

24742

ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

KOLEMANİTİN ASETİK ASİT ÇÖZELTİLERİNDEKİ
ÇÖZÜNÜRLÜĞÜ

Cengiz ÖZMETİN

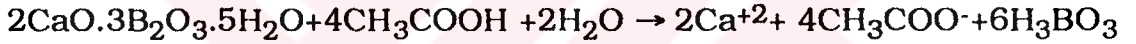
Yönetici: Prof. Dr. M. Muhtar KOCAKERİM

Yüksek Lisans Tezi

ÖZET

Kolemanit, Türkiye'nin en önemli yeraltı zenginliklerinden birini oluşturmaktadır. Bugün bu cevher sadece borik asit üretmek amacıyla ülkemizde değerlendirilebilmektedir. Bu cevherden değişik bor bileşiklerinde üretilmesi ülkemiz açısından önem arz etmektedir.

Sunulan çalışmada, kolemanitin asetik asit çözeltilerindeki çözünürlüğü incelenmiştir. Denemelerde tane boyutu, katı-sıvı oranı, kalsiyum asetat konsantrasyonu, asetik asit konsantrasyonu ve sıcaklık parametre olarak alınmıştır. Deneylerden elde edilen sonuçlar kullanılarak oluşan reaksiyonlar, reaksiyonların mekanizması ve kinetiği açıklanmaya çalışılmıştır. Neticede kolemanit ile asetik asit arasındaki reaksiyonun



şeklinde olduğu, bu reaksiyonun hızının difüzyonla kontrol edildiği ve incelenen parametreleride içeren bir matematik modelin

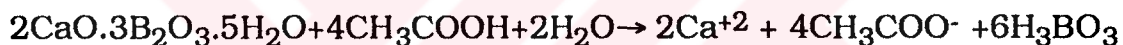
$$-\ln(1-X) = [4.97 \cdot 10^5 \cdot [R]^{-1.1} \cdot [K/S]^{-0.276} \cdot e^{-6203/T}]$$

şeklinde verilebileceği bulunmuştur.

SUMMARY

Colemanite is one of the most important of underground resources in Turkey. Today, this ore can be evaluated only to produce boric acid in our country. Producing various boron compounds from this ore is important for our country.

In this study, dissolution of colemanite in acetic acid solutions was studied. The concentration of acetic acid, particle size of the ore, Solid-to-liquid ratio, concentration of calcium acetate and temperature were taken as parameters. Using the results obtained from experiments, the formed reactions, the mechanism of the reactions and its kinetics have been studied. As a result, the reaction between colemanite and acetic acid was found as follows.



Also, it was found that the rate of reaction is controlled by diffusion and an mathematical model which contains the parameters studied is as follows

$$-\ln(1-X) = [4.97 \cdot 10^5 \cdot [R]^{-1.1} \cdot [K/S]^{-0.276} \cdot e^{-6203/T}] \cdot t$$

TEŞEKKÜR

Çalıőmalarım esnasında yakın ilgi ve desteğini esirgemeyen Sayın Hocam Prof.Dr. M.Muhtar KOÇAKERİM'e teőekkürlerimi sunmayı bir borç bilirim. Ayrıca, çalıőmalarımda yardımını gördüğüm Arő.Gör. Mehmet ÇOPUR'a, Arő.Gör. Ahmet YARTAŐI'na ve bölümümüz elemanlarına teşekkür ederim.



İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	i
SUMMARY	ii
TEŞEKKÜR	iii
1.GİRİŞ	1
2.MATERYAL ve METOD	16
2.1.Materyallerin Temini ve Hazırlanması	16
2.2.Çözme İşlemlerinde Kullanılan Parametreler	16
2.3.Çözme İşlemlerinde Kullanılan Asetik Asitin Özellikleri	17
2.4.Çözme İşlemlerinin Yapıldığı Düzenek	17
2.5.Çözme İşlemlerinin Yapılışı	18
2.6.Çözme İşlemleri Sonunda Dönüşen Miktarın Bulunması	18
3.DENEL KISIM	20
3.1.Tane Boyutunun Etkisi	20
3.2.Katı-Sıvı Oranının Etkisi	23
3.3.Asit Konsantrasyonunun Etkisi	26
3.4.Ca (OAc) ₂ Konsantrasyonunun Etkisi	29
3.5.Reaksiyon Sıcaklığının Etkisi	32
4.SONUÇ ve TARTIŞMA	36
4.1.Çözünme Reaksiyonları	36
4.2.Kolemanit Cevherinin Çözündürülme Kinetiği	36
4.2.1.Hız Kontrol Mekanizması	36

4.2.2.Parametrelerin Hız Üzerindeki Etkisi	47
4.3.Tartışma	54
EK AÇIKLAMALAR	
A.Reaksiyon Kinetiği	57
A.1.Akışkan Katı Reaksiyonları	57
A.2.Akışkan-Akışkan Reaksiyonları	60
B.Modeller İçin Hesaplanan Sonuçlar	64
KAYNAKLAR	78



I.GİRİŞ

Doğada çok rastlanılan elementlerden olan bor (Tablo 1.1), periyodik cetvelin 3.grubunun birinci elementidir. Atom numarası 5, atom ağırlığı 10.82, özgül ağırlığı 2.84, erime noktası 2300 °C dir⁽¹⁾. Bor'un iki izotopu bulunmaktadır, bunlar B¹⁰ve B¹¹ dir. Tabii karışımlarda kütle numarası 10 olan%18.83, kütle numarası 11 olan %81.17 oranlarında bulunur⁽²⁾.

Bor tabiatta serbest halde bulunmaz, bileşikler halinde bulunur. Elementer bor sentetik olarak elde edilir ve iki farklı şekilde olabilir. Bunlardan birincisi kristal haldedir ve parlak siyah renkli sert bir yapıya sahiptir, diğeri ise amorf halde bulunan yeşilimsi sarı renkli tatsız ve kokusuz toz halinde bir yapıya sahiptir.

Bor içeren maddelerden 87'si bilinmektedir, bunların en önemlileri Tablo 1.2. de görülmektedir⁽²⁾. Tabiatta en fazla rastlanılan bor bileşikleri borun sodyum ve kalsiyumla teşkil ettiği tuzlardır. Bileşimlerinde bulunan alkali metallerin oranlarına, ihtiva ettikleri su miktarına ve kristal yapılarına göre isimler alırlar.

Bor bileşikleri, çok eski zamanlardan beri bilinmekte ve kullanılmaktadır. Mısır ve Mezapotamya uygarlıklarında bazı hastalıkların tedavisinde ve ölümlerin mumyalanmasında boraksın kullanıldığı bilinmektedir. M.Ö. 800 yıllarında Çinliler de, porselen cilası olarak kullanmışlardır. Yine, Babillerin himalayalardan altın işletmek üzere getirdikleri kristallerin de boraks olduğu tahmin edilmektedir⁽³⁾.

Modern boraks endüstrisi 13. yüzyılda Marco Polo tarafından boraksın Tibet'den Avrupa'ya getirilmesi ile başlar. Bor ayrı bir element olarak 1808 de Fransa'da Gay Lussac tarafından keşfedilmiştir. Fakat yine aynı devirde İngiltere'de Sir Humprey Davey tarafından da keşfi gerçekleştirilmiştir.

Tablo1.1. Bor Minarellerinin Doğadaki Dağılımı

Bulunduğu Yer	% Ağırlık
Yer Kabuğu	1.10^{-3}
Kayalarda	1.10^{-4}
Asit Kayalar (granit)	$1.5.10^{-3}$
Sedimenter Kayalar	$1.2.10^{-2}$
Topraklarda	1.10^{-3}
Granit	$(1-10).10^{-2}$
Denizsel Kil	5.10^{-2}
Demir Cevheri (deniz)	5.10^{-2}
Demir Cevheri (normal)	5.10^{-4}
Kireçtaşı	5.10^{-4}
Göktaşı	3.10^{-4}
Deniz Suyu	$1.5.10^{-2}$
Tuz Kaynakları	$(3-20).10^{-3}$
Tuz Gölü	$(1-60).10^{-3}$
Yanardağ Atık Suyu	$(6-400).10^{-2}$
Petrol Kaynağı	$(1-60).10^{-2}$
Denizsel Bitkiler	$1.5.10^{-2}$
Deniz Canlıları	$(3-100).10^{-4}$
Çavdar, Buğday, Yulaf	$(0.6-36).10^{-4}$
Yonca	$(7-57).10^{-4}$

Tablo 1.2. Bor İeren Mamllerden ok nemlilerinin Bileşimleri

Mineral	Forml	%B ₂ O ₃
Sassolit(Doğal borikasit)	H ₃ BO ₃	56.4
Askarit	Mg(OH)BO ₂	40.4
Boraks	Na ₂ B ₄ O ₄ 10H ₂ O	36.51
Hidrobor Asit	CaMgB ₆ O ₁₁ 6H ₂ O	50.53
Inyoite	Ca ₂ B ₆ O ₁₁ 13H ₂ O	37.67
Kaliborit	KMg ₂ B ₁₁ O ₁₉ 9H ₂ O	59.92
Kernit	Na ₂ B ₄ O ₇ 4H ₂ O	51.02
Kolemanit	Ca ₂ B ₆ O ₁₁ 5H ₂ O	50.81
Katoit	Mg ₃ (BO ₃) ₂	36.54
Ludwigite	(Mgfe ^{II}) ₂ fe ^{III} (BO ₃ O ₂)	13.48-17.83
Priceite	Ca ₄ B ₁₀ O ₁₉ 7H ₂ O	49.84
Uleksit	NaCaB ₅ O ₉ 8H ₂ O	42.95
Fluoborit	Mg ₃ (BO ₃)(FOH) ₃	17.95-19.05
Danburite	CaB ₂ Si ₂ O ₈	28.7
Datolite	CaBSiO ₄ (OH)	21.8
Tourmaline	H ₈ Na ₂ (Mg,fe)B ₆ Al ₁₂ Si ₁₂ O ₆₂	8-12
Axinite	Ca ₂ (Mn,fe)Al ₂ (BSi ₄ O ₁₅)(OH)	15.5

18.yüzyıl ortalarında İtalya'nın Toskana bölgesindeki sıcak sulardan borik asit elde edilmiştir. 1864 de Kaliforniya'daki tuzlu göllerde borun varlığı tesbit edilmiş ve buralarda üretimi gerçekleştirilmiştir.

