirildiği zaman, anormal sapmalar meydana gelmiyorsa (yani bir bant oluşturuyorsa), sonuçlar doğrudur ve model uygundur. Sapmalar olduğu zaman model geçersizdir. Yeni bir model elde edilmelidir.

### **2.3.8. İstatistiksel modelleme ile ilgili yapılan alışmalar**

Yapıcı vd. (1994), borik asit elde etmek ¼zere uleksitin karbondioksitle doyurulmuş sulardaki öz¼n¼rl¼ę¼n¼n optimum Őartlarını araştırmışlardır. Yapılan bu incelemede reaksiyon sıcaklığı, reaksiyon s¼resi ve katı-sıvı oranı parametre olarak seçilmiştir. Denemeler sonucunda elde edilen verilerin değerlendirilmesinden öz¼nme hızı ¼zerinde sıcaklık, reaksiyon s¼resi ve karıştırma hızının pozitif, katı/sıvı oranının ise negatif bir etkiye sahip olduğu bulunmuştur.

Guervenou *et al.* (2002), deneysel tasarımı metodunu ve veri analiz tekniklerini kullanarak Michaelis–Becker dibromoalkane monophosphorylation reaksiyon ¼r¼n¼n¼ maksimum yapmayı amaçlamışlardır. İlk olarak, d¼ř¼k deney sayısı ile optimum Őartları araştırmak için tam fakt¼riyel deney dizayn y¼ntemini kullanmışlardır. Daha sonrada, Temel Bileşen Analizleri (PCA) tekniği ile kontrol edilemeyen parametreleri belirlemişlerdir. Son olaraktan, maksimum ¼r¼n deney Őartlarını belirten ve etkili fakt¼rleri içine alan ¼zel bir deneysel tasarımı oluşturmuşlardır.

Sheridan *et al.* (2002), bakır cevherinin flotasyonunda *N*-allyl-*O*-alkyl thionocarbamate'ın kolekt¼r ¼zelliklerini incelemek amacıyla fakt¼riyel deneysel tasarımı y¼ntemini kullanmışlardır. ¼ fakt¼rl¼, ¼ seviyeli ve FCC deney y¼ntemini

kullanarak; kollektör zincir uzunluğu, kollektör konsantrasyonu gibi önemli kimyasal özelliklerin etkisini incelemiştir. Ayrıca *N*-allyl-*O*-alkyl thionocarbamate'ın flotasyon verimliliğini, en iyi bilinen *O*-alkyl-*N*-ethoxycarbonyl thionocarbamate ve *N*-alkyl-*N*-ethoxycarbonyl thioure iki kolektörle kıyaslamıştır.

Massumi *et al.* (2002), ortogonal merkezi tasarım, faktöriyel ve fraksiyonel faktöriyel metodlarını kullanarak çevresel sularda Cr(VI) ve Cr(III) belirlenmesi konulu çalışmalarında, bu yöntemleri kullanarak tayin ettikleri optimum değerlerde yaptıkları analitik ölçümlerin klasik yöntemlere göre daha üstün olduğunu tespit etmişlerdir.

Şayan ve Bayramoğlu (2004), kırmızı çamurdan TiO<sub>2</sub>'nin ultrases destekli sülfürik asit liçinginin istatistiksel modellemesi ve optimizasyonu konulu bir araştırma yapmışlar ve ultrases kullanıldığında TiO<sub>2</sub> veriminin %20 oranında arttığını gözlemişlerdir. 2<sup>5-1</sup> fraksiyonel faktöriyel tasarım yöntemini kullanarak %90 güven sınırında uygun bir model geliştirmişlerdir.

Küçük vd. (2005), uleksitin amonyum sülfat çözeltileri içerisindeki çözünürlüğünün optimum koşullarını Taguchi metoduyla incelemiştir. Deney parametrelerinin aralığı sıcaklık için 60-88°C, katı/sıvı oranı için 0,05-0,15 g/mL süre için 5-20 dk. tane boyutu için (-850+600) - (-90) µm olarak belirlemiştir. Bu parametreler için optimum koşullar 88°C, 0.1 g.mL<sup>-1</sup>, -90 µm and 20 dk. bulunmuştur.

Faktöriyel deney tasarımının kullanıldığı bir başka çalışmada, amonyak-amonyum sülfat çözeltisi kullanılarak oksitli bakır cevherinden seçimli bakır liçingi incelenirken 2<sup>n</sup> deneysel tasarım yöntemi kullanılmıştır. Liçing parametresi olarak; amonyak konsantrasyonu, amonyum sülfat konsantrasyonu, liçing süresi ve katı/sıvı oranı seçilmiştir. Amonyak konsantrasyonu ve liçing süresinin bakır liçingi üzerine en etkili parametreler olduğu gözlenmiştir. Maksimum bakır geri kazanımı için belirlenen optimum şartlar ise şu şekildedir: amonyak konsantrasyonu 2,824 mol.L<sup>-1</sup>, amonyum

sülfat konsantrasyonu  $0,236 \text{ mol.L}^{-1}$ , katı/sıvı oranı  $0,167 \text{ g/mL}$ , liçing süresi 2 saat (Çalban vd. 2005).

Çalban vd. (2006), bakır ihtiva eden liç çözeltilerinden Chevreul tuzunun geri kazanımının istatistiksel modellemesini incelemişlerdir. Sıcaklık, pH, karıştırma hızı ve reaksiyon süresi gibi parametrelerin Chevreul tuzunun çöktürülmesi üzerine etkisini,  $2^n$  faktöriyel tasarım ve ortogonal merkezi tasarım yöntemlerini kullanarak araştırmışlardır. Sıcaklık, karıştırma hızı ve reaksiyon süresinin en etkili parametreler olduğunu gözlemlemişlerdir.

Hsien Lee *et al.* (2006), iyon değiştirici reçinelerle çamurlardan ağır metallerin geri kazanımında faktöriyel deney tasarımını kullanmışlardır. Çamurdaki toplam metal konsantrasyonunu, reçine ve çözeltilerini, 30 dakikalık bir reaksiyon periyodunda değişik şartlarda ölçmüşlerdir (Liç reaktifleri: sitrik asit ve nitrik asit; iyon değiştirici reçineler: Amberlite IRC-718 ve IR-120; sıcaklıklar: 50 ve 70°C. Deneysel ve istatistiki analiz sonucunda, çamurdaki ağır metallerin geri kazanımında sıcaklık ve liç reaktifi konsantrasyonu arttıkça çamurda kalan ağır metal miktarının azaldığını tespit etmişleridir. Ayrıca; reçine fazında ağır metal sorpsiyonu üzerine, ikili ve üçlü etkilerin ihmal edildiği deneysel bir model elde etmişlerdir.

Ekinci vd. (2007),  $\text{CO}_2$  ve  $\text{SO}_2$  gazı ile doyurulmuş sularda kolemanitten borik asit ekstraksiyonunun optimizasyonunu uygun parametreler ışığında, matlab bilgisayar programını kullanarak varyans analizleri ile incelemişlerdir. Optimum şartlar reaksiyon sıcaklığı için 41 °C, katı/sıvı oranı için  $0,0685 \text{ g/mL}$ , tane boyutu için  $0,2835 \text{ mm}$ , karıştırma hızı için 266 devir/dk; reaksiyon süresi olarak, 7 dk bulunmuştur.



### 3. MATERYAL VE YÖNTEM

#### 3.1. Materyallerin Temini ve Hazırlanması

Deneysel çalışmalarımızda kullandığımız uleksit cevheri, Bandırma Boraks İşletmelerinden temin edilmiştir. Cevher görünür safsızlıklardan mekanik olarak temizlendikten sonra, laboratuvar boyutunda bir kırıcı ile kırılmış ve yine laboratuvar tipi bir bilyeli değirmen ile tanecikler küresel olacak şekilde öğütülmüştür. Daha sonra ASTM standart elekler kullanılarak -10+12, -20+30, -50+60, -80+100, -120+170 meş'lik fraksiyonlara ayrılmıştır.

Yapılan kimyasal analiz sonucu uleksit cevherinin Çizelge 3.1'de verilen kimyasal bileşime sahip olduğu bulunmuştur.

**Çizelge 3.1.** Çalışmalarda kullanılan uleksit cevherinin kimyasal bileşimi

Bileşen	CaO	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SrO	H <sub>2</sub> O
%	14,69	41,12	7,48	1,78	<0,01	4,13	<0,01	1,43	29,35

Deneylelerimizde kullandığımız cevherdeki B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve CaO miktarları çalışmalarımız için çok önemlidir. Bu yüzden, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve CaO analizlerinin nasıl yapıldığı ve analiz esnasında kullanılan çözeltilerin ve indikatörlerin hazırlanması ve pH-metre cihazının kalibrasyonu hakkında kısa bir bilgi vermek uygun olacaktır.

#### 3.2. Cevher İçerisindeki B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve CaO Analizlerinin Yapılışı

Cevher içerisindeki B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve CaO tayini yapabilmek için her bir tane boyutundaki uleksitten belirli miktarda alınarak seramik bir havanda iyice ezilerek toz haline

getirildi. Daha sonra bunlardan belirli miktarda alınarak seyreltik HCl içerisinde reaksiyon sıcaklığına getirilerek karıştırıldı.

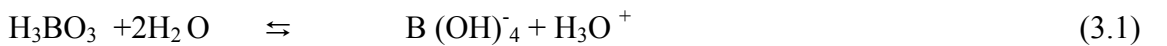
Belirlenen süre sonunda çözeltiler süzülerek çözünmeyen kısmı ayrıldı. Çözünmeyen kısım oda sıcaklığında kurutulduktan sonra, içinde bulunan bileşenlerin neler olduğunu anlamak için, bu katının X-ışınları difraktometre ile analizleri yapıldı.

### 3.3. Reaksiyon Sonunda Elde Edilen Çözeltilerin Analizi

Reaksiyon süresi sonucunda elde edilen karışım süzölmüş ve süzöntü 250 mL hacme kadar seyreltilmiştir. Seyreltilen karışımdan 1 mL çözelti numunesi alınıp, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve CaO tayinleri yapılmıştır.

#### 3.3.1. B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tayini

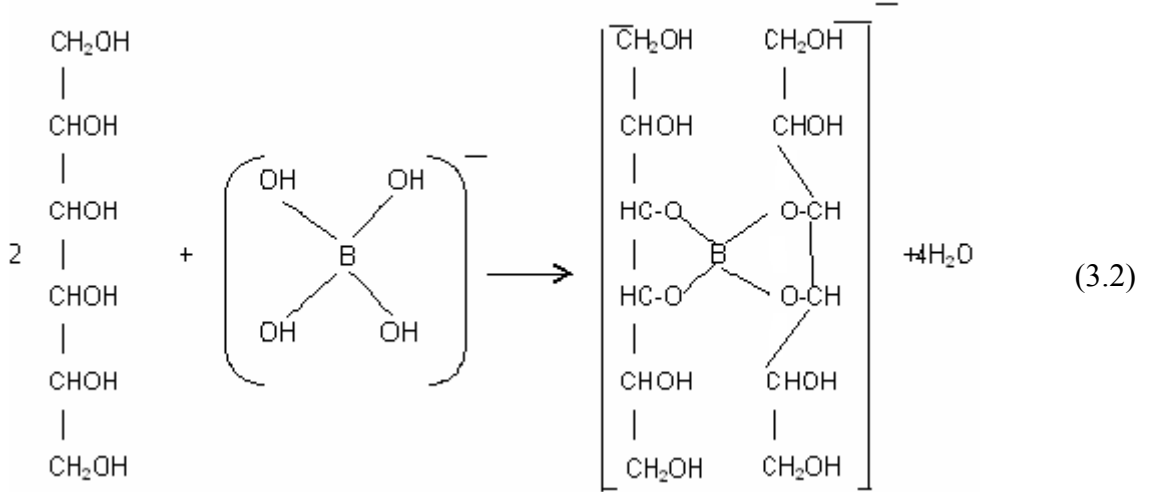
Boratlar asit çözeltilerinde çözündüklerinde, boratın yapısındaki B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, çözelti ortamında ortoborik asit adı verilen H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> halinde bulunmaktadır. Borik asit, sulu çözeltilerde zayıf asidik özellik gösterdiğinden, bir baz çözeltisiyle doğrudan titrasyonu yapılamamaktadır. Bu nedenle, titrasyon işleminden önce çözelti ortamına nötral bir polialkol ilave edilerek borik asit kompleksleştirildikten sonra titrasyonu mümkün olmaktadır. Bu polialkol, genellikle, gliserin veya nötral mannittir. Bu çalışmada mannit kullanılmıştır. Daha öncede belirtildiği gibi, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> sulu çözeltilerde aşağıdaki denge reaksiyonuna göre ayrışmaktadır.



H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> çok zayıf bir asit olduğundan, dönüm noktasının belirlenmesi güçtür. Bu nedenle çözelti ortamına mannit ilave edilerek (3.1) reaksiyonu sonucunda oluşan B(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup>, (3.2) reaksiyonuna göre ortamdaki H<sup>+</sup> iyonu uzaklaştırılmaktadır. Böylece, bir H<sup>+</sup> iyonu serbest hale

gelen  $H_3BO_3$ , tek değerli kuvvetli bir asit gibi davranmakta ve ayarlı KOH çözeltisi ile titrasyon yapılarak tayin edilmektedir.

$B(OH)_4^-$  mannit ile olan reaksiyonu aşağıdaki gibi yazılır.



Bu çalışmada,  $B_2O_3$  tayininde potansiyometrik yöntem kullanılmıştır. Borik asit tayini için, belirli miktarda çözelti alınıp çözeltinin pH'sı, pH-metre kullanılarak 7,6'ya ayarlanmış ve mannit ilave edilmiş ve daha sonra, pH tekrar 7,6 oluncaya kadar 0,01 M KOH çözeltisiyle titre edilmiştir. Bu tayinde 1mL, 1M KOH 34,82 mg  $B_2O_3$ 'e eşdeğerdir. Reaksiyonun yürüyüşü, çözeltiliye geçen  $B_2O_3$  miktarını belirleyerek izlendi. Katı reaktanın dönüşüm kesri;

$$X_{B_2O_3} = \left( \frac{\text{Çözeltiliye geçen } B_2O_3 \text{ miktarı}}{\text{Orijinal örnekteki } B_2O_3 \text{ miktarı}} \right) \quad (3.3)$$

eşitliği kullanılarak hesaplanmıştır (Ün 1990).

### 3.3.2. CaO tayini

CaO tayini kompleksometrik yöntem kullanılarak yapılmıştır (Ün 1990). Titrasyonda kullanılan komplekson, etilen daimin tetra asetik asidin disodyum tuzu (titripleksIII) olup, bunun 0,02 M çözeltisi kullanılmıştır. Örnek çözelti alınarak pH=12'ye ayarlanmış ve müteakiben müreksit indikatörü ilave edilerek renk pembeden menekşeye dönünceye kadar 0,02 M titripleks III çözeltisi ile titre edilmiştir. Bu tayinde titrasyon çözeltisinin 1mL'si 1,1216 mg CaO'e karşılık gelmektedir. Cevherdeki CaO'in miktarı %14,63 bulunmuştur.

### 3.4. Analiz Esnasında Kullanılan Çözeltilerin ve İndikatörlerin Hazırlanması

7.4448 g EDTA'nın sodyum tuzu (Titriplex III), bir miktar saf suda çözüldükten sonra 1 L'ye tamamlanarak hazırlanmıştır.

6,183 g katı haldeki  $H_3BO_3$  hassas bir şekilde tartılıp bir miktar saf suda çözüldükten sonra, 1 L'ye tamamlandı.

1,12 g katı haldeki KOH hassas bir şekilde tartılıp bir miktar saf suda çözüldükten sonra 2L'ye tamamlandı.

Çözeltiyi ayarlamak için 50 mL KOH alınarak bir behere konuldu. İçine fenolftaleyn indikatöründen birkaç damla damlatıldı. Daha önceden ayarlanmış olan  $H_2SO_4$  çözeltisi ile pembeden renksiz olana kadar titrasyon yapıldı. Yapılan üç denemenin ortalaması alındı.

pH-metrenin kalibrasyonu için pH'ı 4, 7, 9 olan hazır kapsüller kullanılmıştır. Bu kapsüller 50 mL saf suda çözülerek pH'ı 4, 7, 9 olan çözeltiler hazırlanmıştır. pH-metre

bu çözeltilere tek tek daldırılarak bu değerleri gösterecek şekilde ayarlanmıştır. pH metre cihazının ayarı belirli sürelerle yine aynı şekilde kontrol edilmiştir.

1g müreksit 99g saf NaCl ile karıştırılarak porselen bir havanda iyice ezilmiş ve toz haline getirilmiştir. Böylece, müreksit ve NaCl' den hazırlanan homojen bir karışım müreksit indikatörü olarak kullanılmıştır.

0,1 g metil kırmızısı tartılmış ve üzerine 100 mL etil alkol eklenerek hazırlanmıştır.

0,5 g fenolftaleyn tartılmış ve 100 mL etil alkol eklenerek hazırlanmıştır.

### 3.5. Çözündürme İşleminde Kullanılan Parametreler

Uleksit cevherinin karbondioksitle doyurulmuş çözeltiler içerisinde çözünme hızını etkileyen parametreler olarak gaz besleme hızı, tane boyutu, reaksiyon sıcaklığı, karıştırma hızı ve katı/sıvı oranı seçilmiş ve çözünme hızı üzerine olan etkileri incelenmiştir. Çözündürme işleminde kullanılan parametreler ve parametre değerleri Çizelge 3.2'de verilmiştir.

**Çizelge 3.2.** Çözündürme işleminde kullanılan parametreler

Parametreler	Seçilen parametre değerleri
Tane Boyutu (meş)	-10+12, -20+30, -50+60, -80+100, -120+170
Katı /Sıvı oranı (g/mL)	1/50, 1/25, 1/6, 1/3
Karıştırma Hızı (devir/dakika)	0, 100, 150, 300, 600, 700, 900
Reaksiyon Sıcaklığı (°C)	40, 50, 60, 70, 80, 85

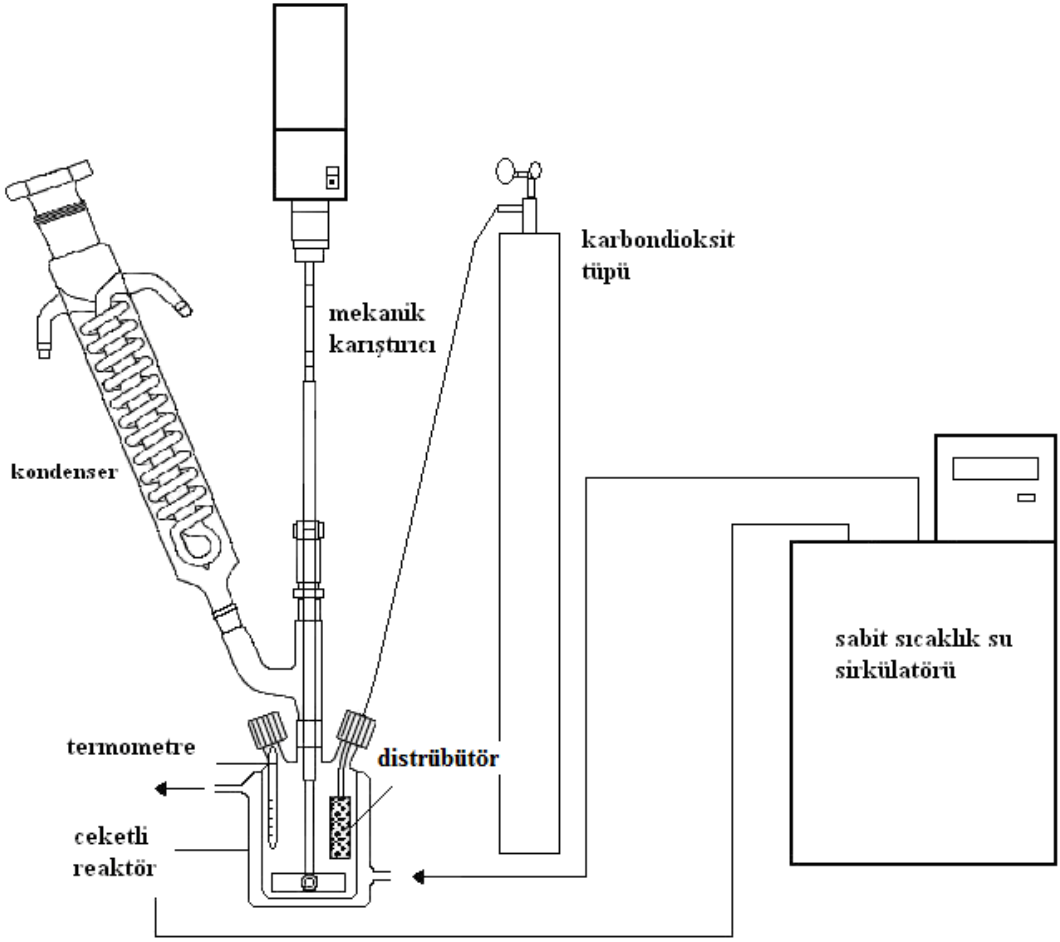
Çalışmalarımızda kullandığımız uleksit cevherine ait fraksiyonların B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve CaO içerikleri Çizelge 3.3. te verilmiştir.