Türkiye'de borun tarihi Romalılara kadar uzanır. İlk madencilik 1861 yılında bir Fransız şirket tarafından yapılmıştır. Bu şirketin işletme hakkı 1883 de Osmanlı Devletince yürütülmüş, 1887 de bir İngiliz-İtalyan ortak şirketine devredilmiştir, bu şirket de bir müddet sonra Borax Consolidated şirketine dönüştürülmüştür. 1941 yılında bütün yabancı şirketler devletleştirilmiş fakat Borax Consolidated şirketi varlığını sürdürmüştür. 1935 yılında kurulan M.T.A ve Etibank tarafından yapılan araştırmalar neticesinde 1951 de Bigadiç'te 1956 da Emet'de yeni kolemanit yatakları bulunmuştur. 1958 de Emet, 1968 de Kırka bor yatakları 1979 da ise Bigadiç madenleri Etibank'a devredilmiştir.

Dünya bor minarelli rezervi 1.254.000.0000 ton'dur. Bu rezervi %25.51 A.B.D., %10.84 S.S.C.B., %3.18 Arjantin, %2.87 Çin, %2.23 Peru, %2.23 Şili teşkil etmektedir. Türkiye'nin dünya rezervi içerisindeki payı %53.11 dir. Avrupa'da, İtalya ve Almanya'da çok az miktarda bor minerali mevcuttur. Tablo 1.3. de minerallerin rezervleri, bu rezerve sahip ülkeler ve dünya rezervleri içerisindeki payları verilmektedir⁽⁴⁾.

Türkiye'nin bilinen bor mineralleri rezervi 92.142.947 ton görünür, 108.485.786 ton muhtemel ve 462.250.510 ton mümkün olmak üzere toplam 665.879.243 tondur⁽⁵⁾.

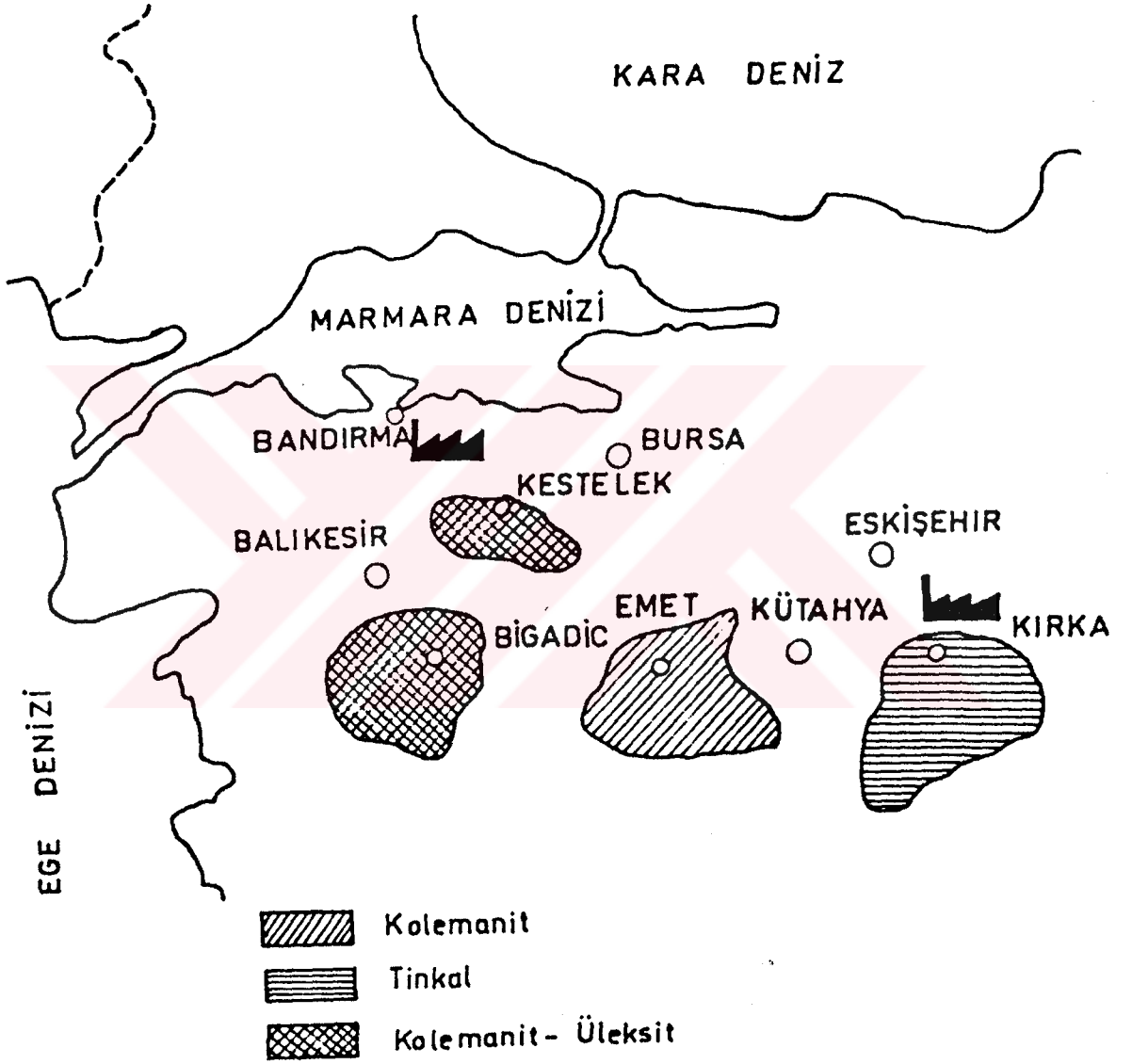
Dünyanın en büyük borat yataklarına sahip olan Türkiye'de bu yataklar Zonguldak-Mersin çizgisinin batısında bulunmaktadır. Borat yatakları üst Mioosen-Pliosen yaşlı marn, kireçtaşı, tuf, marn serisi içindedir.

Tablo 1.3. Dünya Bor Mineralleri Rezervi

Ülkeler	Toplam Rezerv	Tenör %B ₂ O ₃	Dağılım %
Türkiye	666	29.48	53.11
A.B.D.	320	25.00	25.51
S.S.C.B.	136	20.00	10.84
Arjantin	40	30.00	3.18
Çin	36	20.00	2.87
Şili	28		2.23
Peru	28		2.23
TOPLAM	1254		99.97

Türkiye'deki borat yataklarının dağılımı Şekil 1.1. de verilmiş olup bu yataklardan önemlileri şunlardır:

- Kırka ve Sarıkaya'da genellikle tinkal olmak üzere az miktarda kolemanit, kurnoklivit, inderit, tünellit, inderborit, meyerhoferit, inyolit ve uleksit.
- Emet, Hıscarcık ve Espey'de çoğunlukla kolemanit olmak üzere az miktarda uleksit.
- Bigadiç'de kolemanit ve uleksit.
- Sultançayırın'da pandermit.
- Küçükler'de kolemanit.
- Kestelek'de kolemanit.



Şekil 1.1. Türkiye'deki Borat Yataklarının Dağılımı

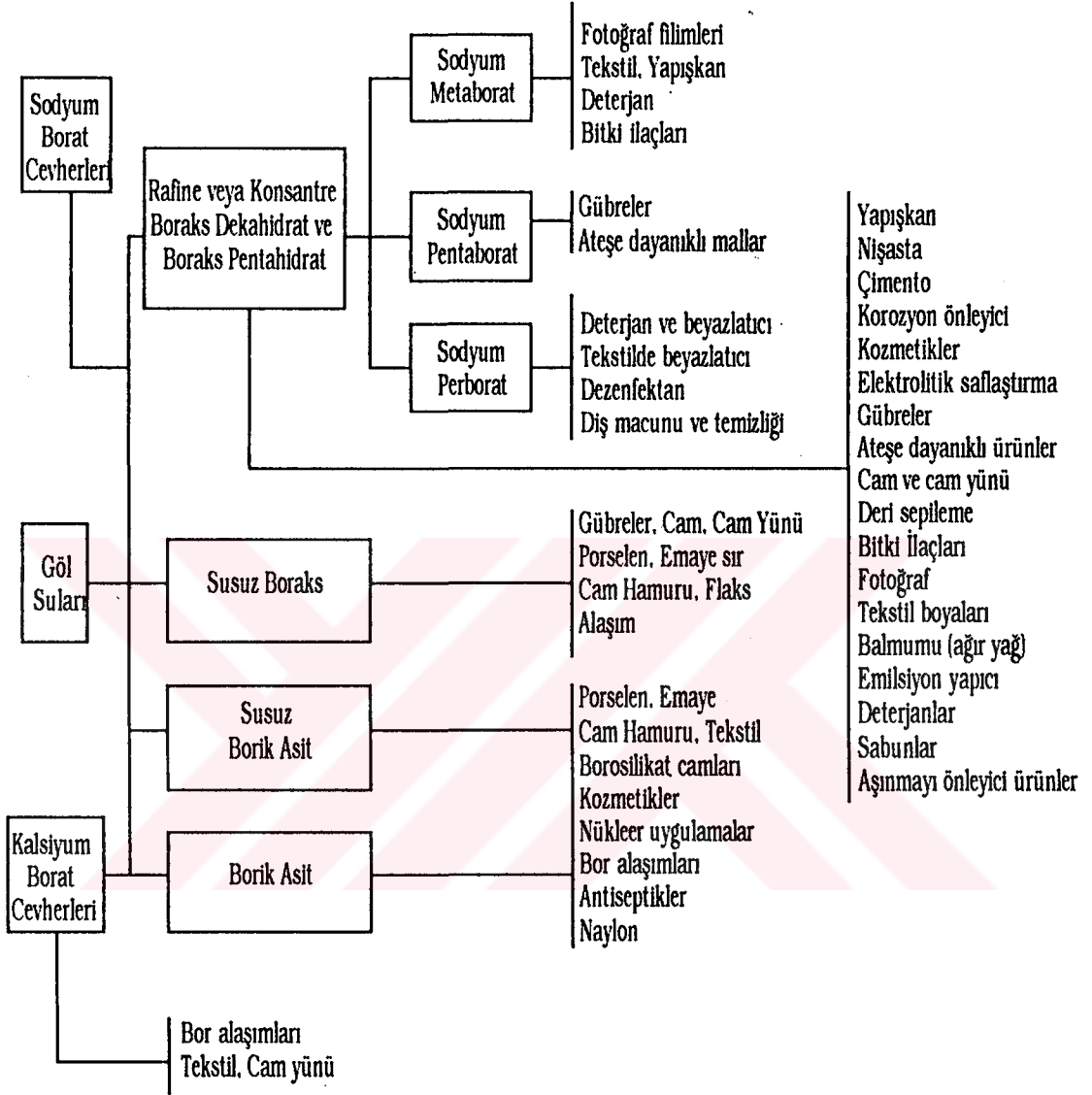
Bor bileşikleri ulusal ekonominin tüm dallarında yaygın olarak kullanılmaktadır (Tablo 1.4). Bunların başlıcalarını şu şekilde sıralamak mümkündür^(2.6).

- Eczacılıkta ilaç ve dezenfektanların hazırlanmasında.
- Optik ve kimyasal olarak güvenilir camların üretilmesi için cam endüstrisinde.
- Endüstriyel yağ ve yakıtlarda katkı maddesi olarak
- Metal üretiminde oksitlemelere karşı katkı maddesi.
- Fotoğrafçılıkta ve yapıştırıcılarda
- Boya ve kozmetik endüstrisinde
- Deri endüstrisinde.
- Tekstil, kağıt, lastik endüstrisinde.
- Küf önleyici olarak ahşap endüstrisinde.
- Ürün verimini artırmak için ziraatta.
- Sabun ve deterjan endüstrisinde.
- Patlayıcı madde endüstrisinde.
- Jet ve roket yakıtlarında.
- Atom reaktörlerinde.

Son yıllarda bor ve bileşiklerinin üretiminin büyük oranda artış göstermesinin nedeni; nükleer enerjide, roket motorlarında yakıt olarak kullanımı, katı ve refrakter alaşımlarında, yüksek kaliteli çelikte, bor içeren benzinlerde, ısıl dirençli polimerlerin ve katalizörlerin üretilmesinde kullanılmasıdır⁽²⁾.

Bor bileşiklerinin mevcut endüstrisi ile bilimsel çalışmaları arasında bir ters orantı gözlenmektedir. Akademik ve endüstriyel olarak yapılmış birçok araştırmalara rağmen boraks, borik asit, kalsiyum borat, ve sodyum perborattan ibaret olan dört temel madde hem tonaj hem de mali açıdan endüstriyel uygulamaların %99'unu teşkil etmektedir. Diğer metal boratlar fluoroboratlar ve refraktör bileşenleri çok cüzi miktarda üretilmektedir. Bilimsel olarak çok ilginç bulunan bor hidrürleri, karboboranlar ve bunlarla ilgili diğer bileşikler son yıllarda

Tablo 1.4. Bor Mineralleri ve Bazı Bileşiklerinin Kullanım Alanları



bor hakkında yapılan araştırmaların %99'unu teşkil etmektedir⁽⁷⁾.

Bor ürünlerinin üretimi için kullanılan başlıca ticari bor bileşiklerinin B_2O_3 içerikleri ve formülleri Tablo 1.5. de verilmiştir.

Tablo 1.5. Başlıca Ticari Bor Bileşikleri

Bulunduğu Yer	% B_2O_3	Kimyasal Formülü
Borik Asit	56.3	H_3BO_3
Bor Trioksit	100	B_2O_3
Rafine Boraks Dekahidrat	36.5	$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$
Ham Boraks Pentahidrat	46	$Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$
Rafine Boraks Pentahidrat	47.8	$Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$
Ham Susuz Boraks	65	$Na_2B_4O_7$
Rafine Susuz Boraks	69.2	$Na_2B_4O_7$
Sodyum Perborat	22	$NaBO_3 \cdot 4H_2O$

Ticari olarak kullanılan bor bileşiklerinden en yaygın olarak kullanılanı borik asit, bor oksitleri, sodyum perborat sayılabilir. Türkiye'de bunların üretimi daha ziyade sodyum ve kalsiyum boratlardan olan uleksit ve kolemanit cevherlerinden yapılmaktadır.

Endüstriyel ve tüketim ürünü olarak uygulamaları inanılmaz derecede çok olan borik asit kısaca cevherin seyreltik H_2SO_4 ile muamelesi sonucu çözeltiden kristallendirilerek elde edilebilir. Kolemanitten borik asit ise; öğütölmüş cevherin $90^\circ C$ deki seyreltik sülfürik asit ile aniden

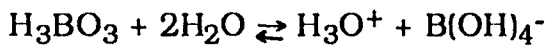
Tablo 1.6. Borik Asidin Çeşitli Sıcaklıklardaki Çözünürlüğü

Sıcaklık (°C)	g H ₃ BO ₃ / 100g H ₂ O
0	2.78
20	4.80
40	8.92
60	14.95
80	23.60
100	38.10

muamelesi sonucu oluşan kalsiyum sülfattan ayrılan çözeltilerden kristallendirilerek üretilebilir. Borikasit büyük miktarda safsızlık içeren cevherden elde edildiğinde distilasyon ile ayrılabilir.

Borik asidin iki çeşidi mevcuttur. Bunlar metaborik asit HBO₂ ve ortoborikasit H₃BO₃'dür. Metaborik asit 3 kristal halinde bulunur; HBO₂-I, HBO₂-II, HBO₂-III, son ikisi ortoborik asidin 100 °C ye ısıtılmasıyla elde edilir. HBO₂-I ise eriyikten kristallendirilerek elde edilir. Sulu çözeltilerde metaborik asit hızlı bir şekilde ortoborik asite dönüşür^(2.6).

Borik asit sulu çözeltilerde aşağıdaki reaksiyona göre hidratlanır.



Borik asit için değişik sıcaklıklardaki çözünürlük değerleri Tablo 1.6. da verilmektedir.

Borik asit pratikte ortoborik asit olarak hazırlanan zayıf bir asittir.

Bor kimyasallarının bazıları doğrudan borik asit ile hazırlanır. Sentetik inorganik borat tuzları, bor fosfat, fluoroboratlar, borat esterleri, ferro bor gibi metal alaşımları bunlardan bazılarıdır⁽⁶⁾.

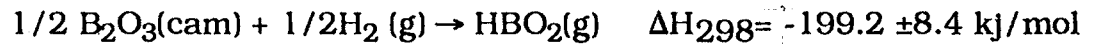
Borik asitten çıkılarak elde edilen ve bor endüstrisinde önemli bir yer tutan bortrioksit (B_2O_3) akıcı olma özelliğinden dolayı çoğu emniyet malzemeleri, tekstil, fiberglas, optik ve cam türevleri, ısıl dirençli silikat camları, seramik ve porselen üretiminde kullanılan önemli bir bileşiktir^(6.7).

Bortrioksit, bor oksijen bileşiklerinin en çok kullanım bulanıdır. Buna aynı zamanda borik anhidrit de denir. Camsı bir yapıya sahiptir. Bu camsı renksiz katı yüksek sıcaklıkta borik asidin dehidratasyonu ile elde edilir. Oda sıcaklığında oldukça hidroskopik olup su ile:



şeklinde ekzotermik bir reaksiyon verir. Bortrioksit çok iyi bir Lewis asididir. Yüksek sıcaklıkta ($>1000 \text{ }^\circ\text{C}$) çoğu metal oksitleri çözer, metaller için koroziftir.

Erimiş bortrioksit su buharı ile HBO_2 vermek üzere hızlı bir reaksiyon verir.



Bu reaksiyon cam üretimi esnasında suyun kullanılmasıyla B_2O_3 sarfiyatının büyük oranda düşmesi açısından çok önemlidir. Bu sebeple susuz boratlar ve bortrioksit hidratlı tuzlara ve borik aside tercih edilir. Bortrioksit, cam üretimi esnasında camın yapısında bulunan diğer oksitlerin erimesini kolaylaştırır, termal genleşmeyi azaltır, dayanımını artırır ve parlaklaştırır. Daha yüksek parlaklık PbO ile

sağlanabilir. Camdan B_2O_3 'ün buharlaşmasını önlemek için ortalama MgO katılabilir. Borik oksit camları $325\text{ }^\circ\text{C}$ de yumuşar ve $500\text{ }^\circ\text{C}$ de akıcılık kazanır.

Bir bor bileşiği olarak sodyum perborat da standart bir beyazlatıcı olarak önemli bir kullanıma sahiptir, $50\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıkta çok iyi bir beyazlatma sağlayabilmektedir⁽⁷⁾.