**Çizelge 3.3.** Uleksit cevherine ait fraksiyonların B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve CaO içerikleri

Tane Boyutu (meş)	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	CaO (%)
-10+12	41,79	14,52
-12+20	41,72	14,58
-20+30	41,21	14,54
-30+50	41,17	14,62
-50+60	41,71	14,82
-60+80	41,45	14,62
-80+100	40,25	14,67
-100+120	40,84	14,84
-120+170	40,85	14,83
-170+230	40,2	14,94

### 3.6. Deney Sistemi

Deneyisel çalışmalarımızda kullanılan deney sistemi Şekil 3.1’de verilmiştir. Çözündürme deneyleri IKA marka mekanik karıştırıcı ile taneciklerin cam reaktördeki çözelti içerisinde tam süspansiyonu asılı kalmalarını sağlayacak karıştırma hızlarında gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon sıcaklığının sabit kalmasını sağlamak için, Julabo marka sabit sıcaklık su sirkülatörü kullanılmıştır. Yüksek sıcaklıklarda çalışıldığı için denemeler sırasında, çözeltinin buharlaşıp deney ortamından uzaklaşmasını engellemek amacı ile geri soğutucu kullanılmıştır. Ayrıca, gaz debisini ayarlamak için Cole Parmer marka flowmetre kullanılmıştır. Karbondioksit gazının çözelti içerisinde daha kolay çözünmesini sağlamak amacı ile de gaz çözeltiye gözenekli bir gaz dağıtıcı üzerinden gönderilmiştir.



**Şekil 3.1.** Deneysel çalışmalarda kullanılan deney sistemi

Şekil 3.1.'de görülen deney düzeneğinin başlıca elemanları aşağıdaki gibidir:

- 1- Sabit sıcaklık su sirkülatörü
- 2- Mekanik karıştırıcı
- 3- Geri soğutucu
- 4- Termometre
- 5- Ceketli cam reaktör
- 6- Flowmetre
- 7- CO<sub>2</sub> tüpü
- 8- Gözenekli gaz dağıtıcı

### 3.6.1. Deneyin yapılışı

500 mL'lik cam reaktör içerisine uygun çözelti konulduktan sonra reaktör kapağı kapatıldı. Reaktör içerisindeki çözelti istenilen sıcaklığa gelinceye kadar ısıtıldı. CO<sub>2</sub> gazı 15 mL/dk hızda çözeltiye, çözelti doymun hale gelinceye kadar beslendi. Çözeltinin bu debi ve sıcaklıkta sabit kalması sağlanarak ilgili katı reaktif, reaksiyonu başlatmak üzere ilave edildi. Deney başladıktan sonra belirli zaman aralıklarında numuneler çekildi ve bunların analizleri yapıldı. Belli zaman sonunda cam reaktör kapağı açılıp, içerisindeki kimyasal reaksiyon ürünleri ve reaktanlar boşaltıldı ve reaktör temizlendi.

Reaktör kapağı üzerinde bulunan diğer delikli kısımlar;

- \*reaksiyon devam ederken reaktör ortamına yeni maddelerin beslenebilmesi,
- \*reaksiyonlar sonucu ortaya çıkabilecek olan buhar veya gaz ürünlerin reaktör sisteminden uzaklaştırılması,
- \*karıştırmanın yapılabilmesi,
- \*CO<sub>2</sub> gazının bir distribütör yardımıyla reaktöre beslenmesi,
- \*çözünmeyi takip edebilmek için numune çekilebilmesi amacıyla yapılmıştır.

### 3.7. Karbondioksit Gazının Özellikleri

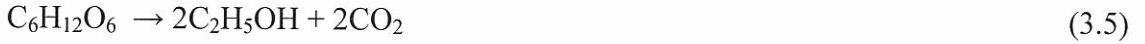
Karbondioksit renksiz, kokusuz, zehirli olmayan bir gazdır. Havada fazla bulunduğunda baş dönmesi ve uyku oluşturur. %5'ten fazla bulunduğunda boğarak öldürme tehlikesi vardır.

Havada serbest olarak %0,03-0,04 kadar bulunur. Bu miktar insan ve hayvan organizmasının solunumundan, yeryüzünün bütün karbon bileşiklerinin oksitlenmesinden ve deniz suyundaki çözülmüş karbondioksitin havaya çıkmasından, yanardağlardan çıkan gazlardaki karbondioksitten meydana gelir. Canlı varlıkların solunumundan aşağıdaki reaksiyona göre CO<sub>2</sub> meydana gelir.





Karbondioksit, glikozun fermantasyonundan da elde edilebilir.



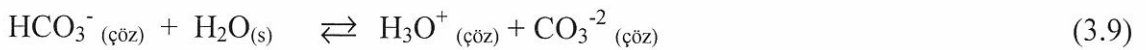
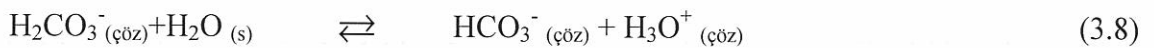
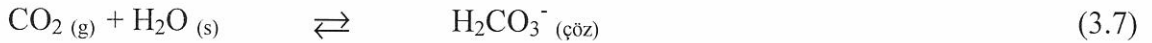
Alkali karbonatların dışında bütün metal karbonatları ısıtıldığında karbondioksit oluşur.



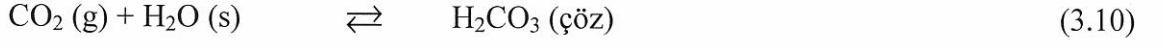
Karbondioksit gazının jeotermal kaynaklardan da üretilmesi mümkündür. Türkiye'nin tek jeotermal elektrik üretim uygulaması Denizli-Kızıldere Jeotermal Elektrik santralidir. Bu santrale entegre olarak, santralin atığı olan karbondioksit değerlendirilerek yılda ortalama 120 000 ton sıvı karbondioksit ve kuru buz üretimi yapılmaktadır.

Karbondioksit gazı ticari mahiyette çelik tanklarda sıvılaştırılmış olarak depolanır. Karbondioksit, kritik sıcaklığı 31°C olduğu için basınç altında oda sıcaklığında sıvı halde bulunabilir. Yeterli miktarda soğutulan sıvı karbondioksit beyaz renkli katı olan kuru buz oluşturur.

Suda çok az çözünen karbondioksit su ile çok zayıf olan karbonik asidi meydana getirir.

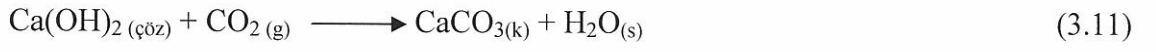


Daha basit olarak gösterilirse;



Gerçekte iyonlaşmamış bir  $\text{H}_2\text{CO}_3$  düşünülemez. Kritik basıncı 73 atm olan karbondioksit gazının  $-73^\circ\text{C}$ 'deki yoğunluğu 1,53 olup, bir litresinin ağırlığı 1,977g dır.

Karbondioksit alkali çözeltilerden geçirildiğinde karbonatları meydana getirir. Örneğin kalsiyum hidroksit çözeltisi içerisinde geçirildiğinde  $\text{CaCO}_3$  çöker (Özdemir 1981).

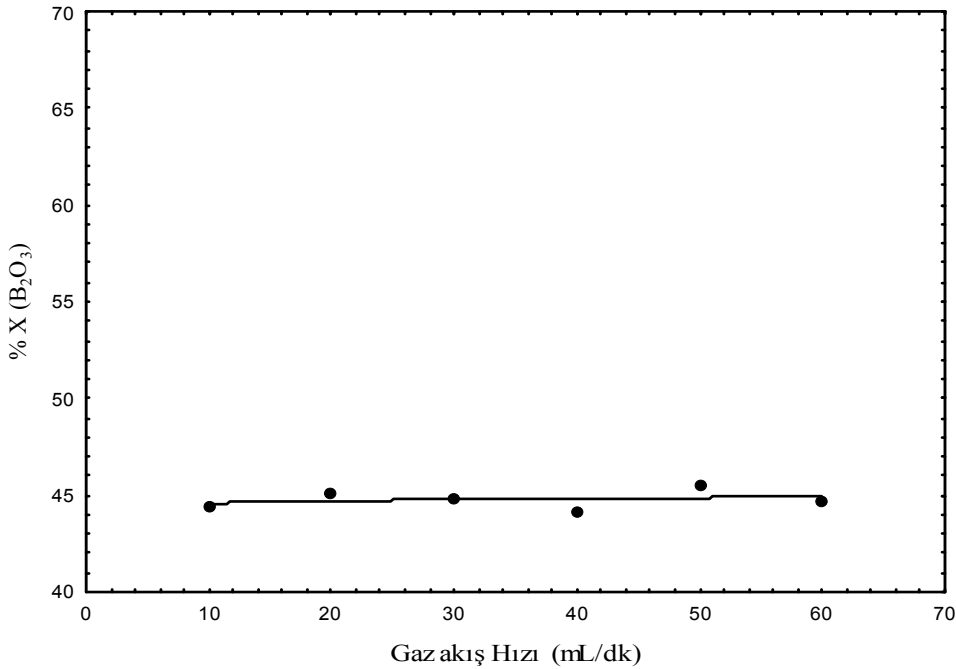


#### 4. ARAŞTIRMA BULGULARI

Karbondioksitle doyurulmuş sulu ve borakslı çözeltilerde uleksit cevherinin çözünme hızına etki eden parametreler olarak CO<sub>2</sub> gaz akış hızı, tane boyutu, reaksiyon sıcaklığı, karıştırma hızı ve katı/sıvı oranı seçilmiş ve etkileri incelenmiştir.

##### 4.1. CO<sub>2</sub> Gaz Akış Hızının Değiştirilmesi

Yapılan ön denemeler sonucunda uleksit cevherinin çözünme hızının çalıştığımız değerler aralığında CO<sub>2</sub> gaz akış debisinden etkilenmediği görülmüştür. Bu nedenle deneylerde CO<sub>2</sub> gaz akış hızı, 15 mL/dk olarak sabit tutulmuştur. Çünkü bu gaz akış hızı çözeltiyi daima doygun halde tutabilmektedir. CO<sub>2</sub> gaz akış hızının uleksit cevherinin çözünürlüğü üzerine etkisi, Şekil 4.1’de verilmiştir.



Şekil 4.1. CO<sub>2</sub> gaz akış hızı ile çözünürlüğün değişimi.

#### 4.2. Tane Boyutunun Değiştirilmesi

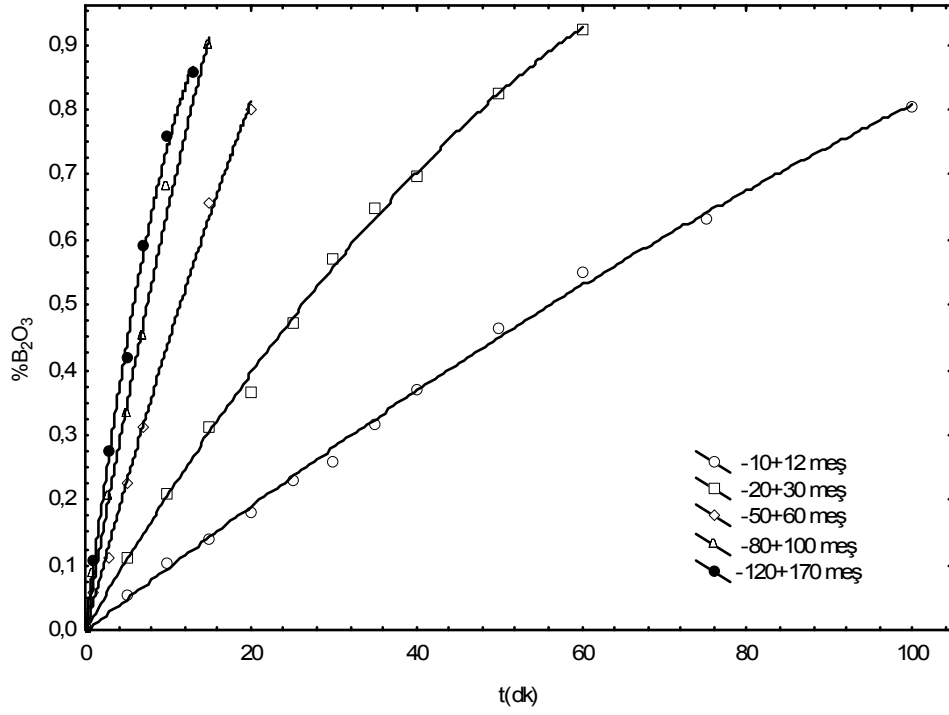
Uleksit cevherinin çözümlme hızı üzerine tane boyutunun etkisi -10+12, -20+30, -50+60 ve -80+100 ve -120+170 meş'lik fraksiyonlar kullanılarak incelenmiştir. Kullanılan uleksit cevherinin fraksiyonlarına ait ortalama tane boyutları Çizelge 4.1'de verilmiştir.

**Çizelge 4.1.** Uleksit cevherine ait fraksiyonların ortalama tane boyutları.

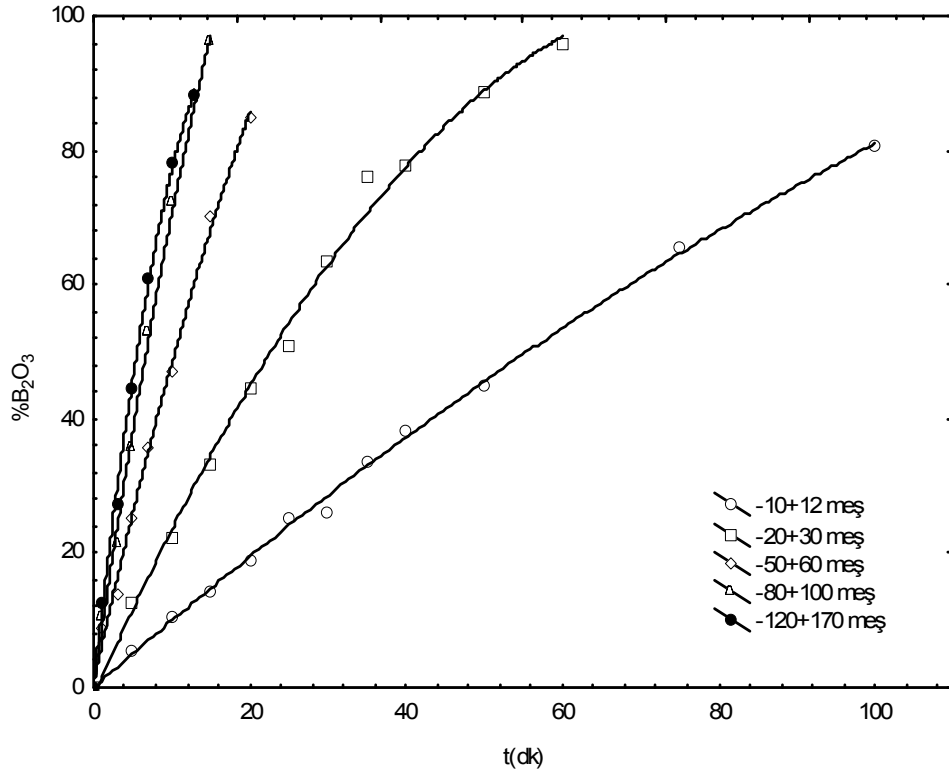
Tane boyutları(meş)	Ortalama Tane boyutu ( $\mu\text{m}$ )
-10 +12	1300
-20 +30	725
-50 +60	275
-80 +100	165
-120+170	107,5

Denemeler 15 mL/dk  $\text{CO}_2$  gaz akış hızı, 600 devir/dk karıştırma hızı, 1/50 katı/sıvı oranı, 1/4  $n_{\text{Na}_2\text{O}}/n_{\text{B}_2\text{O}_3}$  oranı ve 50°C sıcaklıkta sabit tutarak, sulu ve borakslı çözeltiler için yapılmıştır. Denemelerde elde edilen sonuçlar, sulu ve borakslı çözeltiler için Çizelge 4.2'de birlikte gösterilmiştir. Şekil 4.2 ve 4.3'de verilen grafiklerde de görüldüğü gibi tane boyutu küçüldükçe çözümlme hızı artmıştır.



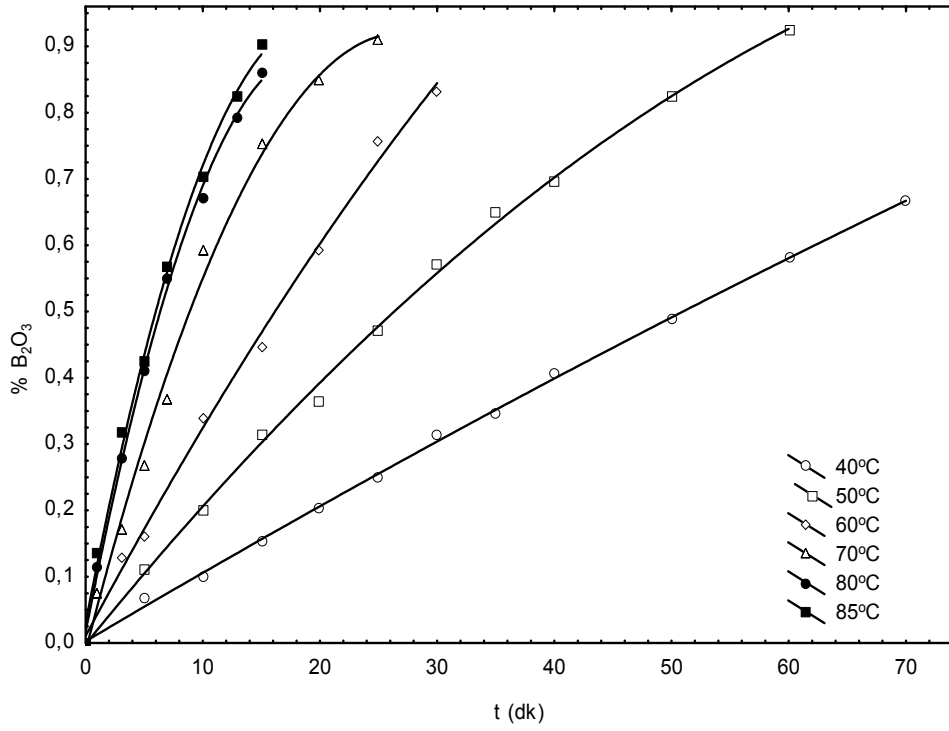


Şekil 4.2. Uleksit cevherinin sulu çözeltilerde çözünme hızı üzerine tane boyutunun etkisi

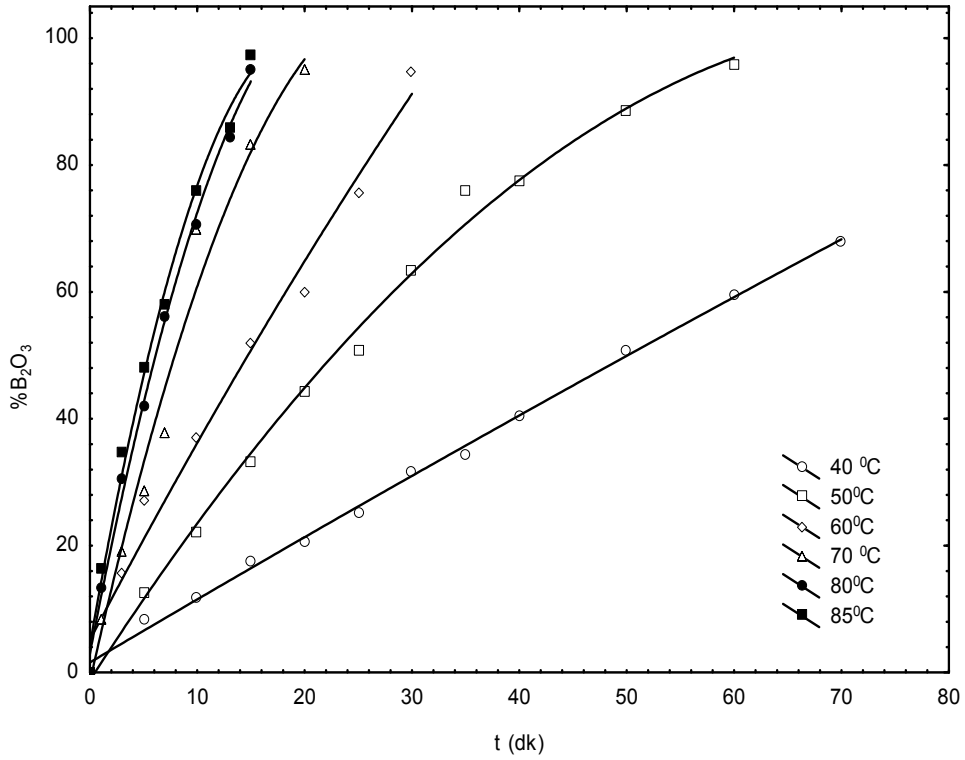


Şekil 4.3. Uleksit cevherinin boraklı çözeltilerde çözünme hızı üzerine tane boyutunun etkisi





Şekil 4.4. Uleksit cevherinin sulu çözeltilerde çözünme hızı üzerine sıcaklığın etkisi



Şekil 4.5. Uleksit cevherinin boraklı çözeltilerde çözünme hızı üzerine sıcaklığın etkisi