Kolemanit, daha çok borik asit ve boraksların üretiminde kullanılır, plastik destek maddesi olarak ve tekstil sınıfındaki fiberlerde E sınıfı üretimlerde hammadde olarak kullanıldığı için çok arzu edilen bir cevherdir. Cevher konsantresinde As ve Fe bulunması kolemanitin bu uygulamalarda kullanılmasını önler. Kolemanit çelik üretimi, ateşe dayanıklı malzeme üretimi ve bor alaşımlarının hazırlanmasında da yaygın olarak kullanılır.

Tablo 1.7. Kolemanit Mineralinin Başlıca Özellikleri

ÖZELLİKLER	
Formül Ağırlığı	411.16
Kristal Yapısı	Monoklinik
Yoğunluk (gr/cm)	2.42
Oluşum Isısı (kJ/mol)	-3.469
Saf Sudaki Çözünürlük (gr/100 m/su)	0.1

Kolemanit; tabiatta di kalsiyum hekza borat penta hidrat ($2CaO.3B_2O_3.5H_2O$) halinde olup bazı özellikleri Tablo 1.7. de verilmektedir. Doymun inyoitin ($2CaO.3B_2O_3.13H_2O$) veya diğer yüksek hidratların doymun çözeltilerinin ısıtılması ile elde edilebilir⁽⁶⁾. Türkiye'de bor türevleri üretimi genellikle Etibank'a ait Bandırma Boraks ve Asit Fabrikaları İşletmesi tarafından boraks, borik asit ve

sodyum perborat olarak, Kırka Bor Türevleri İşletmesince de tinkal, boraks pentahidrat olarak gerçekleştirilmektedir. Ayrıca küçük çapta üretim yapan firmalarda mevcuttur.

Bor minarelleriyle yapılan çalışmalarda minarelin hidroklorik asit^(8.9), sülfirik asit^(10.11), nitrik asit^(12.13), perklorik asit⁽¹⁴⁾, fosforik asit^(15.16), formik asit⁽¹⁷⁾, asetik asit⁽¹⁸⁾, di karboksilik asit ve hidrokarboksilik asit⁽¹⁹⁾, okzalik asit⁽²⁰⁾ çözeltilerinde ve sülfirik asit-okzalik asit çözeltileri karışımındaki çözünmeleri incelenmiştir^(21.22). Ayrıca bor minarellerin çözünme mekanizmasını aydınlatmak için inorganik asit çözeltileriyle yapılmış çalışmalar bulunmaktadır. Bu çalışmaların tamamında meydana gelen reaksiyon ürünlerinin mineral yüzeyinde oluşturduğu film tabakasının reaksiyon hızını etkilediği, bu etkininde her bir asit için değişik fakat belirli bir konsantrasyondan sonra açık olarak meydana geldiği tesbit edilmiştir^(23.24). Diğer bir çalışmada da hidroklorik asit, nitrik asit, perklorik asit çözeltileri içerisinde uleksit, kolemanit, inyolit ve bor trioksidin çözünme hızları belirlenmiştir⁽²⁵⁾.

Bor minarellerinin bazık ortamda^(26.27), saf suda ve karbonatlı ortamda⁽²⁸⁾ çözünmeleri de ele alınmıştır.

Bor minarellerinin çeşitli bor bileşiklerinin daha çok borik asit ve boraksın üretimini hedef alan ve çoğu patentli olan çalışmalar mevcuttur. Bunlar arasında sulu çözeltide sodyum bi karbonat-sodyum karbonat karışımı kullanarak uleksitten boraks üretimi⁽²⁹⁾ karbondioksit içeren sulu sodyum klorür çözeltisi veya deniz suyu kullanarak kolemanitten boraks üretimi⁽³⁰⁾, amonyak ve karbondioksitin sulu çözeltisi kullanarak kalsiyum borat cevherlerinden amonyum borat⁽³¹⁾ ve borik asit üretimi, magnezyum içeriği fazla olan bor minerallerinden sülfirik asit kullanarak borik asit ve magnezyum sülfat üretimi^(33.34), bor minarellerinin etanol içerisinde amonyum sülfid muamelesiyle borik asit üretimi⁽³⁵⁾, hidroklorik asit kullanılarak bor minarellenden borik asit ve boraks üretimi⁽³⁶⁾, sülfirik asit kullanılarak borakstan borik asit üretimi⁽³⁷⁾, boraks, aktif kömür ve nişasta karışımından yapılmış peletin klorinasyonu ile bortriklorür eldesi⁽³⁸⁾ sayılabilir.

Kalsiyumlu bor minareli ile suda çözünmeyen bir sülfid bileşiği verebilen toprak alkali metal tozunun uygun karışımları sulu süspan-siyon halinde hazırlanıp, bu karışımdan kükürt dioksit geçirilerek borik asit ve kalsiyum sülfid üretimi de⁽³⁹⁾ yapılan çalışmalardandır.

Ülkemizde de bor minarelleri hakkında yapılan ilk çalışmalar bilinen en eski mineral olan pandemit ile başlamıştır. Bu çalışmalarda minarelin dehidratasyonu ve sudaki çözünürlüğü üzerinde durulmuştur⁽⁴⁰⁻⁴³⁾. Bundan sonraki çalışmalarda Türkiyedeki bor cevherlerinin jeolojik etüdüleri⁽⁴⁴⁻⁴⁸⁾, kolemanit, uleksit, inyoit, hovlit, tünellit minarellerinin dehidratasyonları, mineralojik ve kimyasal özellikleri ile çözünürlükleri ve katı faz reaksiyonları incelenmiştir^(49,50).

Kolemanit ve uleksit minarellerinin karbondioksitli sulardaki çözünürlükleri^(55,56), çözünmenin kinetik ve mekanizması ayrıntılı olarak incelenmiştir^(57,58). Diğer bir çalışmada kolemanit, pandemit ve uleksit minarellerinin EDTA çözeltilerindeki çözünürlükleri⁽⁵⁹⁾ incelenmiş ve tamamen çözüldüğü görülmüştür.

Ülkemizin sahip olduğu bor minarellerinden ekonomik yönden yararlanmak amacıyla yapılmış çalışmalar da bulunmaktadır. Kolemanitten arseniğin uzaklaştırılması için yapılan bir çalışmada, 400 °C sıcaklıkta, yarı indirgen atmosfer altında gerçekleştirilen deneylerde cevherde bulunan arseniğin 75 dakikada %95.5 kadarının giderildiği belirtilmiştir⁽⁶⁰⁾. Aynı amaçla yapılan diğer bir çalışmada 20-40 mmHg basıncı ve 350-400 °C sıcaklık aralığında yapılan bir kalsinasyon ile arseniğin %100 ü giderilebilmiştir. Normal atmosfer basıncında karbondioksit içeren kapalı bir sistemde 350, 400 ve 450 °C sıcaklıklarda gerçekleştirilen kalsinasyon işlemleri ile de cevherdeki arseniğin %97 oranında giderilebildiği belirlenmiştir⁽⁶¹⁾.

Hidroklorik asit ile bor minarellerinden borik asit üretimini inceleyen bir çalışmada ise uleksit minarelinde %85 verimle rafine borik asit üretilebileceği, çözeltide kalan borik asidin, kireç ile kalsiyum

metaborat hekzahidrat çöktürülmesi ile toplam verimin %97'nin üstüne çıkabileceği şeklinde gösterilmiştir. Aynı şartlardaki reaksiyon süreleri, tinkal için 2 dakika, kolemanit için 42 dakika olarak tesbit edilmiştir⁽⁶²⁾.

Sodyum borat çözeltilerinden elektroliz ile sodyum hidroksit ve borik asit eldesi yapılan çalışmalar arasındadır⁽⁶³⁾.

Tinkal konsantresinden sülfürik asit kullanımı ile rafine borik asit ve susuz sodyum sülfat üretimini amaçlayan bir çalışmada bu ürünler çok saf olarak elde edilmiştir⁽⁶⁴⁾.

Bu çalışmada bor minarellerinden kolemanitin asetik asitle çözünürleştirilmesi incelenmiş, çözünme hızı üzerinde tane iriliğinin, reaksiyon sıcaklığının, katı-sıvı oranının, asit konsantrasyonunun ve ortama $\text{Ca}(\text{OAc})_2$ ilavesinin etkileri belirlenmiş ve çözünmenin kinetiği ile ilgili bir matematik model geliştirilmeye çalışılmıştır.

2.MATERYAL VE METOD

2.1.Materyallerin Temini ve Hazırlanması

Araştırmalarda kullanılan kolemanit cevheri Etibank'a ait Bandırma Boraks Fabrikası'ndan temin edilmiştir. Cevher temizlendikten sonra laboratuvar boyutunda bir kırıcı ile kırılmış ve laboratuvar tipi bir öğütücü ile öğütülmüştür. Öğütülen cevher A.S.T.M. standart eleklerle -100+120, -120+140, -140+170, -170+200 Meş'lik fraksiyonlara ayrılmıştır.

Cevherlerin analizi neticesinde Tablo 2.1. de verilen bileşimde olduğu tesbit edilmiştir.

Tablo 2.1. Çalışmada Kullanılan Kolemanitin Kimyasal Bileşimi

Kimyasal Bileşimi	CaO	B ₂ O ₃	H ₂ O
%	27.35	50.27	22.38

2.2.Çözme İşlemlerinde Kullanılan Parametreler

Çözme işlemlerinde kullanılan parametreler ve bu parametreler için seçilen değerler Tablo 2.2. de verilmiştir.

Bu parametreler 0.5-60 dakika arasında değişen reaksiyon sürelerinde yapılan denemeler ile incelenmiştir.