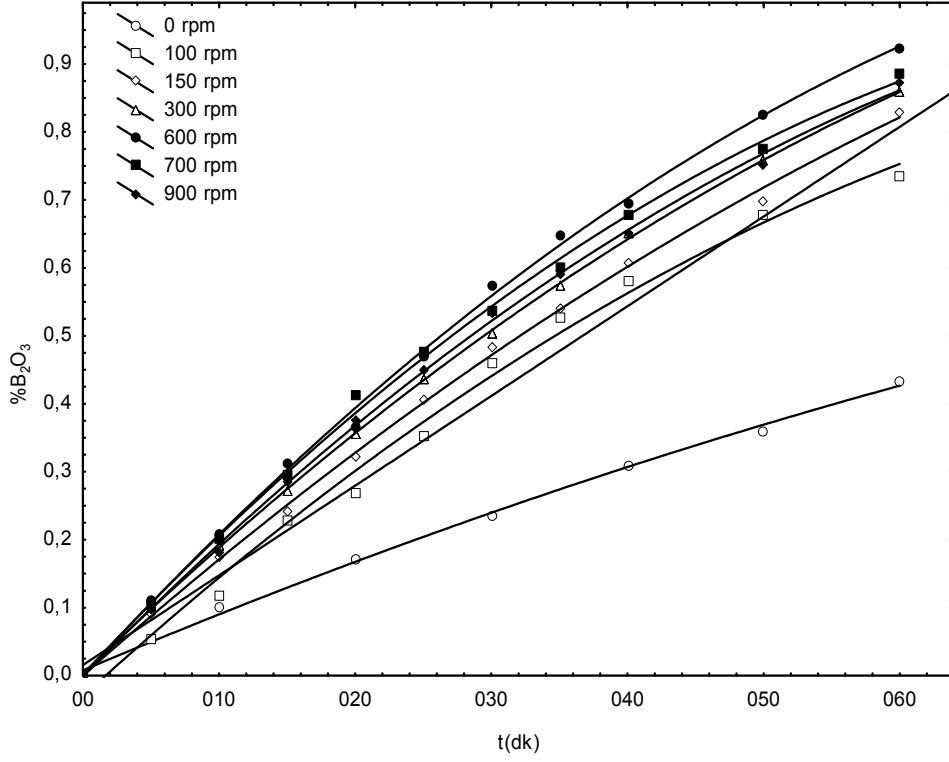


#### 4.4. Karıştırma Hızının Değiştirilmesi

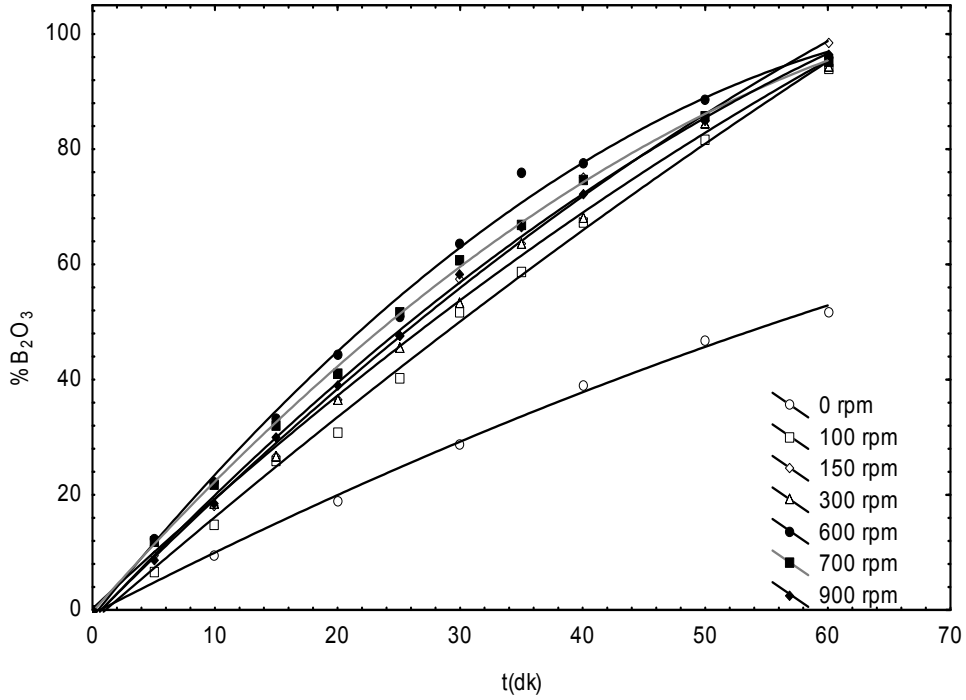
Uleksit cevherinin çözünme hızı üzerine karıştırma hızının etkisini görmek için 0, 100, 150, 300, 600, 700, 900 devir/dk değerleri kullanılmıştır. Cevherin -20+30 meş'lik fraksiyonu kullanılmış, Denemeler 15mL/dk CO<sub>2</sub> gaz akış hızı, 50°C sıcaklık, 1/50 katı/sıvı oranı,  $n_{Na_2O}/n_{B_2O_3} = 1/4$  ve -20 +30 meş tane boyutunda sabit tutularak, sulu ve borakslı çözeltiler için yapılmıştır. Deneylerde elde edilen sonuçlar, Çizelge 4.4'de verilmiştir. Şekil 4.6 ve Şekil 4.7'de elde edilen grafiklerden de görüldüğü gibi, karıştırma hızının çalışılan değerlerde 300 devir/dk'dan sonra ve ondan büyük değerlerde artması ile çözünme hızının değişmediği tespit edilmiştir.

**Çizelge 4.4.** Uleksit cevherinin sulu ve borakslı çözeltilerde çözünme hızı üzerine karıştırma hızının etkisi

Süre dk	0 devir/dk		100 devir/dk		150 devir/dk		300 devir/dk		600 devir/dk		700 devir/dk		900 devir/dk	
	Sulu çözelti	Borakslı çözelti	Sulu çözelti	Borakslı çözelti	Sulu çözelti	Borakslı çözelti	Sulu çözelti	Borakslı çözelti	Sulu çözelti	Borakslı çözelti	Sulu çözelti	Borakslı çözelti	Sulu çözelti	Borakslı çözelti
5			5,55	<b>6,38</b>	9,01	<b>9,55</b>	10,06	<b>12,09</b>	10,06	<b>12,51</b>	9,27	<b>11,88</b>	11,1	<b>8,5</b>
10	10,06	<b>9,55</b>	9,71	<b>14,83</b>	17,34	<b>18,21</b>	17,17	<b>18,63</b>	19,94	<b>22,22</b>	19,07	<b>21,59</b>	20,46	<b>18,63</b>
15			22,74	<b>26,03</b>	26,01	<b>26,87</b>	27,23	<b>26,87</b>	31,39	<b>33,21</b>	29,48	<b>32,15</b>	28,61	<b>29,83</b>
20	17,17	<b>19,06</b>	26,94	<b>30,67</b>	32,26	<b>36,59</b>	35,73	<b>36,37</b>	36,42	<b>44,4</b>	41,21	<b>41,23</b>	37,46	<b>38,91</b>
25			35,32	<b>40,39</b>	40,58	<b>47,78</b>	43,53	<b>45,46</b>	47	<b>50,74</b>	47,52	<b>51,58</b>	45,09	<b>47,57</b>
30	23,41	<b>28,56</b>	46	<b>51,79</b>	48,21	<b>57,49</b>	50,3	<b>53,48</b>	57,23	<b>63,41</b>	53,76	<b>60,66</b>	53,24	<b>58,13</b>
35			52,55	<b>58,76</b>	54,11	<b>63,41</b>	57,23	<b>63,41</b>	67,12	<b>75,87</b>	60,18	<b>67</b>	58,97	<b>66,58</b>
40	30,87	<b>38,91</b>	58,06	<b>67,42</b>	60,7	<b>75,02</b>	65,04	<b>68,27</b>	69,58	<b>77,56</b>	67,64	<b>74,81</b>	65,04	<b>72,07</b>
50	35,9	<b>46,93</b>	67,69	<b>81,57</b>	69,72	<b>84,95</b>	75,79	<b>84,53</b>	79,61	<b>88,75</b>	77,53	<b>85,8</b>	75,1	<b>84,74</b>
60	43,36	<b>51,79</b>	73,37	<b>94,03</b>	78,05	<b>98,26</b>	85,85	<b>94,24</b>	95,39	<b>96</b>	88,45	<b>95,3</b>	87,24	<b>96,57</b>



Şekil 4.6. Uleksit cevherinin sulu çözeltilerde çözünme hızı üzerine karıştırma hızının etkisi



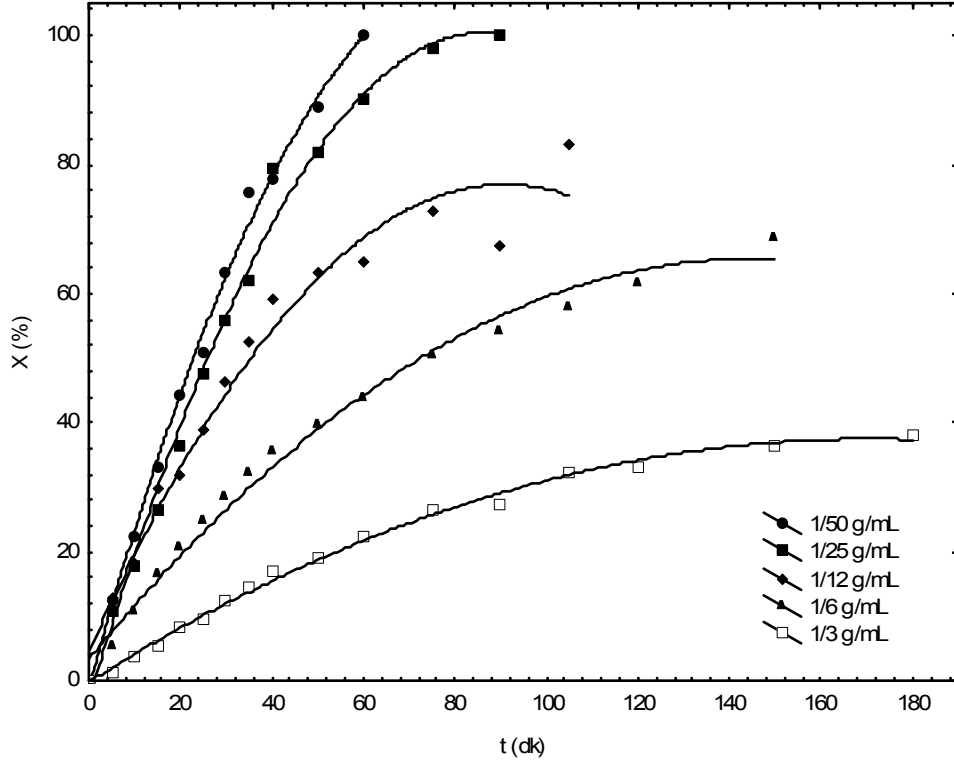
Şekil 4.7. Uleksit cevherinin boraklı çözeltilerde çözünme hızı üzerine karıştırma hızının etkisi

#### 4.5. Katı/Sıvı Oranının Değiştirilmesi

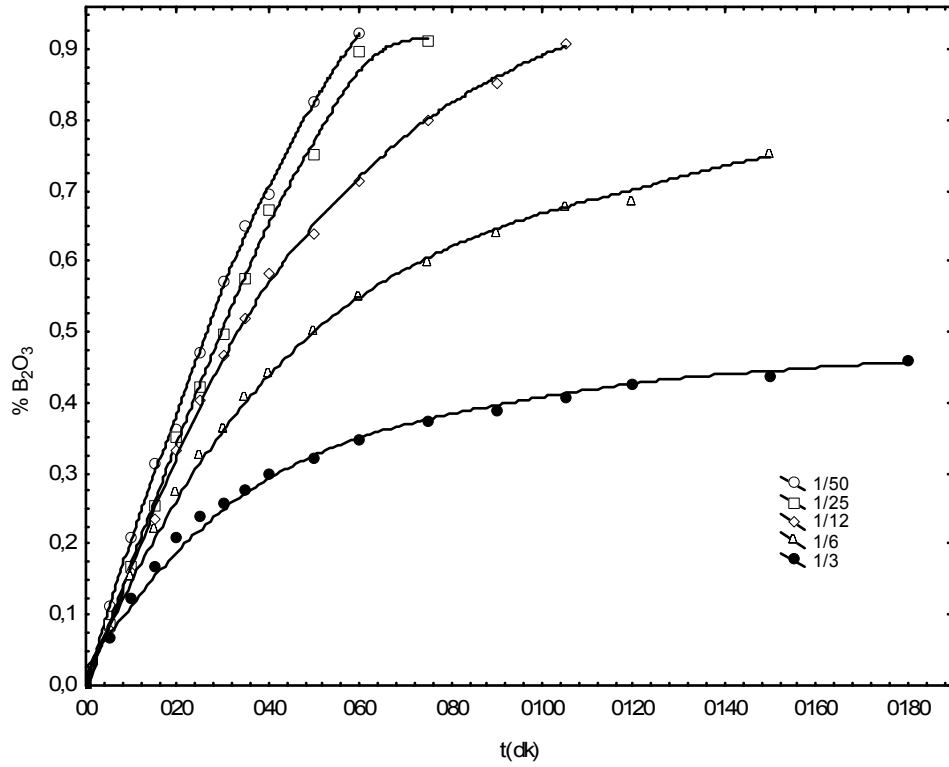
Uleksit cevherinin çözünme hızı üzerine katı/sıvı oranının etkisini görmek için 1/50, 1/25, 1/12, 1/6 ve 1/3 katı/sıvı oranları alınmıştır. Denemeler 15mL/dk CO<sub>2</sub> gaz akış hızı, 600 devir/dk karıştırma hızı, 50°C sıcaklık,  $n_{Na_2O}/n_{B_2O_3} = 1/4$  ve -20 +30 meş tane boyutunda sabit tutularak, sulu ve boraklı çözeltiler için yapılmıştır. Denemelerden elde edilen sonuçlar Çizelge 4.5’de verilmiştir. Şekil 4.9 ve 4.10’de verilen grafiklerden de görüldüğü gibi, katı/sıvı oranının artması ile çözünme hızının azaldığı tespit edilmiştir.

**Çizelge 4.5.** Uleksit cevherinin sulu ve boraklı çözeltilerde çözünme hızı üzerine katı/sıvı oranının etkisi

Süre (dk)	1/50 g/mL		1/25 g/mL		1/12 g/mL		1/6 g/mL		1/3 g/mL	
	Sulu çözelti	Boraklı çözelti	Sulu çözelti	Boraklı çözelti	Sulu çözelti	Boraklı çözelti	Sulu çözelti	Boraklı çözelti	Sulu çözelti	Boraklı çözelti
5	10,06	<b>12,51</b>	8,45	<b>10,61</b>	7,75	<b>7,82</b>	7,28	<b>5,32</b>	6,59	<b>1,32</b>
10	19,94	<b>22,22</b>	16,81	<b>17,89</b>	15,97	<b>16,3</b>	15,4	<b>10,49</b>	12,36	<b>3,49</b>
15	31,39	<b>33,21</b>	25,44	<b>26,45</b>	23,5	<b>24,04</b>	22,048	<b>15,96</b>	16,8	<b>5,41</b>
20	36,42	<b>44,4</b>	35,02	<b>36,37</b>	33,15	<b>30,59</b>	27,45	<b>19,91</b>	20,76	<b>8,1</b>
25	47	<b>50,74</b>	42,04	<b>47,46</b>	40,37	<b>38,98</b>	32,48	<b>23,96</b>	23,73	<b>9,11</b>
30	57,23	<b>63,41</b>	49,72	<b>55,7</b>	46,87	<b>46,12</b>	36,27	<b>27,51</b>	25,87	<b>12,09</b>
35	67,12	<b>75,87</b>	57,65	<b>61,93</b>	52	<b>52,5</b>	40,76	<b>31,36</b>	27,6	<b>13,86</b>
40	69,58	<b>77,56</b>	67,36	<b>71,54</b>	58,12	<b>59,33</b>	44,01	<b>34,4</b>	29,99	<b>16,39</b>
50	79,61	<b>88,75</b>	75,08	<b>81,89</b>	63,75	<b>63,13</b>	49,92	<b>38,45</b>	32,3	<b>18,37</b>
60	95,39	<b>96</b>	89,6	<b>90,23</b>	71,25	<b>64,95</b>	54,91	<b>42,4</b>	34,85	<b>21,66</b>
75			91,3	<b>98,15</b>	80	<b>72,7</b>	59,9	<b>48,78</b>	37,32	<b>25,7</b>
90					85,25	<b>82,67</b>	63,73	<b>52,53</b>	38,81	<b>26,57</b>
105					90,62	<b>83,18</b>	67,72	<b>56,18</b>	40,78	<b>31,12</b>
120							68,55	<b>59,62</b>	42,43	<b>32,03</b>
150							75,04	<b>66,31</b>	43,75	<b>35,17</b>
180									45,89	<b>36,99</b>



Şekil 4.8. Uleksit cevherinin sulu çözeltilerde çözünme hızı üzerine katı/sıvı oranının etkisi



Şekil 4.9. Uleksit cevherinin boraklı çözeltilerde çözünme hızı üzerine katı/sıvı oranının etkisi

#### 4.6. Uleksit Cevherinin Çözündürülmesinde Birinci Mertebe Model Tasarımı

Faktöriyel deney tasarım metotları uygulamak için, yapmış olduğumuz kinetik değerlendirmelerden yola çıkarak liçing verimi üzerine etkin olabileceği düşünülen reaksiyon sıcaklığı, katı/sıvı oranı, tane boyutu ve zaman parametreler olarak belirlenmiştir. Yine kinetik değerlendirme ışığında etkinliği az olduğu için karıştırma hızı sabit parametre olarak alınmıştır. Karıştırma hızının belirlenmesine yönelik yapılan denemelerde tam süspansiyonun sağlandığı hız değeri 600 devir/dk olarak belirlenmiş ve denemeler bu sabit karıştırma hızında gerçekleştirilmiştir.

Deneyler “Faktöriyel Deney Tasarımı” yöntemleri kullanılarak yapılmıştır. Liçing prosesine etkin olan 4 parametre seçilmiş olup,  $2^4$  faktöriyel deney tasarımı kullanılmıştır. Ayrıca; standart sapmayı tespit etmek için de parametrelerin orta değerlerini kullanarak 3 adet, merkez noktası tekrarlı deney yapılmıştır. Parametrelerin alt ve üst sınır değerlerinin belirlenmesinde daha önceden yapılmış ön denemelerden ve literatürden faydalanılmıştır. Parametrelerin alt ve üst sınır değerleriyle merkez noktası değerleri Çizelge 4.6.’da verilmiştir.

**Çizelge 4.6.** Uleksit cevherinin sulu ve boraklı çözeltilerde optimizasyonuna ait deneylerine ait değişkenler ve değerleri.

DEĞİŞKENLER	ALT SINIR (-)	ÜST SINIR (+)	MERKEZ NOKTASI (0)
X <sub>1</sub> : reaksiyon sıcaklığı (°C)	65	85	75
X <sub>2</sub> : Katı/Sıvı Oranı (g/mL)	1/8	1/4	3/16
X <sub>3</sub> : Tane Boyutu (meş)	-50	-10	-30
X <sub>4</sub> : Süre (dk.)	30	90	60

Deney sonuçlarının duyarlılığını artırmak ve sistematik hatalardan etkilenmesini bir ölçüde önlemek amacıyla, deneyler rastgele bir sırada gerçekleştirilmiştir. Merkez denemeleri ise denemelerin başında, ortasında ve sonunda yapılmıştır. Uleksit

cevherinin sulu ve boraklı çözeltide optimizasyonuna ait  $2^4$  faktöriyel deney tasarımı ve sonuçları Çizelge 4.7’de verilmektedir.

**Çizelge 4.7.** Uleksit cevherinin sulu ve boraklı çözeltide optimizasyonuna ait  $2^4$  faktöriyel deney tasarımı ve sonuçları

Deney Sırası	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	Boraklı Çözeltide		Sulu Çözeltide	
					Y <sub>B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(b)</sub>	Y <sub>teorik</sub>	Y <sub>B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(s)</sub>	Y <sub>teorik</sub>
1	+	+	+	+	69,97	68,75	77.21	82,30
2	-	+	+	+	49,35	51,73	73,62	76,27
3	+	-	+	+	89,12	89,25	90	93,36
4	-	-	-	+	87,36	87,60	93.28	94,28
5	+	+	-	-	60,39	55,39	69.99	68,76
6	-	+	-	-	50,30	47,45	63.57	60,15
7	+	-	+	-	66,65	70,66	71.98	71,03
8	-	-	+	-	58,95	57,68	56.60	59,91
9	+	+	-	+	78,47	77,01	85.36	81,99
10	-	+	-	+	71,10	65,31	76.42	77,81
11	+	-	-	+	95,83	99,02	96.05	99,11
12	-	-	+	+	69,29	72,51	85	86,67
13	+	+	+	-	43,41	40,44	55.21	54,15
14	-	+	+	-	32,16	27,19	46.29	43,68
15	+	-	-	-	92,21	87,11	94.42	91,71
16	-	-	-	-	80	79,45	87.09	82,44
M	0	0	0	0	76,55	71,01	88.50	87,25
M	0	0	0	0	73,90	71,01	86.77	87,25
M	0	0	0	0	71,14	71,01	87.63	87,25
M	0	0	0	0	72,29	71,01	85.25	87,25

\*M: Merkez noktali deneyler

\*Y<sub>B<sub>2</sub>O<sub>3</sub></sub>: Çözeltiye geçen B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> miktarı/Orijinal örnekteki B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> miktarı

\*Y<sub>B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(b)</sub>: Boraklı çözeltiye ait çözünme yüzdesi

\*Y<sub>B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(s)</sub>: Sulu çözeltiye ait çözünme yüzdesi

Yukarıdaki tablodan görüleceği üzere, reaksiyon sıcaklığı ve reaksiyon süresinin üst sınır değerleri ile tane boyutunun ve katı/sıvı oranının alt sınır değerleri alınmasıyla, en yüksek verim elde edilmiştir. En düşük liçing verimi ise sulu ve boraklı çözeltilerde ki çözünürlük yüzdesi olarak sırasıyla %46,29; %32,16 olarak bulunmuştur. Merkez noktali deneylerde elde edilen sonuçların, en düşük liç verimi ile en yüksek liç verimi arasında yer alması, deneylerde hata oranının az olabileceğine işaret etmektedir.

Uleksit cevherinin CO<sub>2</sub> ile doyurulmuş sulu ve boraklı çözeltilerde liçingi üzerine deneysel değişkenlerin ana etkilerini hesaplamak amacıyla, regresyon denklemi ( $b = (X^T X)^{-1} X^T y$ ) kullanılmış ve parametre değerleri Çizelge 4.8’de verilmiştir.

**Çizelge 4.8.** Uleksit cevherinin sulu ve boraklı çözeltilerde optimizasyonuna ait 1.mertebe model parametre değerleri.

<b>Boraklı çözeltilere ait parametre değerleri</b>				
b <sub>0</sub>	b <sub>1</sub>	b <sub>2</sub>	b <sub>3</sub>	b <sub>4</sub>
69,42	6,09	-11,51	-8,54	7,90
<b>Sulu çözeltilere ait parametre değerleri</b>				
b <sub>0</sub>	b <sub>1</sub>	b <sub>2</sub>	b <sub>3</sub>	b <sub>4</sub>
78,51	3,64	-7,92	-6,89	8,23

Liçing verimini hesaplayan 1. mertebe komple model ve etkin parametrelili modeli oluşturmak amacıyla, verim üzerine etkili ve etkisiz değişkenlerin belirlenmesi için, varyans analiz tablosu olan “Anova Tablosu” hazırlanmıştır. Her iki sistem için hazırlanan Anova tabloları Çizelge 4.9 ve 4.10’de verilmiştir.

**Çizelge 4.9.** Uleksit cevherinin borakslı çözeltilerde optimizasyonuna ait anova tablosu

DEĞİŞKENLER	KARELER TOPLAMI	SER. DERECESESİ	KARELER ORT.	F <sub>0</sub> CEB. HESAPLAMA	KARAR (α=0,01)	KARAR (α=0,05)
X <sub>1</sub>	594,6282	1	594,6282	108,173	Etkili	Etkili
X <sub>2</sub>	2121,984	1	2121,984	386,025	Etkili	Etkili
X <sub>3</sub>	1168,956	1	1168,956	212,653	Etkili	Etkili
X <sub>4</sub>	998,876	1	998,876	181,712	Etkili	Etkili
LOF <sub>egim</sub>	81,9315	1	81,9315	14,904	Etkisiz	Etkili
Model Uyuşmazlığı	255,062	11	23,187	4,218	Etkisiz	Etkisiz
SAF HATA	16.4926	3	5,497			
<b>TOPLAM</b>	<b>5237,931</b>	<b>19</b>				

$$F_{0,99; 1; 3} = 34,116 \quad F_{0,95; 1; 3} = 10,128 \quad F_{0,99; 11; 3} = 27,13 \quad F_{0,95; 11; 3} = 8,725$$

**Çizelge 4.10.** Uleksit cevherinin sulu çözeltilerde optimizasyonuna ait anova tablosu

DEĞİŞKENLER	KARELER TOPLAMI	SER. DERECESESİ	KARELER ORT.	F <sub>0</sub> CEB. HESAPLAMA	KARAR (α=0,01)	KARAR (α=0,05)
X <sub>1</sub>	212,7952	1	212,7952	110,894	Etkili	Etkili
X <sub>2</sub>	1004,098	1	1004,098	523,267	Etkili	Etkili
X <sub>3</sub>	759,9671	1	759,9671	396,043	Etkili	Etkili
X <sub>4</sub>	1085,538	1	1085,538	565,708	Etkili	Etkili
LOF <sub>egim</sub>	363,4208	1	363,4208	189,390	Etkisiz	Etkili
Model Uyuşmazlığı	368,1378	11	33,4670	17,440	Etkisiz	Etkili
SAF HATA	5,7567	3	1,9189			
<b>TOPLAM</b>	<b>3799,713</b>	<b>19</b>				

$$F_{0,99; 1; 3} = 34,116 \quad F_{0,95; 1; 3} = 10,128 \quad F_{0,99; 11; 3} = 27,13 \quad F_{0,95; 11; 3} = 8,725$$

Anova tablolarından da görüldüğü gibi, hem %99'luk hem de %95'lik güven düzeyinde tüm parametreler etkin görülmektedir. %95'lik güven düzeyinde kuadratik (2. mertebe) terimlerin etkinliğini ölçen LOF<sub>egim</sub> terimi etkili olduğu için oluşturulacak modelin bu



terimleri de içermesi gerekmektedir. Bu nedenle etkili olan tüm parametreler arasında iç etkileşimin olabileceği düşünülerek Çizelge 4.11’de genişletilmiş tasarım matrisi oluşturulmuştur. Genişletilmiş tasarım matrisi iç etkileşimlerin etkisini görmek amacıyla yapılan varyans analizi sonuçları Çizelge 4.13 ve 4.14’de verilmiştir.

**Çizelge 4.11.** Uleksit cevherinin optimizasyonuna ait iç etkileşimleri ihtiva eden genişletilmiş tasarım matrisi

D.S	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>1</sub> X <sub>2</sub>	X <sub>1</sub> X <sub>3</sub>	X <sub>1</sub> X <sub>4</sub>	X <sub>2</sub> X <sub>3</sub>	X <sub>2</sub> X <sub>4</sub>	X <sub>3</sub> X <sub>4</sub>	Borakslı çöz.	Sulu çöz.
											Y <sub>borakslı çöz</sub>	Y <sub>sulu çöz</sub>
1	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	69,97	77.21
2	-	+	+	+	-	-	-	+	+	+	49,35	73,62
3	+	-	+	+	-	+	+	-	-	+	89,12	90
4	-	-	-	+	+	+	-	+	-	-	87,36	93.28
5	+	+	-	-	+	-	-	-	-	+	60,39	69.99
6	-	+	-	-	-	+	+	-	-	+	50,30	63.57
7	+	-	+	-	-	+	-	-	+	-	66,65	71.98
8	-	-	+	-	+	-	+	-	+	-	58,95	56.60
9	+	+	-	+	+	-	+	-	+	+	78,47	85.36
10	-	+	-	+	-	+	-	-	+	-	71,10	76.42
11	+	-	-	+	-	-	+	+	-	-	95,83	96.05
12	-	-	+	+	+	-	-	-	-	+	69,29	85
13	+	+	+	-	+	+	-	+	-	-	43,41	55.21
14	-	+	+	-	-	-	+	-	-	+	32,16	46.29
15	+	-	-	-	-	-	-	-	+	+	92,21	94.42
16	-	-	-	-	+	+	+	+	+	+	80	87.09
1*	0	0	0	0							76,55	88.50
2*	0	0	0	0							73,90	86.77
3*	0	0	0	0							71,14	87.63
4*	0	0	0	0							72,29	85.25

**Çizelge 4.12.** Uleksit cevherinin çözümlenmesinde 2. mertebeye model için genişletilmiş deney matrisi

	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>11</sub>	X <sub>22</sub>	X <sub>33</sub>	X <sub>44</sub>	X <sub>1</sub> X <sub>2</sub>	X <sub>1</sub> X <sub>3</sub>	X <sub>1</sub> X <sub>4</sub>	X <sub>2</sub> X <sub>3</sub>	X <sub>2</sub> X <sub>4</sub>	X <sub>3</sub> X <sub>4</sub>	Borakslı çöz.	Sulu çöz.
															69,97	77,21
1	+	-	+	-	0,244	0,244	0,244	0,244	-	+	-	-	+	-	49,35	73,62
1	-	-	+	-	0,244	0,244	0,244	0,244	+	-	+	-	+	-	89,12	90
1	+	+	+	-	0,244	0,244	0,244	0,244	+	+	-	+	-	-	87,36	93,28
1	-	+	+	-	0,244	0,244	0,244	0,244	-	-	+	+	-	-	60,39	69,99
1	+	-	-	-	0,244	0,244	0,244	0,244	-	-	-	+	+	+	50,30	63,57
1	-	-	-	-	0,244	0,244	0,244	0,244	+	+	+	+	+	+	66,65	71,98
1	+	+	-	-	0,244	0,244	0,244	0,244	+	-	-	-	-	+	58,95	56,60
1	-	+	-	-	0,244	0,244	0,244	0,244	-	+	+	-	-	+	78,47	85,36
1	+	-	+	+	0,244	0,244	0,244	0,244	-	+	+	-	-	+	71,10	76,42
1	-	-	+	+	0,244	0,244	0,244	0,244	+	-	-	-	-	+	95,83	96,05
1	+	+	+	+	0,244	0,244	0,244	0,244	+	+	+	+	+	+	69,29	85
1	-	+	+	+	0,244	0,244	0,244	0,244	-	-	-	+	+	+	43,41	55,21
1	+	-	-	+	0,244	0,244	0,244	0,244	-	-	+	+	-	-	32,16	46,29
1	-	-	-	+	0,244	0,244	0,244	0,244	+	+	-	+	-	-	92,21	94,42
1	+	+	-	+	0,244	0,244	0,244	0,244	+	-	+	-	+	-	80	87,09
1	-	+	-	+	0,244	0,244	0,244	0,244	-	+	-	-	+	-	69,97	77,21
1	-1,607	0	0	0	1,8264	-0,756	-0,756	-0,756	0	0	0	0	0	0	57,66	73,48
1	+1,607	0	0	0	1,8264	-0,756	-0,756	-0,756	0	0	0	0	0	0	78,22	87,55
1	0	-1,607	0	0	-0,7696	1,8264	-0,756	-0,756	0	0	0	0	0	0	86,11	98,42
1	0	+1,607	0	0	-0,7696	1,8264	-0,756	-0,756	0	0	0	0	0	0	16,30	67,47

**Çizelge 4.12.** devamı

1	0	0	-1,607	0	-0,756	-0,756	1,8264	-0,756	0	0	0	0	0	0	81,12	92.09
1	0	0	+1,607	0	-0,756	-0,756	1,8264	-0,756	0	0	0	0	0	0	67,34	87.55
1	0	0	0	-1,607	-0,756	-0,756	-0,756	1,8264	0	0	0	0	0	0	32,28	44.33
1	0	0	0	+1,607	-0,756	-0,756	-0,756	1,8264	0	0	0	0	0	0	71,69	93.98
1	0	0	0	0	-0,756	-0,756	-0,756	-0,756	0	0	0	0	0	0	76,55	88.50
1	0	0	0	0	-0,756	-0,756	-0,756	-0,756	0	0	0	0	0	0	73,90	86.77
1	0	0	0	0	-0,756	-0,756	-0,756	-0,756	0	0	0	0	0	0	71,14	87.63
1	0	0	0	0	-0,756	-0,756	-0,756	-0,756	0	0	0	0	0	0	72,29	85.25

**Çizelge 4.13.** Uleksit cevherinin sulu çözeltilerde optimizasyonuna ait iç etkileşimli model için varyans analizi

DEĞİŞKENLER	KARELER TOPLAMI	SER. DERECESESİ	KARELER ORT.	F <sub>0</sub> CEB. HESAPLAMA	KARAR (α=0,01)	KARAR (α=0,05)
X <sub>1</sub> .	212,7952	1	212,7952	110,894367	etkili	etkili
X <sub>2</sub>	1004,098	1	1004,098	523,267497	etkili	etkili
X <sub>3</sub>	759,9671	1	759,9671	396,043098	etkili	etkili
X <sub>4</sub>	1085,538	1	1085,538	565,708479	etkili	etkili
X <sub>1</sub> X <sub>2</sub>	0,425756	1	0,425756	0,221875033	etkisiz	etkisiz
X <sub>1</sub> X <sub>3</sub>	3,450306	1	3,450306	1,79806452	etkisiz	etkisiz
X <sub>1</sub> X <sub>4</sub>	19,69141	1	19,69141	10,2618219	etkisiz	etkili
X <sub>2</sub> X <sub>3</sub>	36,75391	1	36,75391	19,1536349	etkisiz	etkili
X <sub>2</sub> X <sub>4</sub>	33,95976	1	33,95976	17,6975142	etkisiz	etkili
X <sub>3</sub> X <sub>4</sub>	222,8303	1	222,8303	116,123977	etkili	etkili
LOF <sub>egim</sub>	363,4208	1	363,4208	189,390171	etkili	etkili
Model Uyuşmazlığı	51,02646	5	10,205	5,318	etkisiz	etkisiz
SAF HATA	5.7567	3	1.9189			
<b>TOPLAM</b>	3799,713	19				

$$F_{0,99; 1; 3} = 34.116$$

$$F_{0,95; 1; 3} = 10.128$$

$$F_{0,99; 5; 3} = 28,237$$

$$F_{0,95; 5; 3} = 9,0135$$

**Çizelge 4.14.** Uleksit cevherinin boraklı çözeltilerde optimizasyonuna ait iç etkileşimli model için varyans analizi

DEĞİŞKENLER	KARELER TOPLAMI	SER. DERECESİ	KARELER ORT.	F <sub>0</sub> CEB. HESAPLAMA	KARAR (α=0,01)	KARAR (α=0,05)
X <sub>1</sub> .	594,6282	1	594,6282	108,3111	etkili	etkili
X <sub>2</sub>	2121,984	1	2121,984	386,5180	etkili	etkili
X <sub>3</sub>	1168,956	1	1168,956	212,9245	etkili	etkili
X <sub>4</sub>	998,876	1	998,876	181,9446	etkili	etkili
X <sub>1</sub> X <sub>2</sub>	0,0784	1	0,0784	0,01428	etkisiz	etkisiz
X <sub>1</sub> X <sub>3</sub>	28,24923	1	28,24923	5,1455	etkisiz	etkisiz
X <sub>1</sub> X <sub>4</sub>	14,1376	1	14,1376	2,5751	etkisiz	etkisiz
X <sub>2</sub> X <sub>3</sub>	2,265025	1	2,265025	0,4125	etkisiz	etkisiz
X <sub>2</sub> X <sub>4</sub>	94,2841	1	94,2841	17,1737	etkisiz	etkili
X <sub>3</sub> X <sub>4</sub>	44,55563	1	44,55563	8,1157	etkisiz	etkisiz
LOF <sub>egim</sub>	81,93152	1	81,93152	14,9237	etkisiz	etkili
Model Uyuşmazlığı	71,49205	5	14,2984	2,6044	etkisiz	etkisiz
SAF HATA	16.4926	3	5.49			
<b>TOPLAM</b>	5237,931	19				

$$F_{0,99; 1; 3} = 34.116 \quad F_{0,95; 1; 3} = 10.128 \quad F_{0,99; 5; 3} = 28,237 \quad F_{0,95; 5; 3} = 9,0135$$

Yukarıdaki çizelgelerden faydalanılarak her iki sistem için, iç etkileşim terimlerini de ihtiva eden yeni modelin parametre değerleri Çizelge 4.15 ve 4.16'da verilmiştir.

**Çizelge 4.15.** Uleksit cevherinin sulu çözeltilerde çözündürülmesine ait iç etkileşimli 1. mertebe model parametre değerleri

Parametre Değerleri										
$b_0$	$b_1$	$b_2$	$b_3$	$b_4$	$b_{12}$	$b_{13}$	$b_{14}$	$b_{23}$	$b_{24}$	$b_{34}$
78,51	3,64	-7,92	-6,89	8,23	-0,16	0,46	-1,10	1,51	1,45	3,73

**Çizelge 4.16.** Uleksit cevherinin borakslı çözeltilerde çözündürülmesine ait iç etkileşimli 1. mertebe model parametre değerleri

Parametre Değerleri										
$b_0$	$b_1$	$b_2$	$b_3$	$b_4$	$b_{12}$	$b_{13}$	$b_{14}$	$b_{23}$	$b_{24}$	$b_{34}$
69,42	6,09	-11,51	-8,54	7,90	0,07	1,32	0,94	0,37	2,42	1,66

1. mertebe model denemelerine ait değişkenlerin tamamı kullanılarak her iki deney sistemi için bütün parametreleri içine alan, komple model ve yalnızca etkin parametreleri içine alan, etkin model elde edilmiştir.

Borakslı çözeltide çözünmeye ait komple regresyon modeli ( $Y_{Pbk,k}$ ) aşağıdaki gibidir.

$$Y_{B2O3(b)} = 69,42 + 6,09X_1 - 11,51X_2 - 8,54X_3 + 7,90X_4 + 0,07X_1X_2 + 1,32X_1X_3 + 0,94X_1X_4 + 0,37X_2X_3 + 2,42X_2X_4 + 1,66X_3X_4 \quad (4.1)$$

Etkin model ise  $Y_{B2O3(b)}$ ;

$$Y_{B2O3(b)} = 69,42 + 6,09X_1 - 11,51X_2 - 8,54X_3 + 7,90X_4 + 2,42 X_2X_4 \quad (4.2)$$

yazılabilir.

Sulu çözeltilerde çözünmeye ait komple  $Y_{B2O3(s)}$  ve etkin regresyon  $Y_{B2O3(s)}$  e modelleri sırasıyla şöyledir.

$$Y_{B2O3(s)} = 78,51 + 3,64X_1 - 7,92X_2 - 6,89X_3 + 8,23X_4 - 0,16X_1X_2 + 0,467X_1X_3 - 1,10X_1X_4 + 1,51X_2X_3 + 1,45X_2X_4 + 3,73X_3X_4 \quad (4.3)$$

$$Y_{B2O3(s) e} = 78,51 + 3,64X_1 - 7,92X_2 - 6,89X_3 + 8,23X_4 - 1,10X_1X_4 + 1,51X_2X_3 + 1,45X_2X_4 + 3,73X_3X_4 \quad (4.4)$$

yazılabilir.

Yukarıdaki, elde edilen 1. mertebe lineer modellerden görüleceği gibi tüm parametreler etkindir. Komple modelde,  $X_2$  (katı/sıvı) ve  $X_3$  (tane boyutu) artışı negatif yönde,  $X_1$  (sıcaklık) ve  $X_4$  (reaksiyon süresi) pozitif yönde etkilidir. Yani  $X_1$  ve  $X_4$ 'ün arttırılması reaksiyona olumlu yönde etki yaparken,  $X_2$  ve  $X_3$ 'ün arttırılması reaksiyona olumsuz yönde negatif etki oluşturacaktır. Ayrıca, denemelerde 1. mertebe modelde borakslı ve sulu çözeltinin bulunduğu sistem için; etkin olan tane boyutu ve reaksiyon süresi arasında; iç etkileşim meydana gelmektedir. Varyans analizi sonuçlarına göre kuadratik terimlerin etkin olması, bu terimlerin hesaplanması için bazı ek denemler yapılmasını gerektirir. Bu seriye ait tasarım matrisi ve deney sonuçları aşağıda 2. mertebe model kısmında verilmiştir.