Tablo 2.2.Çözme İşlemlerinde Kullanılan Parametreler ve Bu Parametrelere Ait Değerler

Parametreler	Seçilen Parametre Değerleri
Sıcaklık (°C)	10.6 , 20 , 25 , 30 , 35 , 40 , 50
Asit Konst (%w/w)	10 , 15 , 20 , 25 , 35 , 45 , 60
Tane Boyutu (meş)	-100+120 , -120+140 , -140+170 , -170+200
Katı-Sıvı Oranı (gr/ml)	0.5/100 , 1/100 , 2/100 , 3.5/100
Ca(OAc) ₂ ilavesi (mol/lt)	0.000,0.005, 0.010, 0.020, 0.030, 0.040

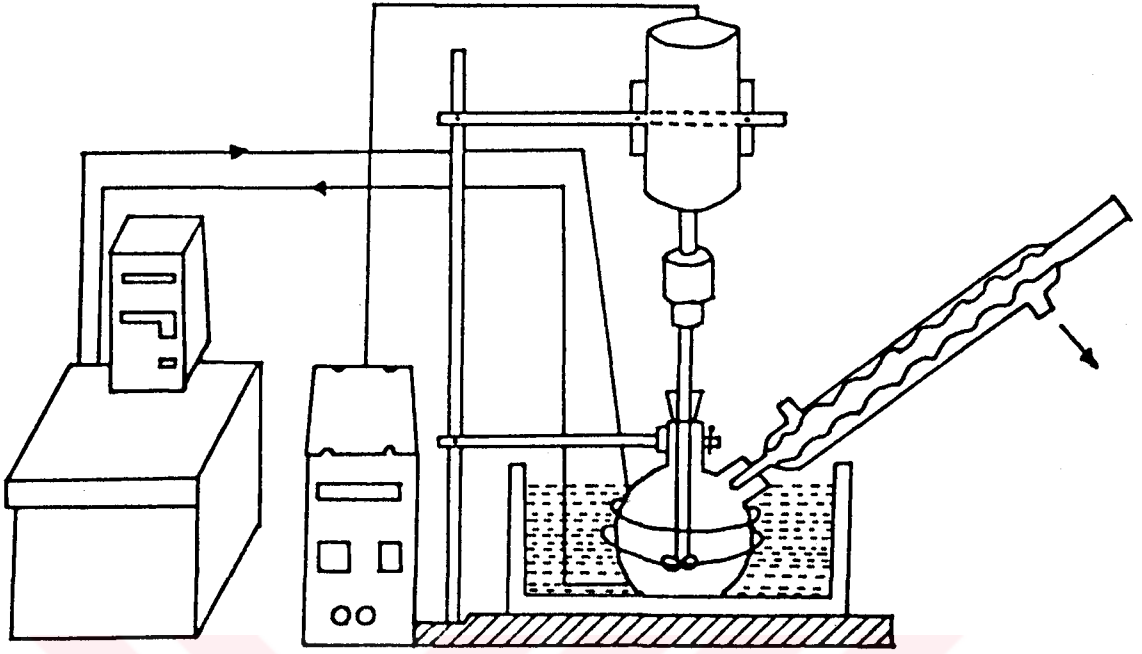
2.3.Çözme İşlemlerinde Kullanılan Asetik Asit'in Özellikleri

Kimyasal formülü CH₃COOH olan asetik asit zayıf bir organik asittir. Molekül ağırlığı 60.05 gr/mol, erime noktası 16.6 °C, kaynama noktası 118°C, %100 lük konsantrasyonunun yoğunluğu 1.05 gr/cm³ dür. Asetik asit elektrolit özelliğine sahiptir. Oksijene bağlı olan H atomu iyonlaşmanın (+) tarafını teşkil eder. Sirkenin temel bir bileşeni olduğu için sirke asidi olarak da bilinir. Asetik asit etanol ile havadaki oksijenin bakterili bir ortamda birleşmesi sonucu meydana gelir⁽⁶⁵⁾.



2.4.Çözme İşlemlerinin Yapıldığı Düzenek

Çözme İşlemleri 250 ml'lik dibi yuvarlak bir cam balonda yapılmıştır. Çalışmalar atmosfer basıncında ve bir termostat vasıtası ile sağlanan sabit sıcaklıkta yapılmıştır. Karıştırma işlemi bir mekanik karıştırıcı ile yapılmıştır. Kullanılan düzenek Şekil 2.1. de gösterilmiştir.



Şekil 2.1. Çözündürme İşlemlerinin Yapıldığı Düzenek

2.5.Çözme İşlemlerinin Yapılışı

Çözme işlemleri kesikli olarak, karıştırılmalı bir reaktörde gerçekleştirilmiştir. Her bir deneme başlangıcında 100 ml asetik asit çözeltisi alınarak arzu edilen sıcaklığa ısıtılmış, daha sonra belirli bir miktar katı ilave edilmiş ve istenilen sürede sabit bir hızda karıştırma ile reaksiyonun gerçekleşmesi sağlanmıştır. İşlem sonunda reaktör içeriğinden alınan bir miktar çözelti bir süzgeç kağıdı (No:40) ile süzülmüştür. Bu süzüntüden 10 ml alınarak 50 ml'ye tamamlanmış, 50 ml'den alınan 10 ml'lik örnekler de Ca^{+2} tayini yapılmıştır.

2.6.Çözme İşlemleri Sonunda Dönüşen Miktarın Bulunması

Dönüşüm miktarı, reaksiyon sonunda çözeltiye geçen Ca^{+2} tayin edilerek bulunmuştur. Ca^{+2} tayini kompleksometrik yöntemle yapılmıştır⁽⁶⁰⁾. Titrasyon çözeltisi olarak EDTA (etilen di amin tetra

asetik asit'in sodyum tuzu) kullanılmıştır. Bizim titrasyonlarımız için EDTA'nın 0.02 M'lık çözeltisi hazırlanmıştır. Örnek çözeltilerin pH'sı 12'ye ayarlanılarak müreksit ilave edilmiş ve renk pembeden menekşeye dönüşüncüye kadar 0.02 M EDTA çözeltisi ilave edilmiştir. Bu sayede 0.02 M EDTA'nın 1 ml'si 0.8 mg Ca²⁺'ye karşılık gelmektedir. Buna göre katı örnekten çözeltiliye geçen CaO miktarı

$$\% \text{CaO} = \frac{M \times V \times 56 \times 10^{-3}}{T} \times 100$$

M:titrasyon çözeltisinin molaritesi, V:Titrasyonda harcanan miktar (ml), T:Örnekten alınan tartımdır.

Çözünen kalsiyum kesri ise:

$$X_{\text{Ca}} = \frac{\text{Çözeltiliye geçen kalsiyum miktarı}}{\text{Orjinal örnekteki kalsiyum miktarı}}$$

şeklinde bulunabilir.

3.DENEL KISIM

Kolemanit ile yapılan bir seri denemeler sonunda çözünürlük üzerine sıcaklık, asit konsantrasyonu, tane iriliği, katı-sıvı oranı ve $\text{Ca}(\text{OAc})_2$ konsantrasyonunun etkisi incelenmiştir. Bu parametrelerin çalışıldığı şartlar ve elde edilen deneysel sonuçlar bu bölüm içerisinde verilmiştir.

3.1.Tane Boyutunun Etkisi

Tane boyutunun etkisi -100+120, -120+140, -140+170 ve -170+200 meş'lik fraksiyonlarla incelenmiştir. Denemelerde sıcaklık 25 °C, asetik asit konsantrasyonu %20 (w/w), katı-sıvı oranı 1/100 (gr/ml), karıştırma hızı 400 rpm olarak sabit tutulmuştur. Deneme sonuçları Tablo 3.1.a da verilmiş, Şekil 3.1.a ve Şekil 3.1.b de grafik edilmiştir. Grafiklerden görüldüğü gibi tane boyutu azaldıkça çözünme hızı artmaktadır. Şekil 3.1.b de fraksiyonların ortalama tane boyutu dikkate alınmıştır. Bu ortalama tane boyutu değerleri alt ve üst elek çaplarının aritmetik ortalaması alınarak hesaplanmıştır (Tablo 3.1).