#### **4.7. Uleksit cevherinin çözündürülmesinde ikinci mertebe model için faktöriyel deney tasarımı**

İkinci mertebe model tasarımı için ek deneyler tanımlanarak, sonuçları elde edilmiştir. Tasarımın ortagonal olması için,  $\alpha$  (yıldız noktalı deneyler) değerlerinin, yapılacak toplam deney sayısına karar verebilmek için de, F ve N terimlerinin hesaplanması gereklidir.  $\alpha$  terimi ek deneylerde uygulanacak parametre seviyelerini belirlememizde önemli bir etkindir. Deney sayısı 16 olan bu seride, yapılacak ek deney sayısı 8 olmalıdır. Bu deney serisinde yıldız noktaları kullanılarak tespit edilen faktör düzeyleri aşağıda verilmiştir. Kullanılan cihazların kontrol edilebilme hassasiyetlerine göre, bazı değişken değerleri yuvarlatılmıştır.

$$\alpha = \left(\frac{QF}{4}\right)^{1/4} \quad (4.5)$$

$$Q = \left[N^{1/2} - F^{1/2}\right]^2 \quad (4.6)$$

Burada; n, değişken sayısı; F, birinci mertebeli faktöriyel deney sayısı; m<sub>o</sub>, merkez noktali deney sayısıdır. Toplam ek deney sayısı aşağıdaki formülle hesaplanır.

$$N = F + 2n + m_o \quad (4.7)$$

$$F=16 \quad N=28 \quad \alpha=1,607$$

**Çizelge 4.17.** Uleksit cevherinin optimizasyonuna ait 2. mertebeli model için ek denemelerde faktör düzeyleri.

DEğİŞKENLER	ALT SINIR (-)	ÜST SINIR (+)	MERKEZ NOKTASI (0)
X <sub>1</sub> : Sıcaklık (°C)	63	87	75
X <sub>2</sub> : Katı/Sıvı Oranı (g/mL)	0.087	0.288	3/16
X <sub>3</sub> : Tane Boyutu (mesh)	-20	-40	-30
X <sub>4</sub> : Süre (dk.)	12	108	60

**Çizelge 4.18.** Uleksit cevherinin optimizasyonuna ait 2. mertebeli deney tasarımı ve sonuçları

Deney Sırası	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	Boraksli çöz.	Sulu çöz.
					Y <sub>boraksli çöz.</sub>	Y <sub>sulu çöz.</sub>
1	-1,607	0	0	0	57,66	73.48
2	+1,607	0	0	0	78,22	87.55
3	0	-1,607	0	0	86,11	98.42
4	0	+1,607	0	0	16,30	67.47
5	0	0	-1,607	0	81,12	92.09
6	0	0	+1,607	0	67,34	87.55
7	0	0	0	-1,607	32,28	44.33
8	0	0	0	+1,607	71,69	93.98

İkinci mertebeli terimlerin değerlendirilmesi için, ek deneyleri de içine alan genişletilmiş deney matrisi Çizelge 4.12’de oluşturulmuştur. Matris içinde yer alan iç etkileşimler ile



her bir parametrenin ikinci dereceden faktör seviyeleri hesaplanmıştır. Buna göre matriste yer alan (c) değeri aşağıdaki formül kullanılarak 0,7696 olarak bulunmuştur.

$$c = \bar{X}^2 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N X_i^2 = \frac{(F + 2\alpha^2)}{N}$$

Çizelge 'de tasarlanan 2. mertebe model sonucunda (diğer parametrelerin orta değerleri alınarak) yalnızca reaksiyon sıcaklığının %60,7 oranında artırılması ile (yıldız noktalı deneyler) çözünme hızının artışı gözlenmiştir. En yavaş çözünme hızı ise borakslı ve sulu çözeltiler için sırasıyla 32,28 ve 44,33 olarak bulunmuştur.

Faktöriyel tasarımda  $\alpha$  değerlerinin tespit edilmesi, diğer bilim dallarında olduğu gibi kimya mühendisliğinde de oldukça önem arz etmektedir. %99 güven düzeyinde analizler yapıldığı zaman, bu düzeyde çok sık eleme yapıldığı için parametrelerin deney üzerindeki etkinlik değerleri son derece azalacaktır. Araştırmalarda çok sık kullanılan aralık %95'tir.

**Çizelge 4.19.** Uleksit cevherinin sulu çözeltilerde optimizasyonuna ait 2.mertebe model için varyans analizi tablosu

DEĞİŞKENLER	KARELER TOPLAMI	SER. DERECESESİ	KARELER ORT.	F <sub>0</sub> CEB. HESAPLAMA	KARAR (α=0,05)
X <sub>1</sub>	310	1	310	161,550	Etkili
X <sub>2</sub>	1470	1	1470	766,063	Etkili
X <sub>3</sub>	650	1	650	338,735	Etkili
X <sub>4</sub>	2120	1	2120	1104,799	Etkili
X <sub>1</sub> <sup>2</sup>	100	1	100	52,113	Etkili
X <sub>2</sub> <sup>2</sup>	40	1	40	20,845	Etkili
X <sub>3</sub> <sup>2</sup>	10	1	10	5,211	Etkisiz
X <sub>4</sub> <sup>2</sup>	680	1	680	354,369	Etkili
X <sub>1</sub> X <sub>2</sub>	0	1	0	0	Etkili
X <sub>1</sub> X <sub>3</sub>	0	1	0	0	Etkisiz
X <sub>1</sub> X <sub>4</sub>	20	1	20	10,422	Etkili
X <sub>2</sub> X <sub>3</sub>	40	1	40	20,845	Etkili
X <sub>2</sub> X <sub>4</sub>	30	1	30	15,633	Etkili
X <sub>3</sub> X <sub>4</sub>	220	1	220	114,649	Etkili
Model Uyuşmazlığı	392,24	10	39,224	20,440	Etkili
SAF HATA	5,7567	3	1,9189		
<b>TOPLAM</b>	6088	27			

$$F_{0,95; 1; 3}=10,128$$

$$F_{0,95; 10; 3}= 8,7855$$

**Çizelge 4.20.** Uleksit cevherinin borakslı çözeltilerde optimizasyonuna ait 2.mertebe model için varyans analizi tablosu

DEĞİŞKENLER	KARELER TOPLAMI	SER. DERECESİ	KARELER ORT.	F <sub>0</sub> CEB. HESAPLAMA	KARAR (α=0,05)
X <sub>1</sub>	810	1	810	147,540	Etkili
X <sub>2</sub>	3650	1	3650	664,845	Etkili
X <sub>3</sub>	1190	1	1190	216,757	Etkili
X <sub>4</sub>	1760	1	1760	320,582	Etkili
X <sub>1</sub> <sup>2</sup>	0	1	0	0	Etkisiz
X <sub>2</sub> <sup>2</sup>	220	1	220	40,072	Etkili
X <sub>3</sub> <sup>2</sup>	90	1	90	16,393	Etkili
X <sub>4</sub> <sup>2</sup>	80	1	80	14,571	Etkili
X <sub>1</sub> X <sub>2</sub>	0	1	0	0	Etkisiz
X <sub>1</sub> X <sub>3</sub>	0	1	0	0	Etkisiz
X <sub>1</sub> X <sub>4</sub>	0	1	0	0	Etkisiz
X <sub>2</sub> X <sub>3</sub>	0	1	0	0	Etkisiz
X <sub>2</sub> X <sub>4</sub>	90	1	90	16,393	Etkili
X <sub>3</sub> X <sub>4</sub>	0	1	0	0	Etkisiz
Model Uyuşmazlığı	635,007	10	63,50	11,566	Etkili
SAF HATA	16,4926	3	5,49		
TOPLAM	8541,5	27			

$$F_{0,95; 1; 3} = 10,128$$

$$F_{0,95; 10; 3} = 8,7855$$

**Çizelge 4.21.** Uleksit cevherinin sulu çözeltilere ait 2. mertebe model parametre değerleri

Parametre	b <sub>0</sub>	b <sub>1</sub>	b <sub>2</sub>	b <sub>3</sub>	b <sub>4</sub>	b <sub>11</sub>
P. değerleri	79,1636	3,8251	-8,3385	-5,5545	9,9965	-2,7304
Parametre	b <sub>22</sub>	b <sub>33</sub>	b <sub>44</sub>	b <sub>12</sub>	b <sub>13</sub>	b <sub>14</sub>
P. değerleri	-1,7897	0,8720	-7,1284	-0,1631	0,4644	-1,1094
Parametre	b <sub>23</sub>	b <sub>24</sub>	b <sub>34</sub>			
P. değerleri	1,5156	1,4569	3,7319			

**Çizelge 4.22.** Uleksit cevherinin boraklı çözeltilere ait 2. mertebe model parametre değerleri

Parametre	b <sub>0</sub>	b <sub>1</sub>	b <sub>2</sub>	b <sub>3</sub>	b <sub>4</sub>	b <sub>11</sub>
P. değerleri	72,240	6,1695	-13,1262	-7,5076	9,1141	0,1551
Parametre	b <sub>22</sub>	b <sub>33</sub>	b <sub>44</sub>	b <sub>12</sub>	b <sub>13</sub>	b <sub>14</sub>
P. değerleri	-4,0803	2,5903	-2,3865	0,07	1,3288	0,94
Parametre	b <sub>23</sub>	b <sub>24</sub>	b <sub>34</sub>			
P. değerleri	0,3762	2,4275	1,6688			

Çizelge 4.21 ve 4.22’de verilen ve Matlab bilgisayar programı kullanılarak hesaplanan (b) değerleri kullanılarak elde edilen her iki deney sistemi için komple 2. mertebe model aşağıda verilmiştir.

Boraklı çözeltiler için:

$$\begin{aligned}
 Y_{B2O3(b)} = & 72,240 + 6,1695X_1 - 13,1262X_2 - 7,5076X_3 + 9,1141X_4 + 0,1551X_1^2 - 4,0803X_2^2 \\
 & + 2,5903X_3^2 - 2,3865X_4^2 + 0,07X_1X_2 + 1,3288X_1X_3 + 0,94X_1X_4 - \\
 & 0,3762X_2X_3 + 2,4275X_2X_4 + 1,6688X_3X_4
 \end{aligned} \quad (4.8)$$

%95 güven düzeyinde etkin parametreler kullanılarak oluşturulan etkin model aşağıda verilmiştir.

$$Y_{B2O3(b)} = 72,240 + 6,1695X_1 - 13,1262X_2 - 7,5076X_3 + 9,1141X_4 - 4,0803X_2^2 + 2,5903X_3^2 - 2,3865X_4^2 + 2,4275X_2X_4 \quad (4.9)$$

Sulu çözeltiler için:

$$Y_{B2O3(s)} = 79,1636 + 3,8251X_1 - 8,3385 - 5,5545X_3 + 9,9965X_4 - 2,7304X_1^2 - 1,7897X_2^2 + 0,8720X_3^2 - 7,1284X_4^2 - 0,1631X_1X_2 + 0,4644X_1X_3 - 1,1094X_1X_4 - 1,5156X_2X_3 + 1,4569X_2X_4 + 3,7319X_3X_4 \quad (4.10)$$

%95 güven düzeyinde etkin parametreler kullanılarak oluşturulan etkin model aşağıda verilmiştir.

$$Y_{B2O3(s)} = 79,1636 + 3,8251X_1 - 8,3385 - 5,5545X_3 + 9,9965X_4 - 2,7304X_1^2 - 1,7897X_2^2 - 7,1284X_4^2 - 0,1631X_1X_2 - 1,1094X_1X_4 - 1,5156X_2X_3 + 1,4569X_2X_4 + 3,7319X_3X_4 \quad (4.11)$$

Deney sonucunda bulunan değerler, komple model ile hesaplanan değerlerle karşılaştırılmış, aradaki fark normalize kalıntı değerleri şeklinde Çizelge 4.23 ve 4.24'de verilmiştir.

**Çizelge 4.23.** Uleksit cevherinin sulu çözeltilerde optimizasyonuna ait deney ve modelden elde edilen sonuçlar ve kalıntı değerleri

Deney Sonuçları	Komple model	Normalize kalıntı
77.2100	81.7917	-3.3075
73.6200	76.3602	-1.9781
90.0000	92.5236	-1.8218
93.2800	93.7686	-0.3527
69.9900	69.1814	0.5837
63.5700	59.3124	3.0735
71.9800	70.1994	1.2854
56.6000	60.3303	-2.6929
85.3600	82.4057	2.1327
76.4200	76.9742	-0.4000
96.0500	99.2001	-2.2741
85.0000	87.0921	-1.5103
55.2100	53.6399	1.1334
46.2900	43.7709	1.8185
94.4200	91.8034	1.8889
87.0900	81.9343	3.7219
73.4800	74.7161	-0.8924
87.5500	87.0115	0.3888
98.4200	96.6952	1.2452
67.4700	69.8924	-1.7488
92.0900	96.8436	-3.4316
87.5500	78.9895	6.1798
44.3300	53.4377	-6.5748
93.9800	85.5699	6.0712
88.5000	87.9165	0.4212
86.7700	87.9165	-0.8277
87.6300	87.9165	-0.2068

**Çizelge 4.24.** Uleksit cevherinin boraklı çözeltilerde optimizasyonuna ait deney ve modelden elde edilen sonuçlar ve kalıntı değerleri.

Deney Sonuçları	Komple model	Normalize kalıntı
69.9700	64.3286	2.4061
49.3500	51.9896	-1.1258
89.1200	85.7260	1.4475
87.3600	88.4023	-0.4445
60.3900	56.2607	1.7611
50.3000	43.9217	2.7203
66.6500	72.3528	-2.4322
58.9500	60.0139	-0.4537
78.4700	79.3439	-0.3727
71.1000	67.0049	1.7466
95.8300	100.7413	-2.0946
69.2900	73.3870	-1.7474
43.4100	41.2454	0.9232
32.1600	28.9064	1.3876
92.2100	87.3681	2.0650
80.0000	75.0291	2.1201
57.6600	61.2124	-1.5151
78.2200	81.0433	-1.2041
86.1100	81.6846	1.8874
27.8900	39.4924	-4.9484
81.1200	89.8846	-3.7381
67.3400	65.7524	0.6771
40.6900	50.3156	-4.1053
82.0600	79.6114	1.0443
76.5500	71.1279	2.3125
73.9000	71.1279	1.1823
71.1400	71.1279	0.0052

## 5. TARTIŞMA ve SONUÇ

### 5.1. Çözünme Reaksiyonları

Uleksitin çözündürülmesine ait deneylerde kullanılan parametreler, sırasıyla, CO<sub>2</sub> gaz akış hızı, tane boyutu, reaksiyon sıcaklığı, karıştırma hızı ve katı/sıvı oranıdır.

Çözücü reaktif olarak kullanılan CO<sub>2</sub> gazı suda çözünür. CO<sub>2</sub> gazının reaksiyon şartlarında sudaki çözünürlüğü Çizelge 5.1'de görülmektedir.

**Çizelge 5.1.** Reaksiyon Şartlarında CO<sub>2</sub>'in Sudaki Çözünürlüğü

Reaksiyon Sıcaklığı (K)	313	323	333	343	353	358
CO <sub>2</sub> 'in Çözünürlüğü (g CO <sub>2</sub> /100 cm <sup>3</sup> su)	0,0930	0,0761	0,0576	0,0553	0,0538	0,0529

Uleksit cevherinin çözündürülmesi sırasında aşağıdaki reaksiyonlar meydana gelmektedir.

Boraks'a ait reaksiyonlar:

$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \text{ (k)} + 2\text{H}_2\text{O} \text{ (s)}$	$\rightarrow$	$2\text{Na}^+_{\text{(çöz.)}} + 2\text{OH}^-_{\text{(çöz.)}} + 4\text{H}_3\text{BO}_3$ (çöz.)	(5.1)
$7\text{CO}_2 \text{ (g)}$	$\rightleftharpoons$	$7\text{CO}_2 \text{ (çöz.)}$	(5.2)
$7\text{CO}_2 \text{ (çöz.)} + 7\text{H}_2\text{O} \text{ (s)}$	$\rightleftharpoons$	$7\text{H}_2\text{CO}_3 \text{ (çöz.)}$	(5.3)
$7\text{H}_2\text{CO}_3 \text{ (çöz.)} + 7\text{H}_2\text{O} \text{ (s)}$	$\rightleftharpoons$	$7\text{H}_3\text{O}^+_{\text{(çöz.)}} + 7\text{HCO}_3^-_{\text{(çöz.)}}$	(5.4)
$7\text{HCO}_3^-_{\text{(çöz.)}} + 7\text{H}_2\text{O} \text{ (s)}$	$\rightleftharpoons$	$7\text{H}_3\text{O}^+_{\text{(çöz.)}} + 7\text{CO}_3^{2-}_{\text{(çöz.)}}$	(5.5)
$2\text{H}_3\text{O}^+_{\text{(çöz.)}} + 2\text{OH}^-_{\text{(çöz.)}}$	$\rightarrow$	$4\text{H}_2\text{O} \text{ (s)}$	(5.6)



Uleksit'e ait reaksiyonlar:

$2(\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O})_{(k)}$ + $4\text{H}_2\text{O}_{(s)}$	$\rightleftharpoons$	$4\text{Na}^+_{(\text{öz.})} + 4\text{Ca}^{+2}_{(\text{öz.})} +$ $12\text{OH}^-_{(\text{öz.})} + 20\text{H}_3\text{BO}_3_{(\text{öz.})}$	(5.7)
$12\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{öz.})} + 12\text{OH}^-_{(\text{öz.})}$	$\rightarrow$	$24\text{H}_2\text{O}_{(s)}$	(5.8)
$4\text{CO}_3^{-2}_{(\text{öz.})} + 4\text{Ca}^{+2}_{(\text{öz.})}$	$\rightarrow$	$4\text{CaCO}_3_{(k)}$	(5.9)

Toplam Reaksiyon:

$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}_{(k)}$	+	$\rightarrow$	$6\text{Na}^+_{(\text{öz.})} + 3\text{CO}_3^{-2}_{(\text{öz.})} +$	(5.10)
$2(\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O})_{(k)}$	+		$24 \text{H}_3\text{BO}_3_{(\text{öz.})} + 4\text{CaCO}_3_{(k)} +$	
$7\text{CO}_2_{(g)}$			$2\text{H}_2\text{O}_{(s)}$	

## 5.2. Kinetik Modelleme

Katı ile sıvı arasındaki reaksiyon hızları, heterojen ve homojen reaksiyon modellerine göre açıklanabilir. Herhangi bir kalsinasyon işlemine tabi tutulmayıp orijinal haliyle kullanıldığı için, taneciklerin yeterli gözeneklere sahip olmadığı ve kompakt kütleler halinde oldukları dikkate alınarak sadece heterojen reaksiyon modelleri kullanılarak hız kontrol basamağı bulunmaya çalışılmıştır. En yüksek dirence sahip olan basamağın hızı, genel hıza eşit olup, hızı kontrol edici basamaktır. Katı sıvı sistemleri için kullanılan model analitik ve nümerik metotlardır.

Reaksiyona girmemiş çekirdek modeli için kullanılan integre hız eşitlikleri, Çizelge 5.2'de gösterilmiştir. Elde edilen deneysel veriler bu eşitliklerde kullanılarak, hızı kontrol eden basamak tayin edilmiştir.

**Çizelge 5.2.** Reaksiyona girmemiş çekirdek modeline göre integre hız ifadeleri

Hız kontrol adımı	Hız eşitliği		
Yüzeydeki kimyasal reaksiyon kontrollü	$t/t^* = [1 - (1 - X_B)^{1/3}]$	$t^* = \rho_B R / bk_s C_{Ag}$	(5.11)
Akışkan filminden difüzyon kontrollü	$t/t^* = X_B$	$t^* = \rho_B R / 3bk_g C_{Ag}$	(5.12)
Kül (veya ürün) filminden difüzyon kontrollü	$t/t^* = [1 - 3(1 - X_B)^{2/3} + 2(1 - X_B)]$	$t^* = \rho_B R^2 / 6bD_e C_{Ag}$	(5.13)

\*Cevherin ortalama tane çapı  $R = 0,0707386$  cm,

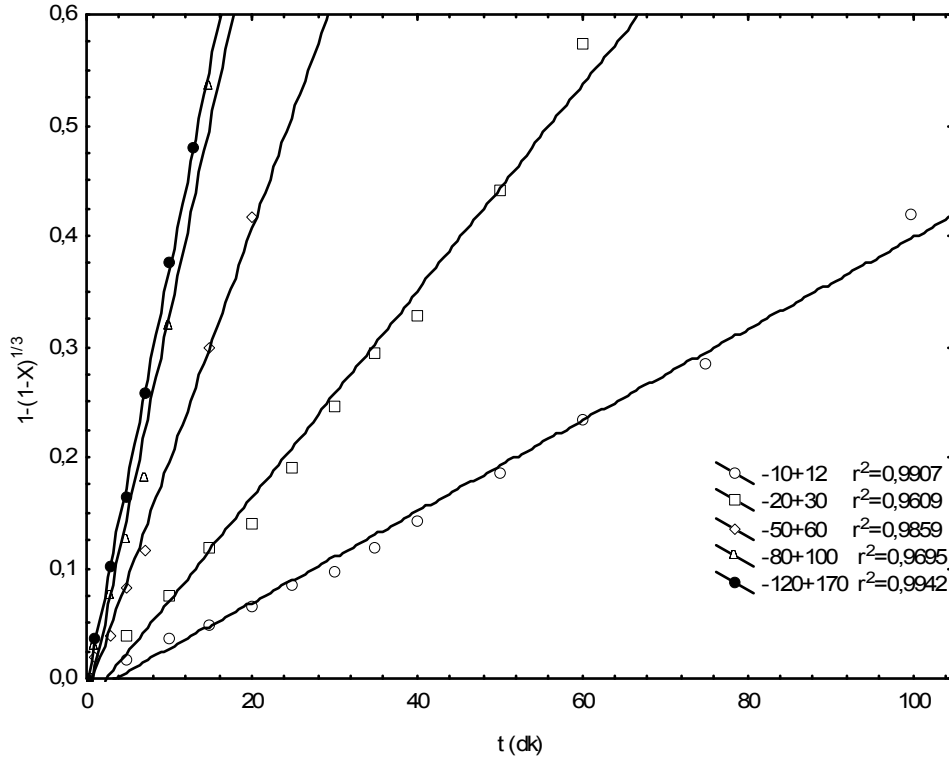
\*Cevherin ortalama molekül ağırlığı = 812 g/mol,

\*Cevherin ortalama yoğunluğu  $\rho_B = 2,3019 \cdot 10^{-3}$  mol/cm<sup>3</sup>,

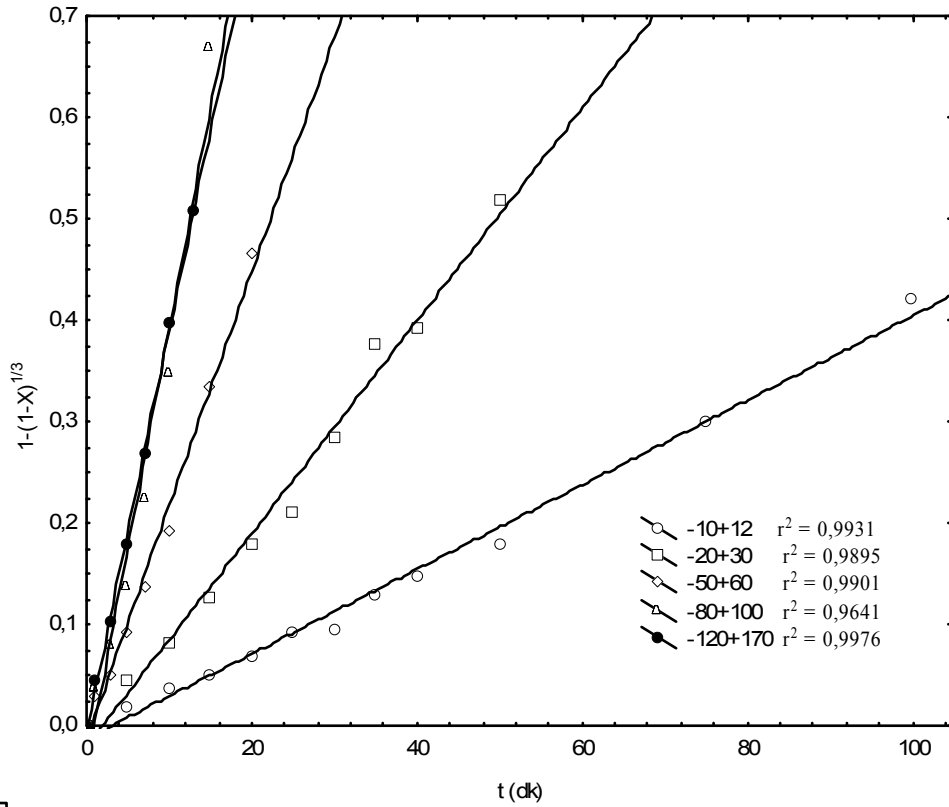
### 5.3. Parametrelerin Değerlendirilmesi

#### 5.3.1. Tane boyutuna bağlılık

Uleksit cevherinin yüksek sıcaklıklarda CO<sub>2</sub> ile doyurulmuş sulu ve boraklı çözeltilerdeki çözünme hızı üzerine tane boyutunun etkisi, her iki durumda da; -10+12, -20+30, -50+60, -80+100 ve -120+170 meş tane boyutları kullanılarak incelenmiştir. Tüm fraksiyonlarla yapılan denemelerden elde edilen sonuçlar için,  $1 - (1 - X)^{1/3}$  ile  $t$  arasında grafik çizilmiştir. Şekil 5.1 ve Şekil 5.2'den görüldüğü gibi her iki sistemde de tane boyutunun azalması ile çözünme hızı da artmaktadır. Tane boyutunun küçülmesi ile birim ağırlık başına düşen tanecik sayısı ve dolayısıyla yüzey alanı artmaktadır. Böylece akışkan reaktan ile katı tanecik arasında temas yüzeyi artacağından çözünme hızının artması da beklenen bir sonuçtur. Tüm tane boyutu parametrelerinde aynı süre baz alındığında boraklı çözeltiler ile yapılan deneylerden elde edilen dönüşüm değerleri, sadece sulu çözeltiler kullanılarak elde edilen dönüşüm değerlerine göre, daha yüksek çıkmıştır.