Tablo 3.1. Ortalama Tane Boyutları

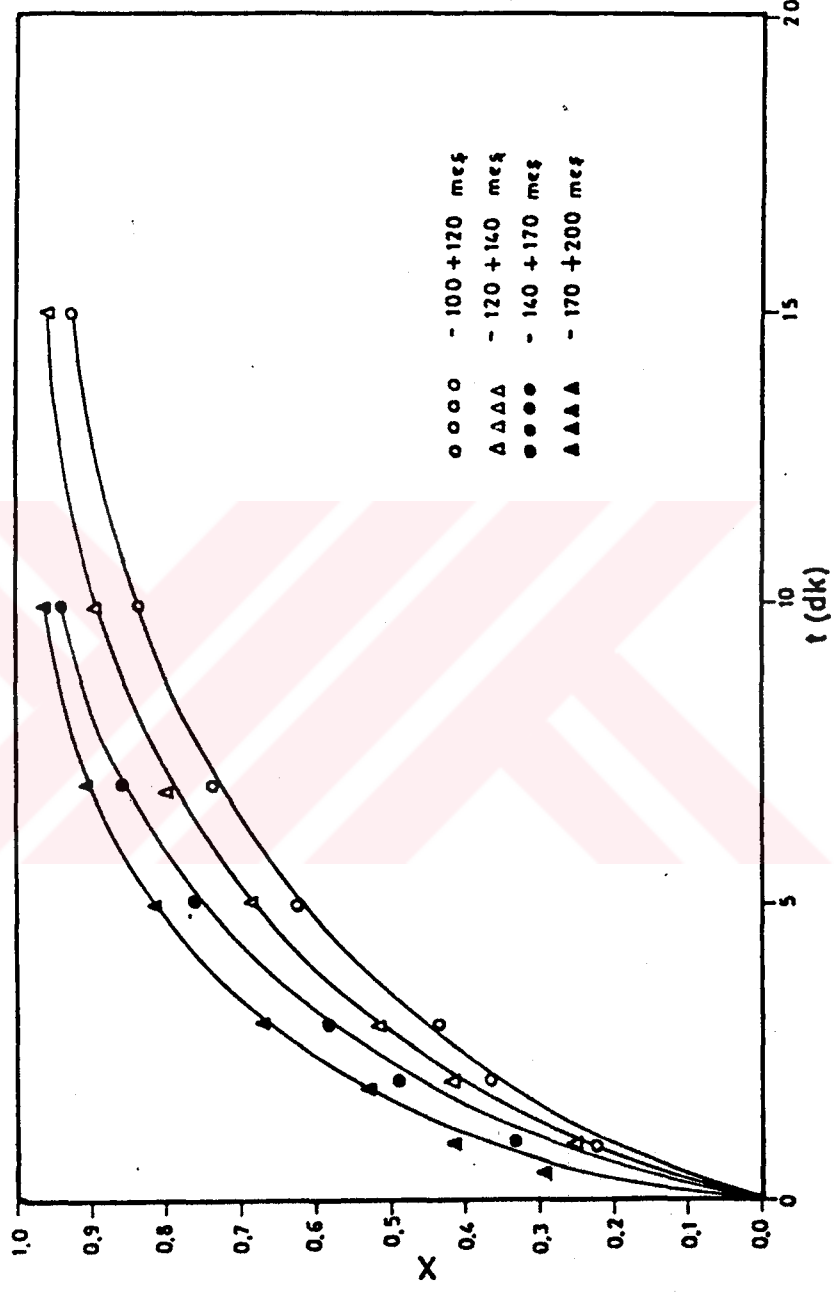
Tane boyutu (meş)	Tane boyutu (μ)	Ortalama Tane boyutu (μ)
-100+120	-149 μ +125 μ	137 μ
-120+140	-125 μ +105 μ	115 μ
-140+170	-105 μ + 88 μ	96.5 μ
-170+200	- 88 μ + 74 μ	81 μ

Tablo 3.1.a Çözünme Hızı Üzerine Tane Boyutunun Etkisi

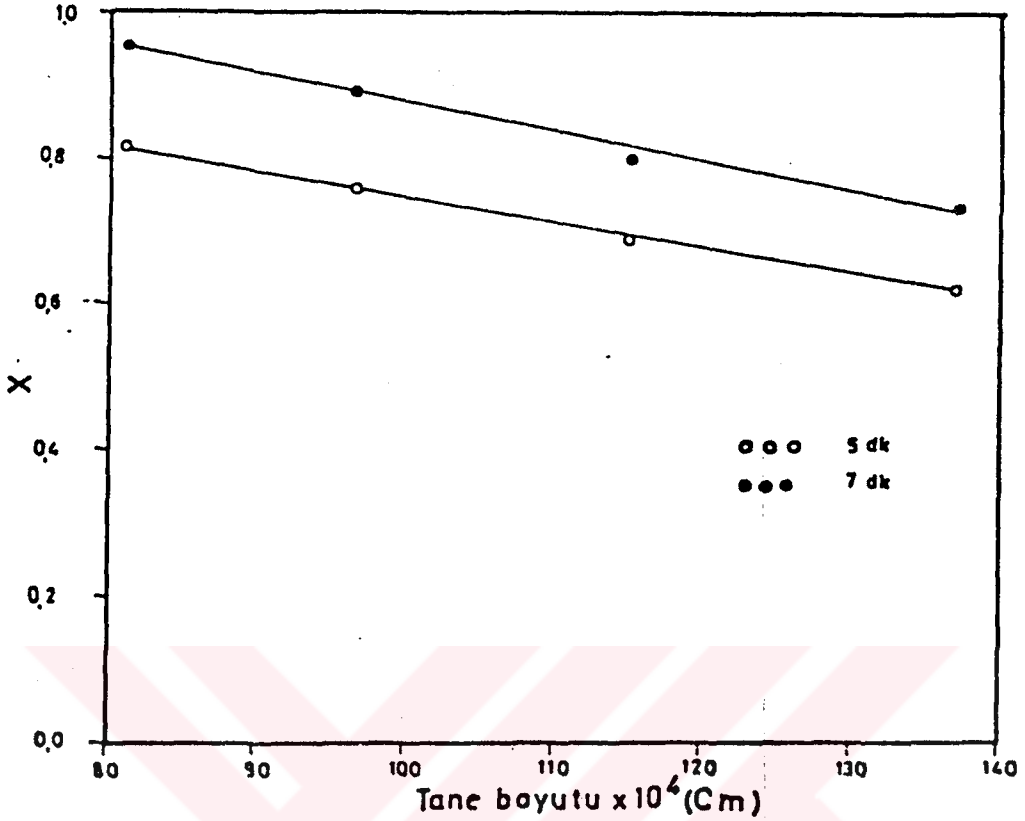
Asit Konst. : %20 (w/w)
 Sıcaklık : 25 C
 Katı/Sıvı : 1/100 (gr/ml)
 Karıştırma Hızı : 400 rpm

Tane Boyutu(Meş)	Zaman (dk.)	Çözültüye Geçen (% Ca) Miktarı	Dönüşüm Kesri x
-100+120 (-149 μ +125 μ)	1	4.489	0.2298
	2	7.113	0.3641
	3	8.478	0.4340
	5	12.105	0.6196
	7	14.272	0.735
	10	16.243	0.8165
	15	18.000	0.9216
	30*	18.785	0.9655
	45*	18.881	0.9704
	60*	18.970	0.975
-120+140 (-125 μ +105 μ)	1	4.821	0.2468
	2	8.283	0.4240
	3	9.903	0.51
	5	13.369	0.6885
	7	15.707	0.8040
	10	17.426	0.892
	15	18.637	0.954
	30*	19.000	0.977
	45*	19.359	0.995
-140+170 (-105 μ +88 μ)	1	6.562	0.3359
	2	9.623	0.4926
	3	11.256	0.5762
	4	12.964	0.6636
	5	14.847	0.7600
	7	16.711	0.8606
	10	18.168	0.9300
	15*	18.834	0.968
	30*	19.185	0.986
-170+200 (-88 μ +74 μ)	0.5	5.763	0.2950
	1	8.084	0.4138
	2	10.325	0.5285
	3	13.134	0.6723
	5	15.884	0.8131
	7	17.607	0.9013
	10	19.006	0.9529
	15*	19.029	0.978

* Bu denemeler model türetilmesinde kullanılmamıştır.



Şekil 3. 1.a. Tane boyutunun çözünme hızı üzerine etkisi



Şekil 3.1b. Tane boyutunun çözünme hızına etkisi

3.2.Katı-Sıvı Oranının Etkisi

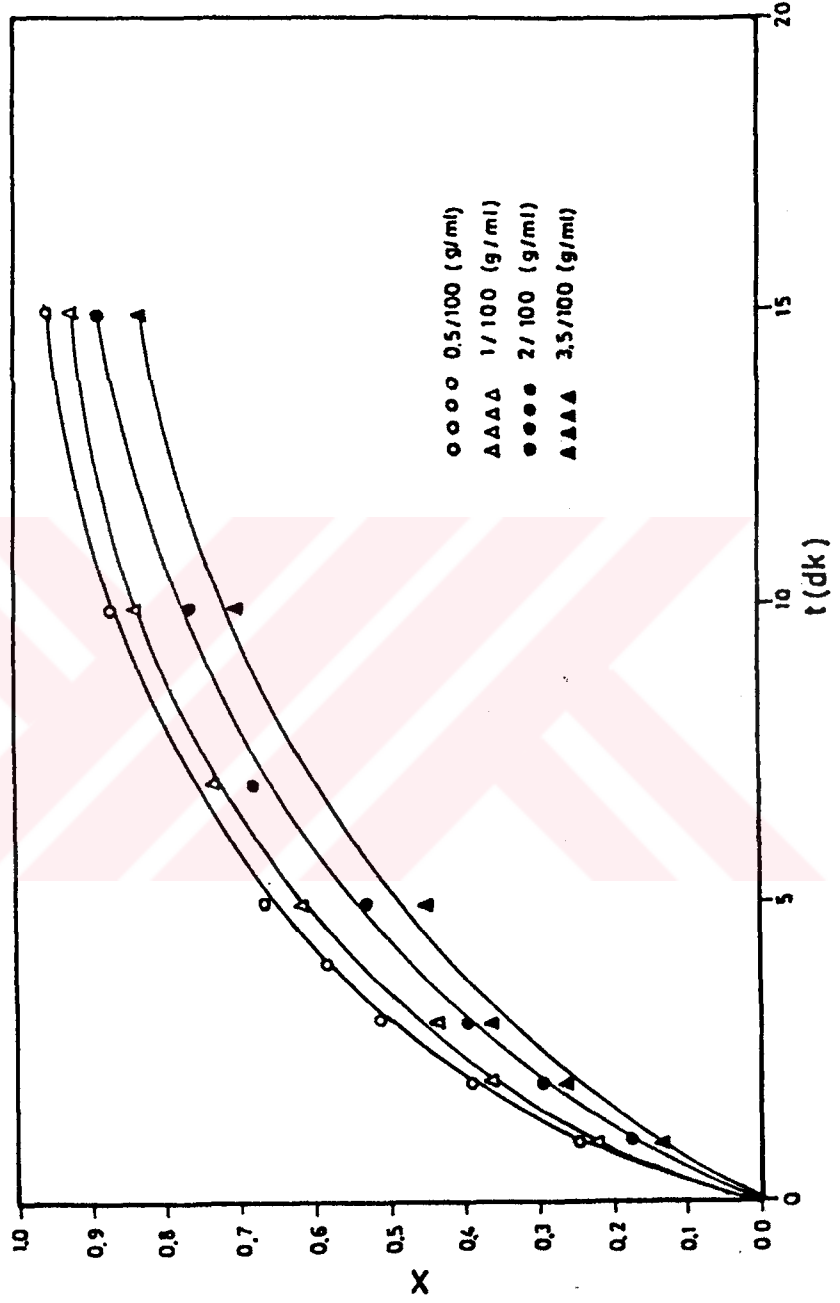
Katı-sıvı oranının etkisi 0.5/100, 1/100, 2/100, ve 3.5/100 (gr/ml) lik oranlarla incelenmiştir. Denemelerde sıcaklık 25 °C, asetik asit konsantrasyonu %20 (w/w), tane boyutu-100+120 meş, karıştırma hızı 400 rpm olarak sabit tutulmuştur. Deneme sonuçları Tablo 3.2.a da verilmiş, Şekil 3.2.a ve Şekil 3.2.b de grafik edilmiştir. Tablo ve grafiklerden görüldüğü gibi katı-sıvı oranı arttıkça çözünme hızı azalmaktadır.