Şekil 5.1. Çalışılan farklı tane boyutları için sulu çözeltilerde  $1-(1-X)^{(1/3)}$ 'ün t ile değişimi



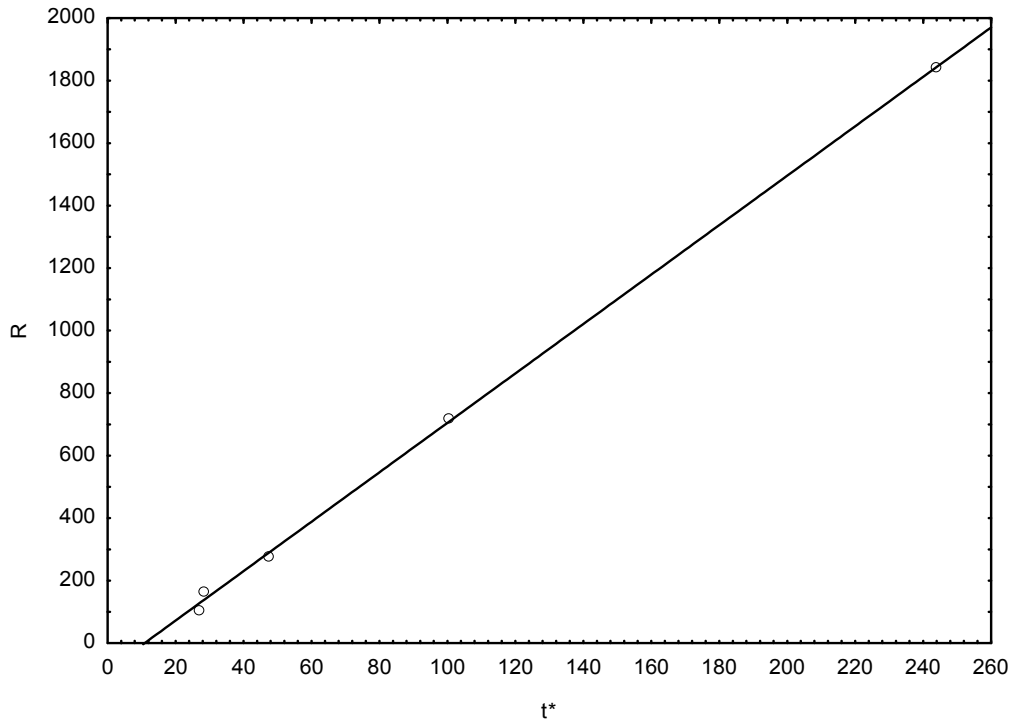
Şekil 5.2. Çalışılan farklı tane boyutları için borakslı çözeltilerde  $1-(1-X)^{(1/3)}$ 'ün t ile değişimi

Deneyleerde kullanılan tane boyutlarında, her bir doğrunun eğiminden borakslı ve sulu çözeltiler için bulunan  $t^*$  değerleri Çizelge 5.3'de verilmiştir.

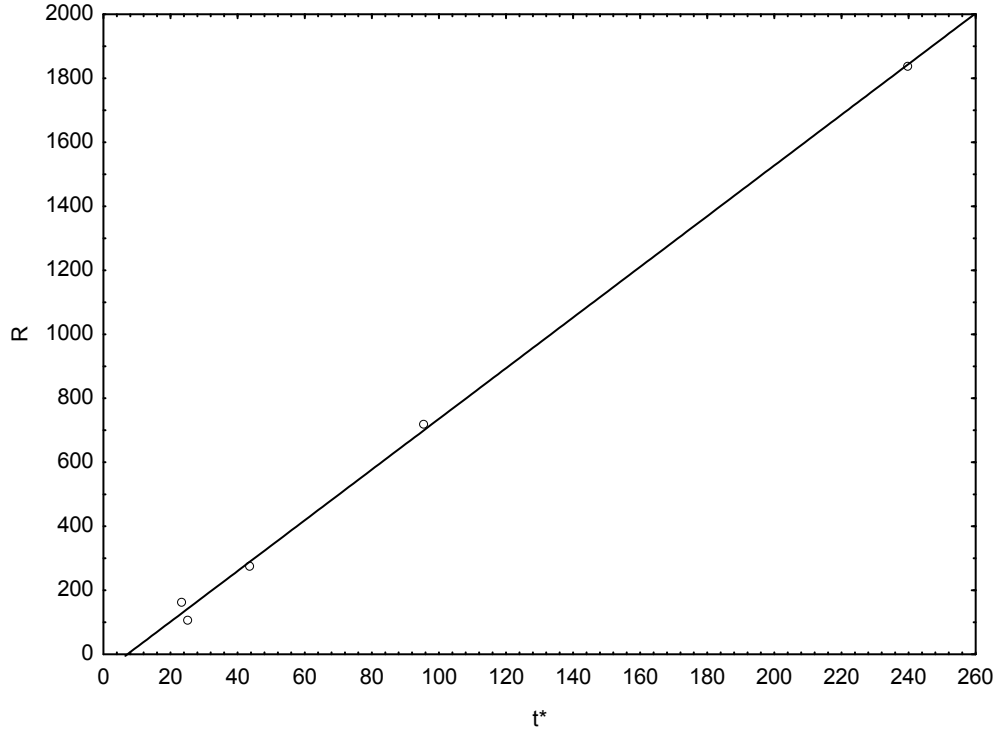
**Çizelge 5.3.** Değişik tane boyutları için elde edilen  $t^*$  değerleri

Tane boyutu (meş)	$t^*$ (dk) (Sulu çözeltiler)	$t^*$ (dk) (Borakslı çözeltiler)
-10+12	243,90	240,01
-20+30	107,53	91,35
-50+60	47,61	43,40
-80+100	28,33	25,32
-120+170	26,74	23,17

Sulu ve borakslı çözeltiler için  $t^*$ 'nun R ile olan değişimi sırasıyla Şekil 5.3 ve Şekil 5.4'de verilmiştir.



**Şekil 5.3.** Sulu çözeltilerde  $t^*$ 'nun R ile değişimi

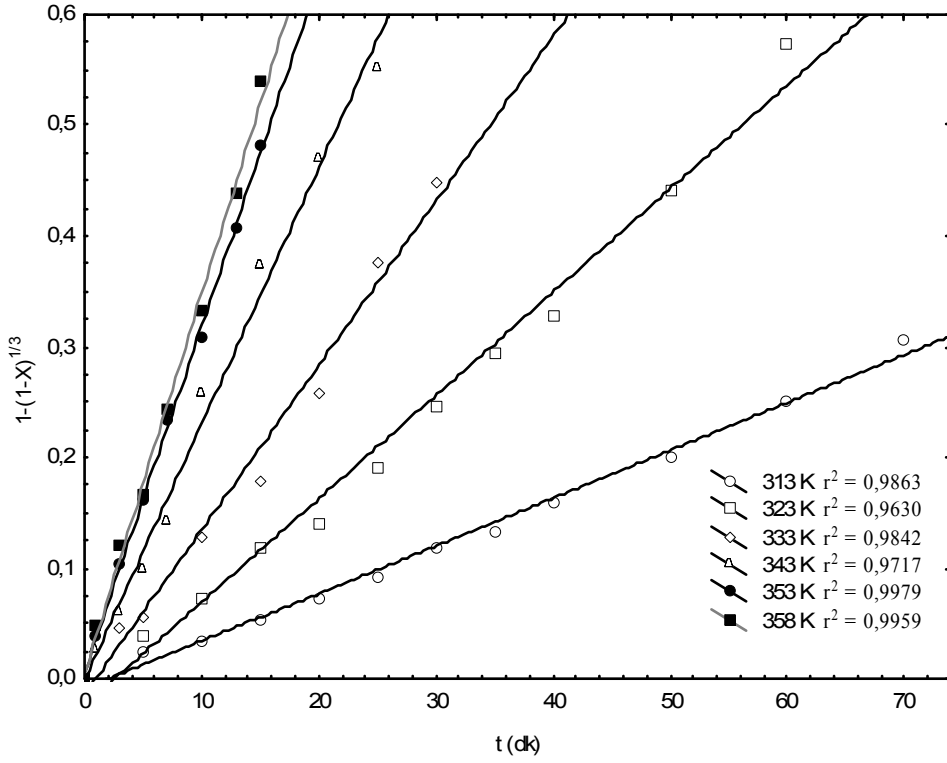


**Şekil 5.4.** Borakslı çözeltilerde  $t^*$ 'nın R ile değişimi

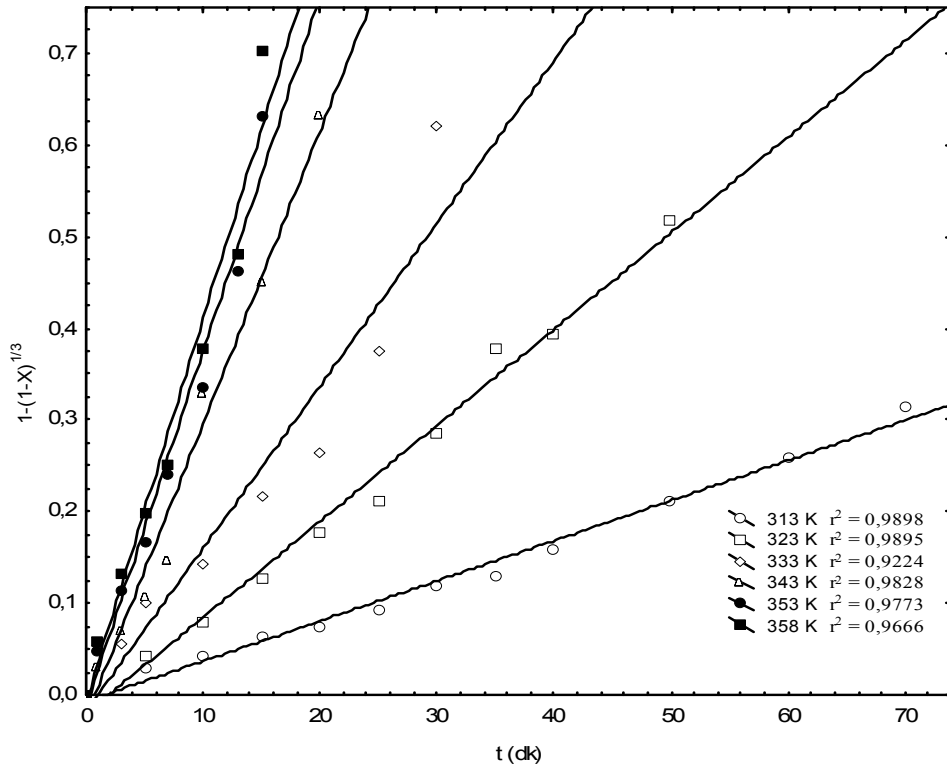
Reaksiyona girmemiş çekirdek modeline kullanıldığında, integrale hız ifadeleri içerisinde yer alan ve Çizelge 5.2'de verilen hız eşitliklerine göre, yüzeydeki kimyasal kontrollü reaksiyonlar için  $t^*$  ile R değerinin lineer değişmesi gerekmektedir. Bu nedenle, R'ye karşı her iki durum için elde edilen  $t^*$  değeri grafik edildiğinde eğrilerin lineer olması reaksiyonun yüzeydeki kimyasal reaksiyon kontrollü olduğunun başka bir delilidir.

### 5.3.2. Reaksiyon sıcaklığına bağlılık

Uleksit cevherinin yüksek sıcaklıklarda  $\text{CO}_2$  ile doyurulmuş sulu ve borakslı çözeltilerdeki çözünme hızı üzerine reaksiyon sıcaklığının etkisi, her iki çözelti durumu için; 40, 50, 60, 70, 80 ve  $85^\circ\text{C}$ 'ler de incelenmiştir. Sulu ve borakslı çözeltilerdeki denemelerde elde edilen sonuçlar için  $1-(1-X)^{1/3}$  ile t arasında grafikler çizilmiş ve sırasıyla, Şekil 5.5 ve Şekil 5.6'da verilmiştir.



Şekil 5.5. Çalşılan farklı sıcaklıklar için sulu çözeltilerde  $1-(1-X)^{1/3}$ 'ün t ile değişimi



Şekil 5.6. Çalşılan farklı sıcaklıklar için borakslı çözeltilerde  $1-(1-X)^{1/3}$ 'ün t ile değişimi

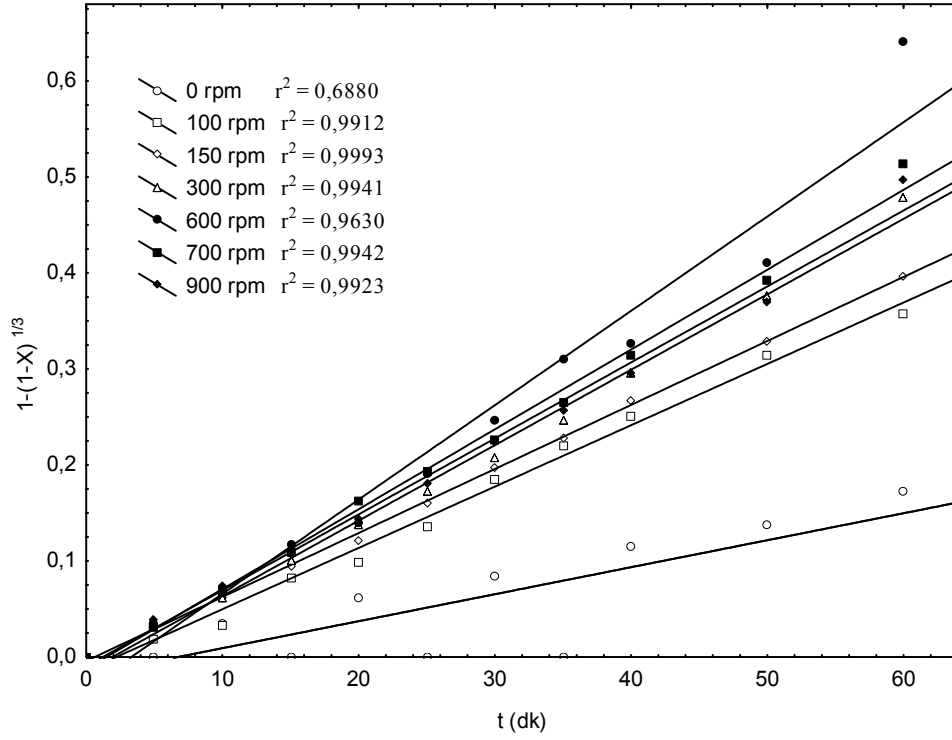
Şekil 5.5 ve Şekil 5.6'dan görülebileceği gibi her iki sistemde de sıcaklığın artması ile moleküllerin kinetik enerjileri artmış ve birim zaman içerisindeki çarpışma sayıları artmıştır. Buna bağlı olarak reaksiyon hızı artmıştır. Tüm sıcaklıklarda aynı süre baz alındığında borakslı çözeltiler içerisinde elde edilen dönüşüm değerleri sulu çözeltilerde elde edilen dönüşüm değerlerinden yüksek çıkmıştır. Özellikle, 60°C'ye kadar olan bölümde bu artış daha fazla iken, 60°C'den daha yüksek sıcaklıklarda bu fark oldukça azalmıştır. Deneylerimizde kullandığımız sıcaklıklarda her bir doğrunun eğiminden sulu ve borakslı çözeltiler için bulunan  $t^*$  değerleri Çizelge 5.4'de verilmiştir.

**Çizelge 5.4.** Değişik sıcaklık değerleri için elde edilen  $t^*$  değerleri

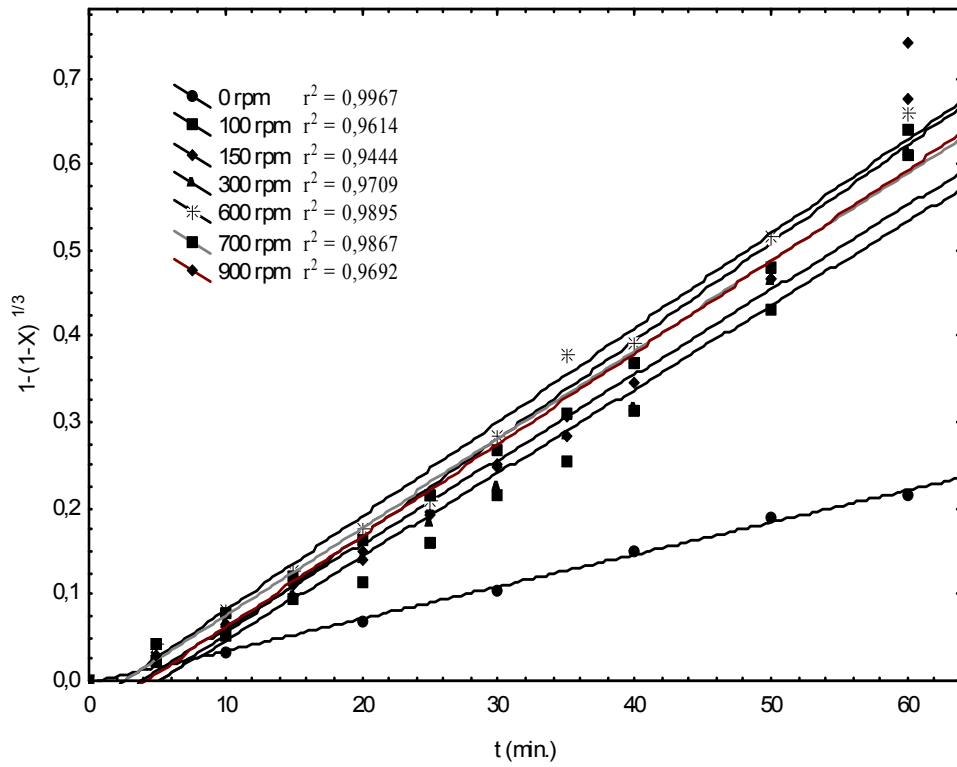
Sıcaklık (°C)	$t^*$ (dk) (sulu çözeltilerde)	$t^*$ (dk) (borakslı çözeltilerde)
40	232.56	228.30
50	107.53	91.35
60	67.11	56.28
70	43.29	31.22
80	31.95	25.86
85	29.15	23.97

### 5.3.3. Karıştırma hızına bağımlılık

Uleksit cevherinin yüksek sıcaklıklarda CO<sub>2</sub> ile doyurulmuş sulu ve borakslı çözeltilerdeki çözünme hızı üzerine karıştırma hızının etkisi; her iki çözelti durumu için; 0, 100, 150, 300, 500, 700 ve 900 devir/dk değerlerinde incelenmiştir. Sulu ve borakslı çözeltilerdeki denemelerde elde edilen sonuçlar için,  $1-(1-X)^{1/3}$  ile  $t$  arasında grafikler çizilmiş ve sırasıyla, Şekil 5.7 ve Şekil 5.8'de verilmiştir. Şekil 5.7 ve 5.8'den görüldüğü gibi, her iki sistemde de karıştırma hızının artması ile çözünme değeri de bir miktar artmaktadır. Tüm karıştırma hızı değerlerinde aynı süre temel alındığında borakslı çözeltilerde elde edilen dönüşüm değerleri sulu çözeltiler için elde edilen dönüşüm değerlerine göre yine yüksek çıkmıştır. Karıştırma hızının belli bir değerine kadar, karıştırma hızının artmasıyla çözünme hızı artmakta ve bu değerden sonra artmamakta ve hatta birazda azalmaktadır. Çözünme hızının azalması vortekstendir. Çünkü oluşan vorteks arttıkça taneciklerin hareket ettiği hacim azalmaktadır.



Şekil 5.7. Çalışılan farklı karıştırma hızları için sulu çözeltilerde  $1-(1-X)^{(1/3)}$ 'ün t ile değişimi



Şekil 5.8. Çalışılan farklı karıştırma hızları için boraxlı çözeltilerde  $1-(1-X)^{(1/3)}$ 'ün t ile değişimi



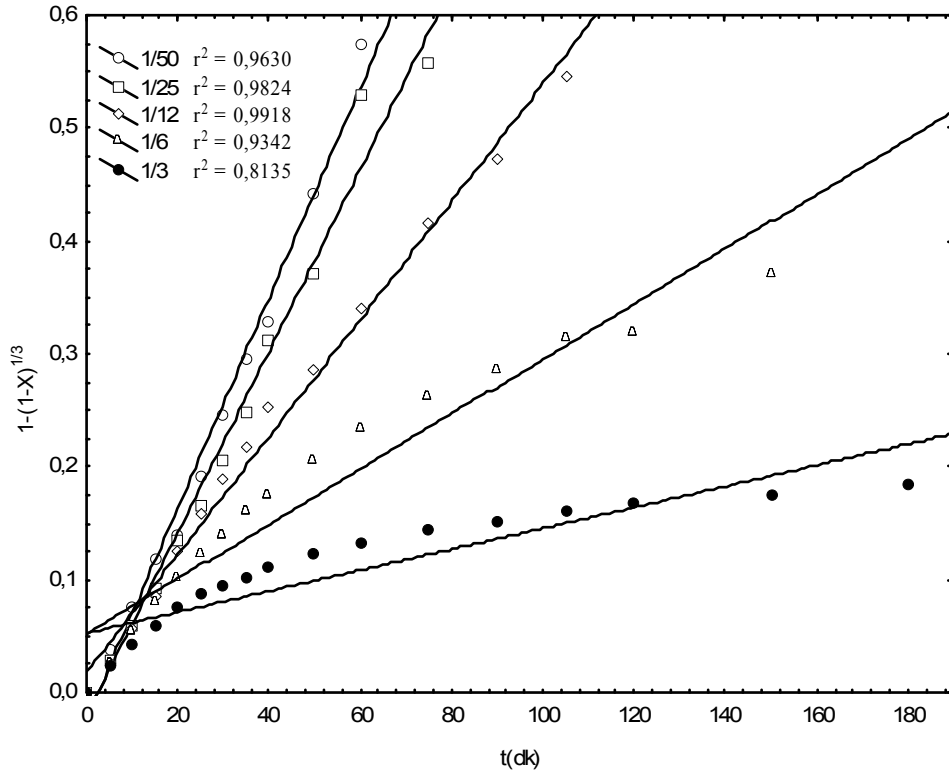
Deneyleerde kullanılan karıştırma hızlarında her bir doğrunun eğiminden sulu ve borakslı çözeltiler için bulunan  $t^*$  değerleri, Çizelge 5.5’de verilmiştir.

**Çizelge 5.5.** Değişik karıştırma hızları için elde edilen  $t^*$  değerleri

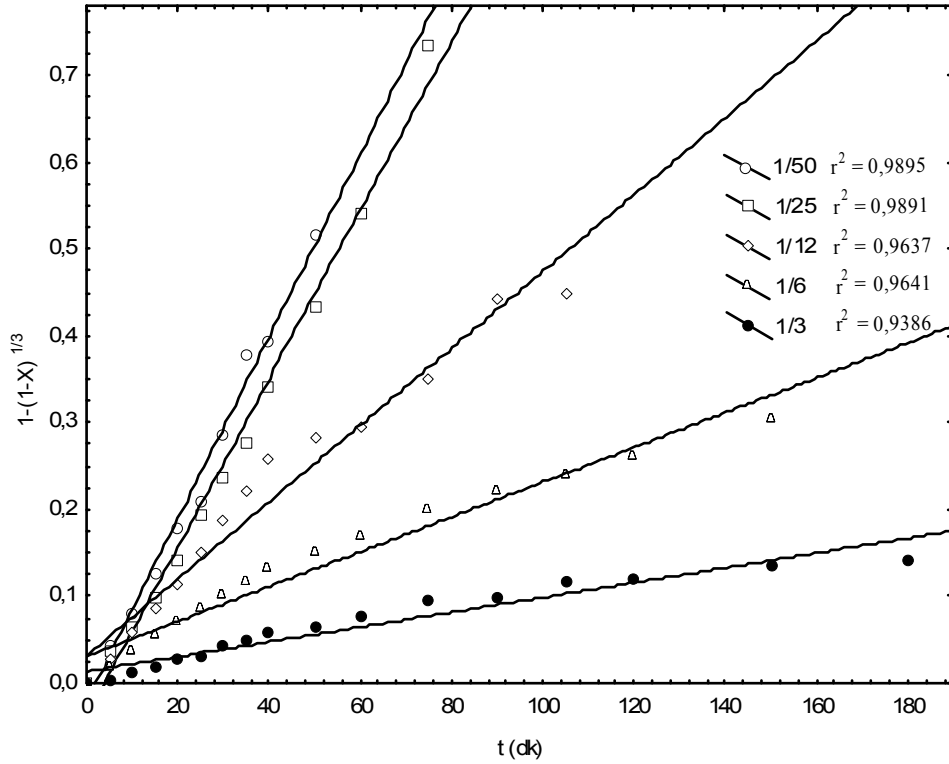
<b>Karıştırma Hızı (rpm)</b>	<b><math>t^*(dk)</math> (Sulu çözeltilerde)</b>	<b><math>t^*(dk)</math> (Borakslı çözeltilerde)</b>
0	359,49	267,68
100	157,30	102,82
150	139,55	88,11
300	127,78	101,68
600	107,28	91,35
700	120,80	97,101
900	125,27	94,06

#### **5.3.4. Katı/Sıvı oranına bağımlılık**

Uleksit cevherinin yüksek sıcaklıklarda  $CO_2$  ile doyurulmuş sulu ve borakslı çözeltilerindeki çözünme hızı üzerine katı/sıvı oranının etkisi, her iki çözelti durumunda da; 1/50, 1/25, 1/12, 1/6 ve 1/3’lük oranlarda incelenmiştir. Sulu ve borakslı çözeltilerdeki denemelerde elde edilen sonuçlar için,  $1-(1-X)^{1/3}$  ile  $t$  arasında grafikler çizilmiş ve bu grafikler sırasıyla, Şekil 5.9 ve Şekil 5.10’da verilmiştir. Şekil 5.9 ve Şekil 5.10’dan görüldüğü gibi, her iki çözelti durumunda da, katı/sıvı oranının artması ile çözünme hızı azalmaktadır. Tüm katı/sıvı parametrelerinde, aynı süre baz alındığında, boraks çözeltilerinde elde edilen dönüşüm değerlerinin sulu çözelti içerisinde elde edilen dönüşüm değerlerine göre yüksek çıktığı görülmüştür. Ancak, belirli bir dönüşüm değerine kadar yükselme olmuş sonra dönüşüm azalmaya başlamıştır.



Şekil 5.9. Çalışılan farklı katı/sıvı oranları için sulu çözeltilerde  $1-(1-X)^{1/3}$ 'ün  $t$  ile değişimi



Şekil 5.10. Çalışılan farklı katı/sıvı oranı için borakslı çözeltilerde  $1-(1-X)^{1/3}$ 'ün  $t$  ile değişimi

Şekil 5.9 ve Şekil 5.10 da görülen her bir doğrunun eğiminden sulu ve borakslı çözeltiler için bulunan  $t^*$  değerleri Çizelge 5.6’da verilmiştir.

**Çizelge 5.6.** Değişik katı/sıvı oranları için elde edilen  $t^*$  değerleri

<b>Katı/sıvı (g/mL)</b>	<b><math>t^*</math>(dk) (Sulu çözeltilerde)</b>	<b><math>t^*</math> (dk) (Borakslı çözeltilerde)</b>
1/50	107.28	91.35
1/25	124.1	103.19
1/12	191.86	226.28
1/6	410.42	499.45
1/3	1075.71	1172.94

#### 5.4. Kinetik Değerlendirme

Denemeler için elde edilen sonuçlar, daha önce de belirtildiği gibi, heterojen ve homojen reaksiyon modellerine uygulanmış ve yüzeyden kimyasal reaksiyon kontrollü reaksiyon modeline uyduğu belirlenmiştir.

Regresyon analizleri, deneysel verilerin en iyi eşitlik 5.11’le uyduğunu göstermiştir ki bu çözünmenin kimyasal reaksiyonla kontrollü olduğu anlamına gelir. Reaksiyon sırasında  $\text{CaCO}_3$  çöker. Bu yüzden, reaksiyonun kül veya ürün filminden difüzyonla kontrollü ya da hem kül filminden hem de yüzeyden reaksiyonla kontrollü olabileceği düşünülebilir. Regresyon katsayıları kül filminden difüzyonla kontrollü ve yüzeydeki kimyasal reaksiyonla kontrollü olduğu durumda, sırasıyla, 0,9669 ve 0,9993 olarak bulunmuştur. En yüksek lineerlik iki model arasında yüzeyden kimyasal reaksiyonla kontrollü olduğu durum için bulunmuştur.  $1-(1-X)^{1/3}$  ifadesinin zamana karşı değişimi sıcaklık, karıştırma hızı, katı/sıvı oranı ve tane boyutu için grafikleri çizilmiştir. Aktivasyon enerjileri yapılan hesaplamalardan sulu çözeltiler ve borakslı çözeltiler için, sırasıyla, 42,53 kJ/mol ve 40,47 kJ/mol olarak bulunmuştur. Bu değerde çözünmenin yüzeyden kimyasal reaksiyonla kontrollü olduğunun bir işaretidir. Literatürde, yüzeydeki kimyasal reaksiyonla kontrollü olması durumunda aktivasyon enerjisinin 40 kJ/mol’den fazla olması gerektiği vurgulanmaktadır (Jackson 1986). Benzer sonuçlar

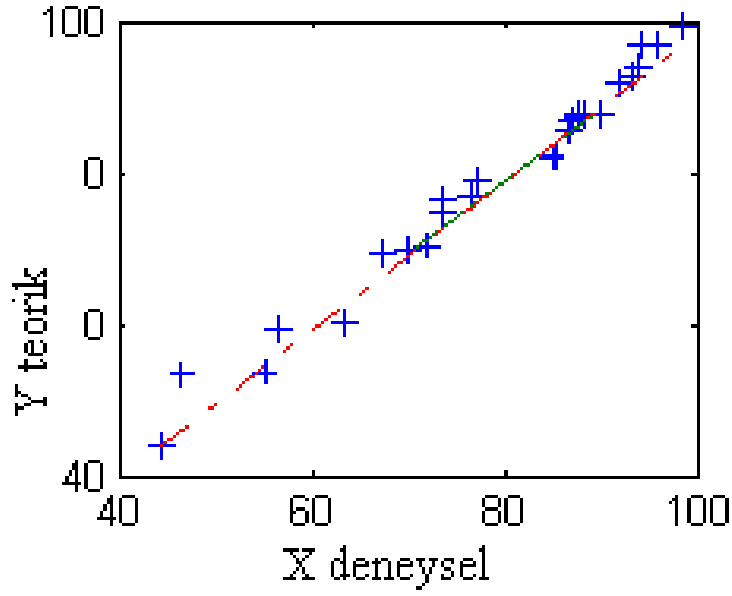
literatürde yer almaktadır. (Alkan 2004). Uleksitin borakslı çözeltilerde ve sadece sulu çözeltilerde çözünme hızı üzerine göz önünde bulundurulmuş tüm parametrelerin etkilerinin incelenmesinde, Statistica 6.0 programı çerçevesinde lineer olmayan modeli %95 güven aralığı içerisinde, maksimum 500 adet iterasyon yapılarak ve mukayese değeri  $1 \times 10^{-6}$  alınarak, en küçük kareler metodu kullanıldı. Yaklaşık 60-70 iterasyon sonunda çözüme ulaşıldı. Her iki deney sistemi için, yüzeydeki kimyasal reaksiyonla kontrol basamağına yönelik elde edilen parametre bağımlılığı değerleri ve aktivasyon enerjileri aşağıdaki gibi bulundu.

$$1-(1-X)^{1/3} = 3,682 \times 10^5 \cdot D^{-0.8} \cdot (S/L)^{-0.5} \cdot W^{0.2} \cdot e^{(-40476,5 / 8,314T)} \cdot t \quad (\text{sulu çözeltilerde}) \quad (5.14)$$

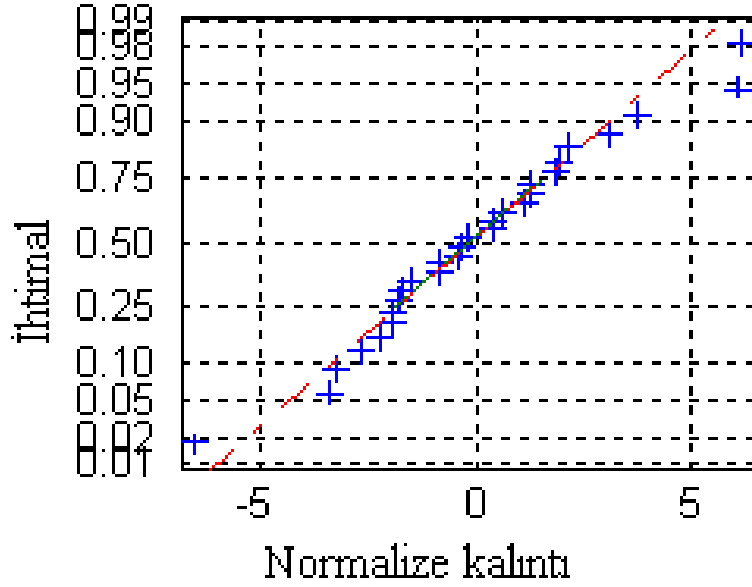
$$1-(1-X)^{1/3} = 9,725 \times 10^5 \cdot D^{-0.8} \cdot (S/L)^{-0.6} \cdot W^{0.1} \cdot e^{(-42525,5 / 8,314T)} \cdot t \quad (\text{borakslı çözeltilerde}) \quad (5.15)$$

### 5.5. Optimizasyon İçin Değerlendirme

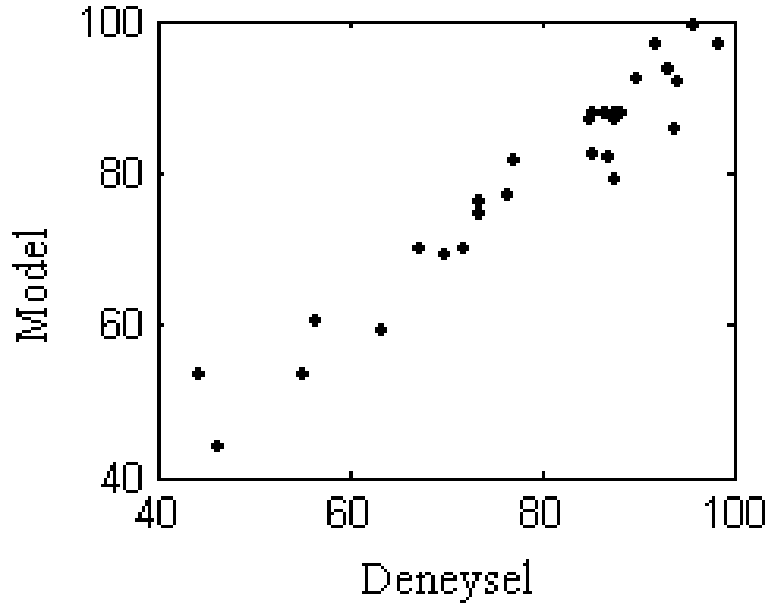
Komple 2. mertebe model için sulu ve borakslı çözeltilere ait, Matlab bilgisayar programı kullanılarak çizilen bazı istatistiksel test grafikleri sulu ve borakslı çözeltiler için sırasıyla Şekil 5.(11-14) ve Şekil 5 (15-18)'de verilmiştir.



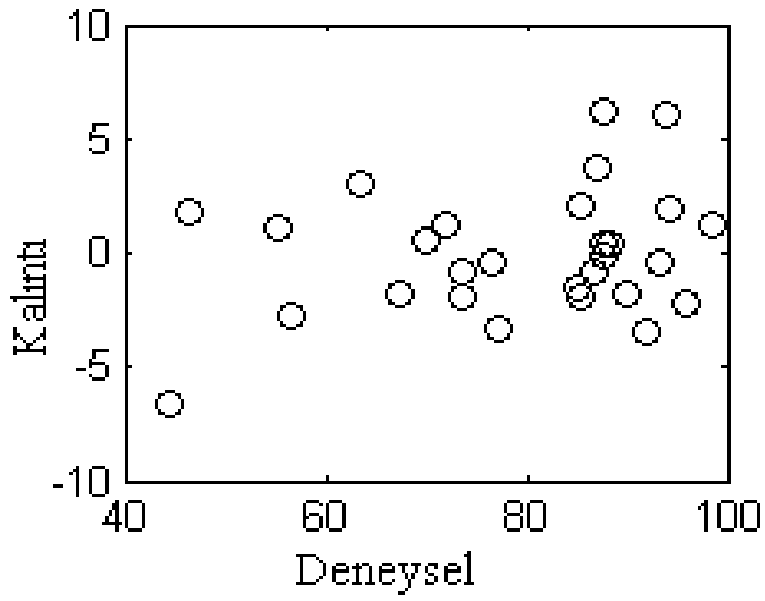
**Şekil 5.11.** Sulu çözeltilere ait deney sonuçları ile komple modelden elde edilen sonuçların karşılaştırılması



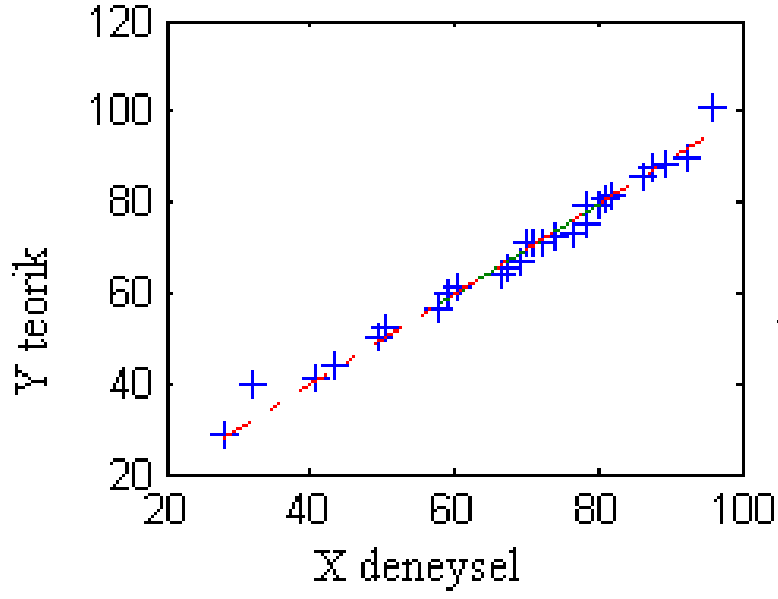
**Şekil 5.12.** Sulu çözeltilere ait deney sonuçları ile normalize kalıntı değerlerinin uygunluk eğrisi



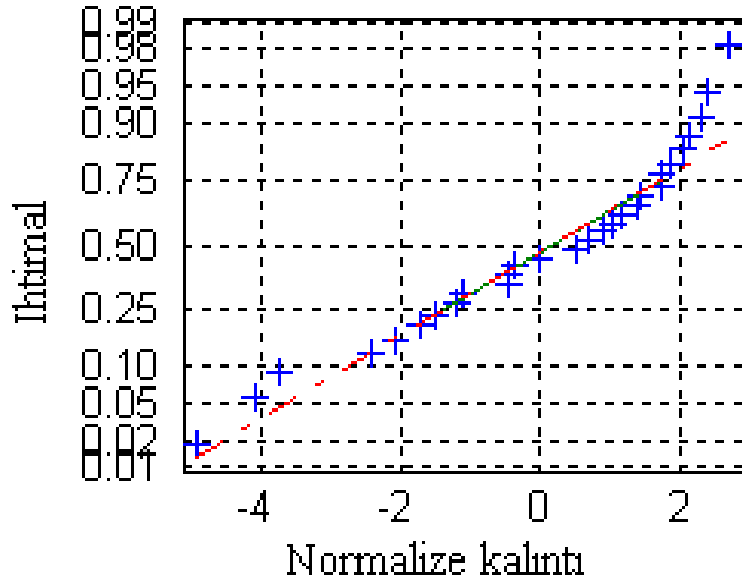
Şekil 5.13. Sulu çözeltilere ait model ile deneysel sonuçlar arasındaki uyum eğrisi