Tablo 3.2.a Çözünme Hızı Üzerine Katı-Sıvı Oranının Etkisi

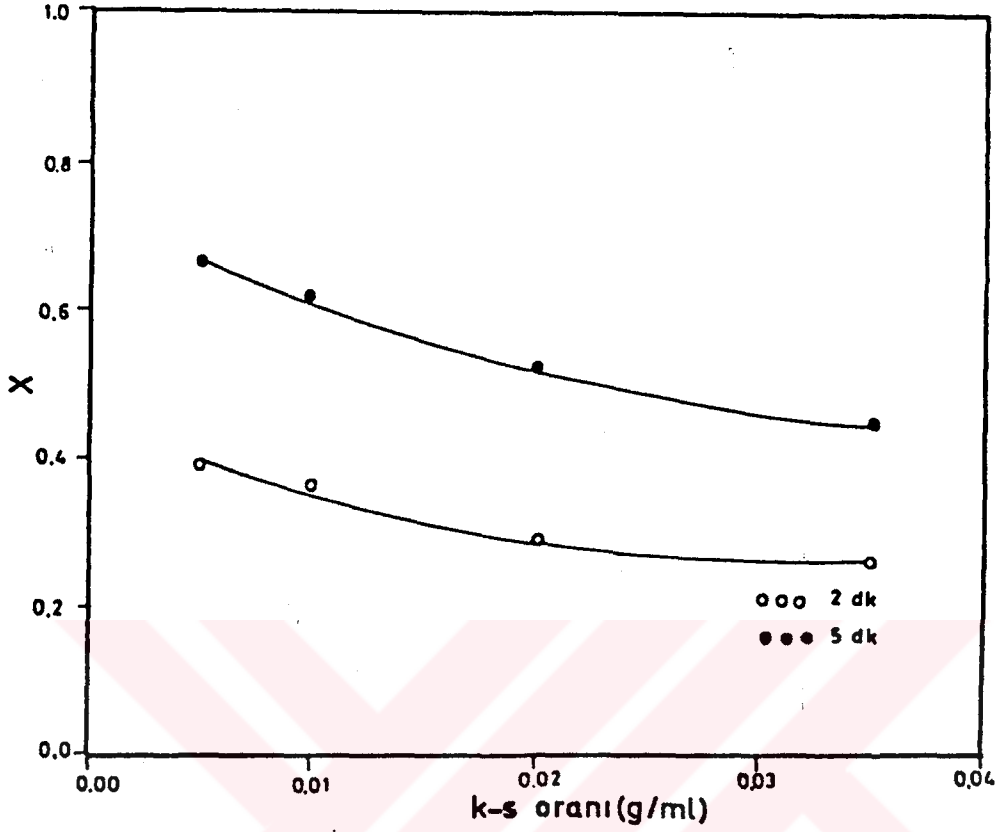
Asit Konst. : %20 (w/w)
 Sıcaklık : 25 C
 Tane Boyutu : -100+120 meş
 Karıştırma Hızı : 400 rpm

Katı-Sıvı Oranı (g/ml)	Zaman (dk.)	Çözeltiliye Geçen (% Ca) Miktarı	Dönüşüm Kesri x
0.5/100	1	4.843	0.2479
	2	7.605	0.3893
	3	9.903	0.51
	4	11.485	0.5879
	5	12.997	0.6653
	10	16.796	0.865
	15*	18.561	0.9501
	30*	19.301	0.992
1/100	1	4.489	0.2298
	2	7.113	0.3641
	3	8.478	0.4340
	5	12.105	0.6196
	7	14.272	0.735
	10	16.243	0.8365
	15	18.000	0.9216
	30*	18.785	0.9655
	45*	18.881	0.9704
	60*	18.970	0.975
2/100	1	3.481	0.1782
	2	5.704	0.2920
	3	7.818	0.4002
	5	10.258	0.5283
	7	13.284	0.6800
	10	14.841	0.7597
	15	17.322	0.8867
	30*	18.227	0.9330
	45*	18.756	0.964
	3.5/100	1	2.626
2		5.146	0.265
3		7.099	0.3634
5		8.703	0.4455
10		13.626	0.6975
15		15.942	0.821
30*		17.534	0.903
45*		18.533	0.9525

* Bu denemeler model türetilmesinde kullanılmamıştır.



Şekil 3.2.a.Katı-sıvı oranının çözünme hızı üzerine etkisi



Şekil 3.2.b. Katı-Sıvı oranının çözünme hızına etkisi

3.3.Asit konsantrasyonunun Etkisi

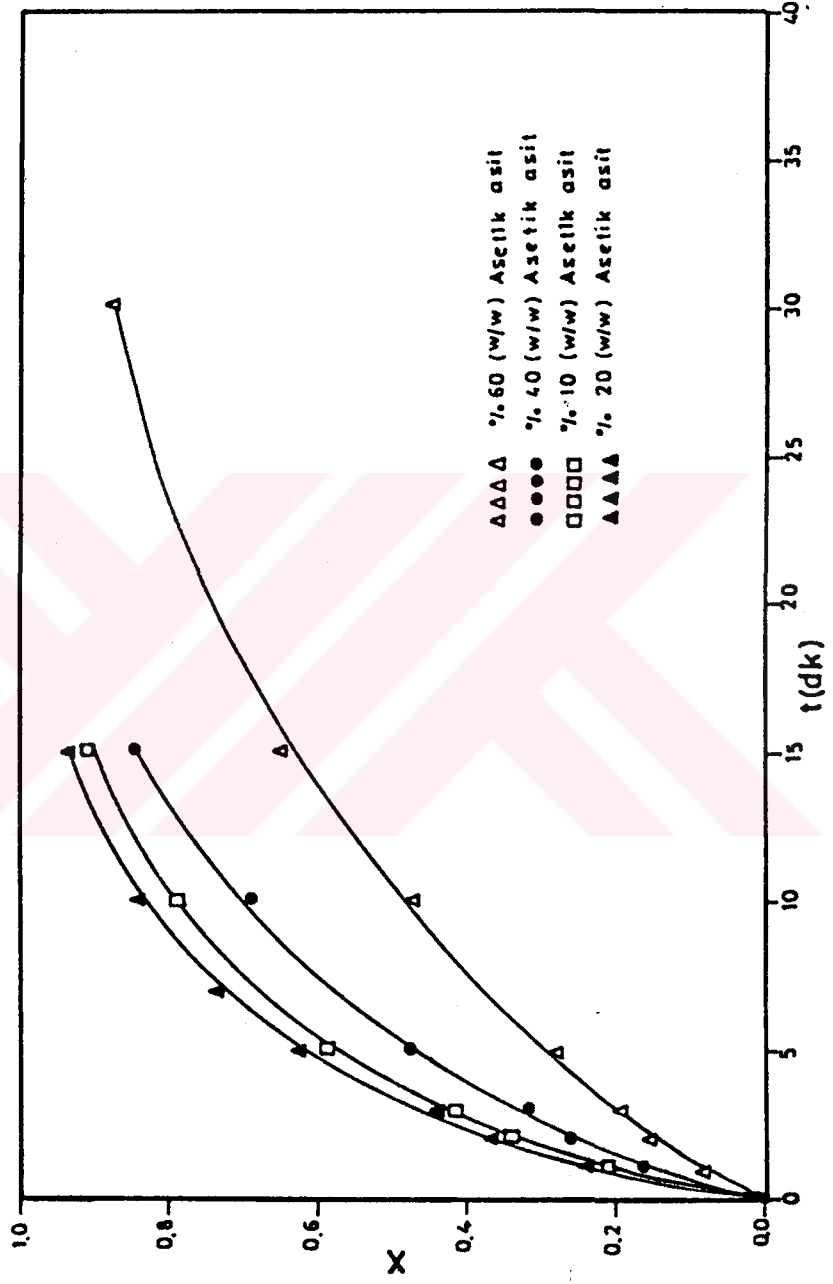
Asit konsantrasyonunun etkisi %10, 15, 20, 25, 35, 45 ve 60 (w/w) lik asetik asit konsantrasyonlarıyla incelenmiştir. Denemelerde sıcaklık 25°C, tane boyutu -100+120 meş, katı-sıvı oranı 1/100 (gr/ml), karıştırma hızı 400 rpm olarak sabit tutulmuştur. Deneme sonuçları Tablo 3.3.a da verilmiş, Şekil 3.3.a ve 3.3.b de grafik edilmiştir. Grafiklerden görüldüğü gibi çözünme hızı belirli bir asit konsantrasyonunda maksimuma ulaşmış daha sonra azalmaya başlamıştır.