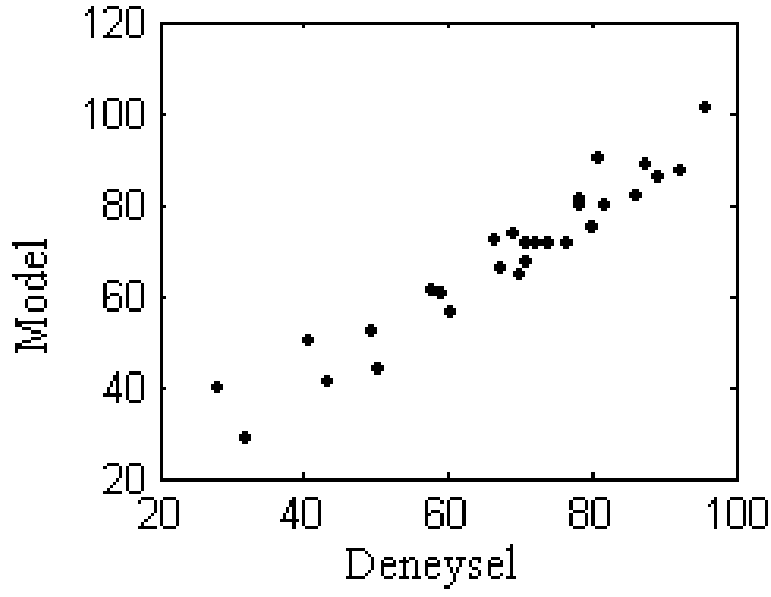
Şekil 5.14. Sulu çözeltilere ait kalıntı değerleri ve deneysel değerler arasındaki dağılım



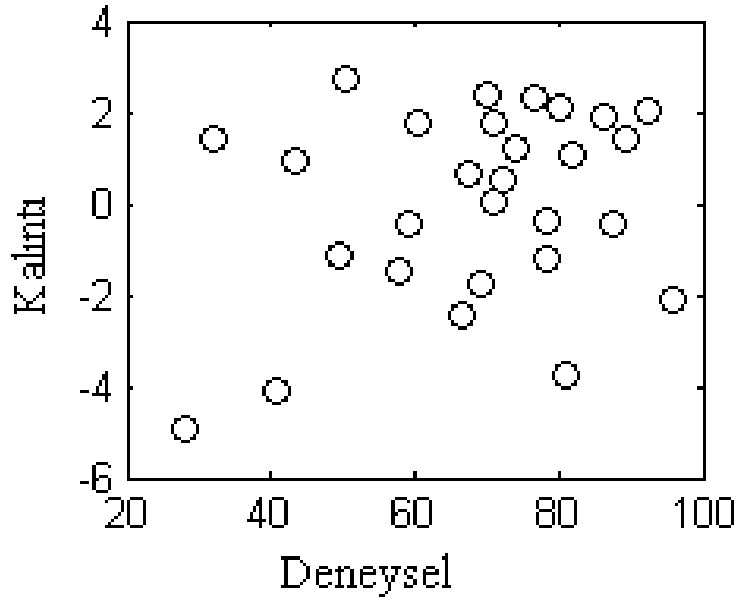
**Şekil 5.15.** Borakslı çözeltilere ait deney sonuçları ile komple modelden elde edilen sonuçların karşılaştırılması



**Şekil 5.16.** Borakslı çözeltilere ait deney sonuçları ile normalize kalıntı değerlerinin uygunluk eğrisi



Şekil 5.17. Boraklı çözeltilere ait model ile deneysel sonuçlar arasındaki uyum eğrisi



Şekil 5.18. Boraklı çözeltilere ait kalıntı değerleri ve deneysel değerler arasındaki dağılım

Elde edilen sonuçların belirlenen regresyon modeli ile uyuşup uyuşmadığını test etmek amacıyla bir takım grafikler oluşturulur. Çizilen grafiklerde sonuçlar diyagonale yakın bulunuyorsa deneysel verilerin model ile uyuştğu söylenebilir. Şayet diyagonal



üzerinde büyük sapmalar varsa bu deneylerin tekrar edilmesi gerekir. Bu amaçla çizilen Şekil 5.11 ve Şekil 5.15 incelendiğinde deneyden elde edilen sonuçların regresyon modeli ile uyum içinde olduğu gözlenir.

Şekil 5.12 ve Şekil 5.16 normalize kalıntı değerlerinin, normal dağılımlı deneysel hatalardan kaynaklanıp kaynaklanmadığı test edilmektedir. Bu grafiklerde, deney noktalarının bir doğru üzerine düşmesi beklenir. Böylece; deneysel verilerde sadece rastlantısal hataların olabileceği, fakat sistematik hataların ve model uyumsuzluğunun olmadığı söylenilebilir.

Geliştirilen modelin deney sonuçlarını iyi tahmin edip etmediği, Şekil 5.13 ve Şekil 5.17'de çizilen grafiklerde, deneysel verilerle model tahminlerinin diyagonal üzerinde sıralanmasıyla belirlenir.

Yine aynı şekilde sistemde meydana gelebilecek herhangi bir değişimin veya model uyumsuzluğunun olup olmadığına karar verebilmek için kalıntı değerlerinin deney sonuçları ile normalize karşılaştırılmasını gösteren bir grafik (Şekil 5.14 ve Şekil 5.18) çizilir. Eğer sistem verimli çalışıyorsa ve hata oranı az ise grafik üzerindeki sınırlar dar olacaktır.

Uleksitin, karbondioksitle doyurulmuş borakslı ve sulu çözeltilerde, çözündürülmesine ait faktöriyel tasarım sonuçlarını gösteren grafiklerden ve %95 güven düzeyinde hazırlanan Anova tablosundan, uygulanan modelin deneyler ile uyumlu olduğu söylenebilir.

**Sonuç:**

Bandırma Boraks Tesislerinden temin edilen uleksit mineralinin karbondioksitle doyurulmuş sulu ve borakslı çözeltiler içerisindeki çözünürlük kinetiği, çalışmanın birinci aşamasında incelenmiş olup, uleksitin çözünürlüğünün sıcaklığın artması ile birlikte arttığı, tane boyutunun ve katı/sıvı oranının artması ile azaldığı tespit edilmiştir. Her iki aşamada da çözünme hızı karıştırma hızından bağımsız çıkmıştır. Aktivasyon enerjileri sulu ve borakslı çözeltiler için sırası ile 40,47ve 42,52 kJ/mol olarak bulunmuştur. Her iki aşama içinde çözünmenin yüzeydeki kimyasal reaksiyonla kontrollü olduğu bulunmuştur. Sonuç itibariyle, uleksit mineralinin karbondioksitle doyurulmuş sulu ve borakslı çözeltiler içerisindeki çözünürlüğüne ait elde edilen hız ifadeleri seçilen parametrelere bağlı olarak aşağıdaki gibi hesaplanmıştır:

$$1-(1-X)^{1/3} = 3,682 \times 10^5 \cdot D^{-0.8} \cdot (S/L)^{-0.5} \cdot W^{0.2} \cdot e^{(-40476,5/8,314T)} \cdot t \quad (\text{sulu çözeltilerde}) \quad (5.16)$$

$$1-(1-X)^{1/3} = 9,725 \times 10^5 \cdot D^{-0.8} \cdot (S/L)^{-0.6} \cdot W^{0.1} \cdot e^{(-42525,5/8,314T)} \cdot t \quad (\text{borakslı çözeltilerde}) \quad (5.17)$$

Uleksitin karbondioksitle doyurulmuş sulu ve borakslı çözeltiler içerisindeki optimizasyonunun incelenmesi, çalışmanın ikinci aşaması olup, deneysel veriler faktöriyel deney tasarımına göre analiz edilmiştir. Daha önce yapmış olduğumuz kinetik çalışmalara da dayanarak parametreler olarak reaksiyon sıcaklığı ( $X_1$ ), katı/sıvı oranı ( $X_2$ ), tane boyutu ( $X_3$ ) ve zaman ( $X_4$ ) seçilmiştir. Sıcaklık ve reaksiyon süresinin üst sınır değerleri ile katı/sıvı oranının ve tane boyutunun alt sınır değerlerinin alınmasıyla, en yüksek verim elde edilmiştir. En yüksek liçing verimi ise, hem sulu hem de borakslı çözeltiler içerisinde 11. Deneyde, sırasıyla, %96,03 ve %95,83 olarak bulunmuştur. Regresyon modelleri aşağıdaki şekilde elde edilmiştir.

$$\begin{aligned} Y_{B_2O_3} = & 79,1636 + 3,8251 \cdot X_1 - 8,3385 - 5,5545 \cdot X_3 + 9,9965 \cdot X_4 - 2,7304 \cdot X_1^2 - \\ & 1,7897 \cdot X_2^2 - 7,1284 \cdot X_4^2 - 0,1631 \cdot X_1 \cdot X_2 - 1,1094 \cdot X_1 \cdot X_4 - \\ & 1,5156 \cdot X_2 \cdot X_3 + 1,4569 \cdot X_2 \cdot X_4 + 3,7319 \cdot X_3 \cdot X_4 \quad (\text{sulu çözeltilerde}) \quad (5.18) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} Y_{B_2O_3} = & 72,240 + 6,1695 X_1 - 13,1262 X_2 - 7,5076 X_3 + 9,1141 X_4 - 4,0803 X_2^2 + 2,5903 X_3^2 - \\ & 2,3865 X_4^2 + 2,4275 X_2 X_4 \quad (\text{borakslı çözeltilerde}) \quad (5.19) \end{aligned}$$

**KAYNAKLAR**

- Acarkan, N., 2002. Bor ürün çeşitleri ve kullanım alanları, 1. Uluslararası Bor Sempozyumu Kitabı.
- Alkan, M., Çifçi C., Ayaz, F. and Doğan, F., 2000. Dissolution kinetics of ulexite in aqueous EDTA solutions. Canadian Metallurgical Quarterly, 39, 433-440.
- Alkan, M., Doğan. and M., Namlı, 2004. H. Dissolution kinetics and mechanism of ulexite in oxalic acid solutions. Ind. Eng. Chem. Res. 43, 7, 1591.
- Alkan, M. and Kocakerim, M.M., 1987. Dissolution kinetics of ulexite in water saturated by sulphur dioxide. J. Chem. Tech. Biotechnol, 40, 215-222.
- Altun, F., 2009. Bor kimyasalları kullanım alanlarında değişimler, gelişen alanlar, IV Uluslararası Bor Sempozyumu Kitabı, 381-386.
- Yartasi, A., Özmetin, C., Kocakerim, M.M, and. Demirhan, M.H., 1987. Kinetics and mechanism of leaching colemanite in boric acid solution. Chim. Acta Turc., 26, 7.
- Balce, A. O., Etkin eleme deneylerinde aktif etkenlerin belirlenmesi ve bilgisayar destekli deney tasarımı. Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Ceyhun, I., Kocakerim, M.M., Saraç, H. and Çolak, S., 1999. Dissolution kinetics of colemanite in chlorine saturated water. Theoretical Foundations Of Chemical Engineering, 33(3), 281-285.
- Çalban, T., 2002. Oksitli bakır cevherleri kullanarak elde edilen liç çözeltilerinden bakır tozu üretimi. Doktora tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Çalban, T., Çolak, S. and Yeşilyurt, M., 2006. Statistical modeling of Chevreul's salt recovery from leach solutions containing copper. Chemical Engineering and Processing, 45, 168-174.
- Çalban, T., Çolak, S. and Yeşilyurt, M., 2005. Optimization of leaching of copper from oxidized copper ore in  $\text{NH}_3\text{-(NH}_4\text{)}_2\text{SO}_4$  medium. Chemical Engineering Communications. Volume 192, pp: 1515-1524 (2).
- Çalık, A., 2002. Türkiye'nin bor madenleri ve özellikleri. S.D.Ü. Teknik Eğitim Fakültesi, Makine Eğitim Bölümü, Mühendis ve Makine, 508.
- Demirkıran, N. 2008. A study on dissolution of ulexite in ammonium acetate solutions. Chemical Engineering Journal, 141, 180-186.
- DPT, 2001. Sekizinci Beş yıllık kalkınma planı. Madencilik özel ihtisas komisyonu raporu, Endüstriyel ham maddeler alt komisyonu, Kimya sanayi hammaddeleri cilt II (bor tuzları-trona-kaya tuzu-sodyum sülfat- stronsiyum), DPT: 2608; ÖİK:619, Ankara.
- Draper, N. R. and Harry, S., 1998. Applied regression analysis. A wiley- interscience publication, 706, New York.
- Ekinci, Z., Şayan, E., Beşe, A. V. and Ata, O. N., 2007. Optimization and modeling of boric acid extraction from colemanite in water saturated with carbon dioxide and sulphur dioxide gases. Int. J. Miner. Process. 82, 187-194.

- Ekmekyapar, A., Demirkıran, N. and Künkül, A., 2008. Dissolution kinetics of ulexite in acetic acid solutions. *Chemical Engineering Research and Design*, 86, 1011-1016.
- Guervenou, J., Giamarchi, P., Coulouarn, J., Guerda, M., Lez, C.L. and Oboyet, T., 2002. Experimental design methodology and data analysis technique applied to optimise an organic synthesis. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, vol63, Issue 1, Pages 81-89.
- Gülensoy, H. and Savcı, H., 1976. Bazı kalsiyum ve mineral perparatlarının EDTA çözeltisindeki çözünürlükleri. *Maden Tetkik ve Arama Enstitüsü Dergisi*, 86, 75-92.
- Güyağuler, T., 2001. Türkiye bor potansiyeli. *Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu*, İzmir.
- Habashi, F., 1999. Kinetics of Metallurgical Processes. *Métallurgie Extractive Québec*.  
<http://www.boren.gov.tr/element.htm>  
<http://www.boren.gov.tr/tarihce.htm>  
<http://www.etimaden.gov.tr>  
<http://www.kimyamuhendisi.com>  
<http://www.mta.gov.tr>  
<http://www.etimaden.gov.tr>
- Imamutdinova, V.M., 1967. Rates of dissolution native borates in  $H_3PO_4$  solutions. *Zhurnal Prikladnoi Khimii*, 40(11), 2596-98.
- Habashi, F., 1999. Kinetics of Metallurgical Processes. *Metallurgie, Extractive Quebec*.
- İpek, H., Ankara, H. and Özdağ, H., 1999. The application of statistical process control. *Min. Eng.*, 12(7), 827-835.
- Jackson, E., 1986. *Hydrometallurgical extraction and reclamation*. Ellis Harwood Ltd. 400 Chichester.
- Kalafatoğlu, E. and Örs, S.N., 2003. Yüzyılda bor teknolojileri ve uygulamaları. *BAÜ Fen Bil. Enst. Dergisi*, Gebze, Kocaeli.
- Kocakerim, M. M., Çolak, S., Davies, Tom. and Alkan, M., 1993. Dissolution kinetics of ulexite in  $CO_2$ -saturated water. *Canadian metallurgical Quartely*. 32, 393-396.
- Küçük, O., Kocakerim, M. M. and Çopur, M., 2005. Optimization of dissolution of ulexite in  $(NH_4)_2SO_4$  solutions. *Canadian Metallurgical Quarterly*, v 44, 53-58.
- Künkül, A., Demirkıran, N. and Baysar, A., 2003. Dissolution kinetics of ulexite in ammonium sulfate solutions. *Ind. Eng.Chem. Res*, 42, 982-986.
- Künkül, A.; Yapıcı, S., Kocakerim, M.M. and M.M.,Copur, M., 1997. Dissolution kinetics of ulexite in ammonia solution saturated with  $CO_2$ , *Hydrometallurgy*, 44, 135-145.
- Lee, I. H., Yu-Chunng Kuan, Y.C. and Jia- Ming Chern, J.M., 2006. Factorial experimental design for recovering heavy metals from sludge with ion-exchange resin. *Journal of Hazardous Metarials*, volume 138, Issue 3, pages 549-559.
- Alkan, M., and Doğan, M., 2004. Dissolution kinetics of colemanite in oxalic acid solutions. *Chemical Engineering and Processing*, 43, 867.
- Massacci, P., Recinella, M. and Piga, L., 1998. Factorial experiments for selective leaching of zinc sulphide in ferric sulphate media. *Min.Proc.*, 53, 213-224.
- Massumi, A., Najafi, N.M. and Barzegari, H., 2002. Speciation of Cr(VI) –Cr (III) in environmental waters by fluorimetric method using central composite full and fractional factorial design. *Microchemical journal*, 72, 93-10.

- Montgomery D. C., 1976. Design and Analysis of Experiments, Jhon Wiley and Sons, 538, USA.
- Oruç, F., Sabah, E. ve Erkan, Z.E., 2004. Türkiye'de bor atıklarını sektörel bazda değerlendirme stratejileri. II.Uluslararası Bor Sempozyumu, Eskişehir.
- Özdemir, H. İ., 1981. Genel Anorganik ve Teknik Kimya. Matbaa Tek. Basımevi, 1046s, İstanbul.
- Özgör, F. N., 1985. İstatistiksel (faktöriyel) deney tasarım metodlarının kimyasal araştırmalarda kullanılması ve uygulaması üzerine çalışmalar. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, 106, İstanbul.
- Özkan, G. and Ürkmez, G., 2002. İki seviyeli deneysel tasarım matrisi kullanarak kaynama-çekme için regresyon eşitliğinin türetilmesi. J. Fac. Eng. Arch., Gazi Üniversitesi, Vol. 17, No:4, 15-22.
- Schmidt, S. and Launsby R., 1991. Understanding Industrial Designed Experiments. Colorado Springs, Air Academy Press, Colorado, 1-20.
- Şener, S., Özbayoğlu, G. and Demirci, Ş., 1997. Changes in the structure of ulexite on heating. Thermochemica Acta, 362 , 107-112.
- Şayan, E. and Bayramoğlu, M., 2004. Statistical modeling and optimization of ultrasound-assisted sulfuric acid leaching of TiO<sub>2</sub> from red mud. Hydrometallurgy, 71, 397-401.
- Shedian, M.S., Nagaraj, D. R., Fornasiero, d. and Ralston, J., 2002. The use of a factorial experimental design to study collector properties of N-allyl-O-alkyl thionocarbamate collector in the flotation of a copper ore. Minerals Engineering Volume 15, Issue 5, Pages 333-340.
- Spiryagina, A.I., 1955, Determination of the solubility of borates in water. Inst. Galurgii, 27, 77-83; Chem, Abs, 49,6692d.
- Strezhneva, I.I. and Thackev, K.V., 1982. Kinetics of the reaction of cleratin borates with a %10 solution of sodium carbonate, Tr. Ural.s.sk.n.l, In-ta, (51), 17-21; Chem. Abs, 97 (4), 29179d
- Tekin, G., Onganer, Y. and Alkan, M., 1998. Dissolution kinetics of ulexite in ammonium chloride solution. Canadian Metallurgical Quarterly, 37, 91-97.
- Tunç, M., Erşahan, H., Yapıcı, S. and Çolak, S., 1997. Dehydration kinetics of ulexite fom thermogravimetric data, Journal of Thermal Analysis, 48, 403-411.
- Tunç, M., Kocakerim, M.M., Yapıcı, S. and Bayrakçeken, S., 1999. Dissolution mechanism of ulexite in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution. Hydrometallurgy, 51, 359-370.
- Tunç, M., Yapıcı, S., Kocakerim, M.M. and Yartaşı, A., 2001. The dissolution kinetics of ulexite in sulphuric acid solutions. Chem. Biochem. Eng. Q, 15 (4), 175-180.
- Ün, R., 1990. Organik Kimya, İstanbul Üniversitesi, Yayın No:3617, 233-282, İstanbul.
- Yapıcı, S., Kocakerim, M. M. and Künkül, A., 1994. Optimization of production of H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> from ulexite. Tr. J. Of Engineering and Environmental Sciences, 18, 91-94.
- Zdanovskii, A.B. and Imamutdinova, V.M., 1966. Effect of temperature of the rate of dissolution of borates, Zh. Fiz. Khim. 40 (1), 12-15.

## ÖZGEÇMİŞ

1979 yılında Erzurum'da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Erzurum'da tamamladı. 1997 yılında girdiği Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü'nden 2001 yılında mezun oldu. 2001-2004 yılları arasında, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans öğrenimini tamamladı. Ekim 2004 yılında Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda doktora öğrenimine başladı ve 2005 Aralık- 2009 Ağustos tarihleri arasında Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Bölümü'nde Araştırma görevlisi olarak çalıştı. 2009 Ağustos ayından itibaren Ataşehir Belediyesi Çevre Koruma ve Kontrol Müdürlüğü'ne naklen atanarak görevini burada sürdürmeye devam etmektedir.