Tablo 3.3.a Çözünme Hızı Üzerine Asit Konsantrasyonunun Etkisi

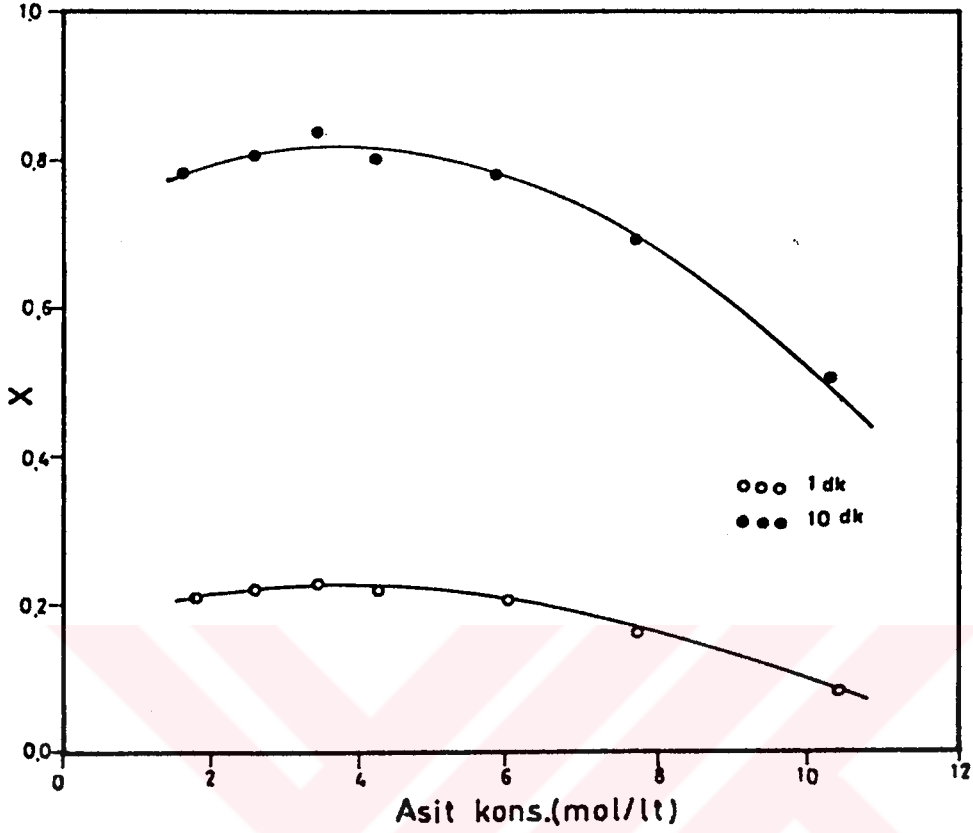
Tane Boyutu :-100+120 Meş
 Sıcaklık : 25 °C
 Katı/Sıvı : 1/100 (gr/ml)
 Karıştırma Hızı : 400 rpm

Asit Konst. (% w/w)	Zaman (dk.)	Çözültüye Geçen (% Ca) Miktarı	Dönüşüm Kesri x
%10 (1.675 M)	1	4.106	0.2102
	2	7.687	0.3423
	3	8.144	0.4169
	5	11.493	0.5883
	10	15.261	0.7812
	15	17.758	0.909
	30*	18.124	0.9315
	45*	18.577	0.9548
	60*	18.710	0.9616
%15 (2.520 M)	1	4.298	0.2200
	2	6.88	0.3522
	3	8.303	0.425
	5	11.741	0.601
	10	15.746	0.806
	15	17.922	0.9174
	30*	18.538	0.9528
	45*	18.747	0.9635
	60*	18.863	0.9695
%20 (3.365 M)	1	4.489	0.2298
	2	7.113	0.3641
	3	8.478	0.4340
	5	12.105	0.6196
	7	14.272	0.735
	10	16.243	0.8365
	15	18.000	0.9216
	30*	18.785	0.9655
	45*	18.881	0.9704
60*	18.970	0.975	
%25 (4.220 M)	1	4.258	0.218
	2	6.818	0.349
	3	8.279	0.4238
	5	11.647	0.5962
	10	15.681	0.8027
	15	17.818	0.9121
	30*	18.426	0.947
	45*	18.687	0.9604
	60*	18.687	0.9604
%35 (5.930 M)	1	4.02	0.2058
	2	6.642	0.3400
	3	8.07	0.4131
	5	11.41	0.584
	10	15.238	0.7800
	15	17.680	0.905
	30*	17.90	0.92
	45*	18.465	0.949
	60*	18.582	0.955
%45 (7.650 M)	1	3.161	0.1618
	2	5.097	0.2609
	3	6.091	0.3118
	5	9.279	0.4750
	10	13.475	0.6898
	15	16.425	0.8408
	30*	17.316	0.89
	45*	17.998	0.925
	60*	18.309	0.941
%60 (10.30 M)	1	1.602	0.0820
	2	2.932	0.1501
	3	3.632	0.1859
	5	5.413	0.2771
	10	8.836	0.4523
	15	12.688	0.6495
	30	17.062	0.8734
	45*	17.511	0.9
	60*	17.959	0.923

* Bu denemeler model türetilmesinde kullanılmamıştır.



Şekil 3.3.a.Asit konsantrasyonunun çözünme hızı üzerine etkisi



Şekil 3.3.b. Asit konsantrasyonunun çözünme hızına etkisi

3.4. $\text{Ca}(\text{OAc})_2$ Konsantrasyonunun Etkisi

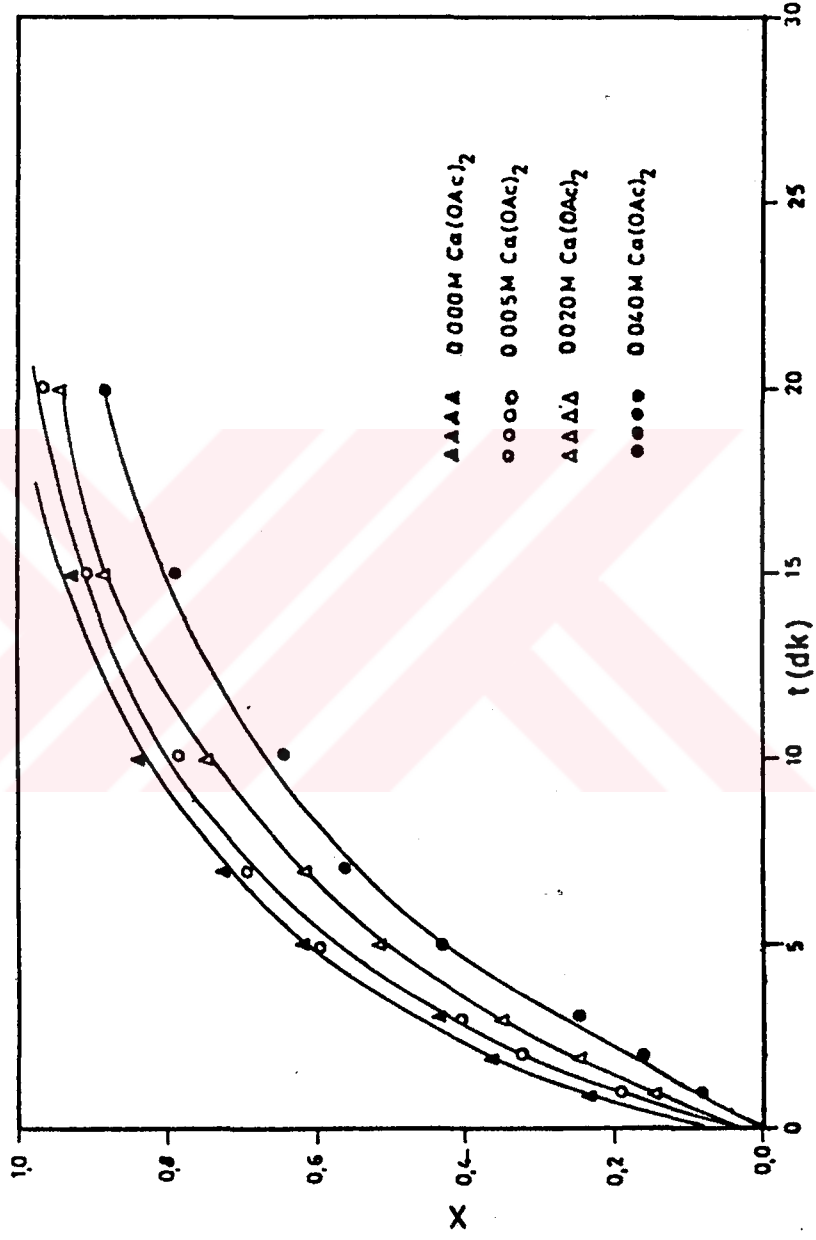
Bu etki 0.000, 0.005, 0.010, 0.020, 0.030, ve 0.040 M'lık $\text{Ca}(\text{OAc})_2$ konsantrasyonları için incelenmiştir. Denemelerde sıcaklık 25 °C, asetik asit konsantrasyonu %20 (w/w), tane boyutu -100+120 meş, katı-sıvı oranı 1/100 (gr/ml), karıştırma hızı 400 rpm olarak sabit tutulmuştur. Deneme sonuçları Tablo 3.4.a da verilmiş, Şekil 3.4.a ve Şekil 3.4.b de grafik edilmiştir. Tablo ve grafiklerden görüleceği gibi ortamdaki $\text{Ca}(\text{OAc})_2$ konsantrasyonu arttıkça çözünme hızı azalmaktadır.

Tablo 3.4.a Çözünme Hızı Üzerine Ca(OAc)₂ Konsantrasyonunun Etkisi

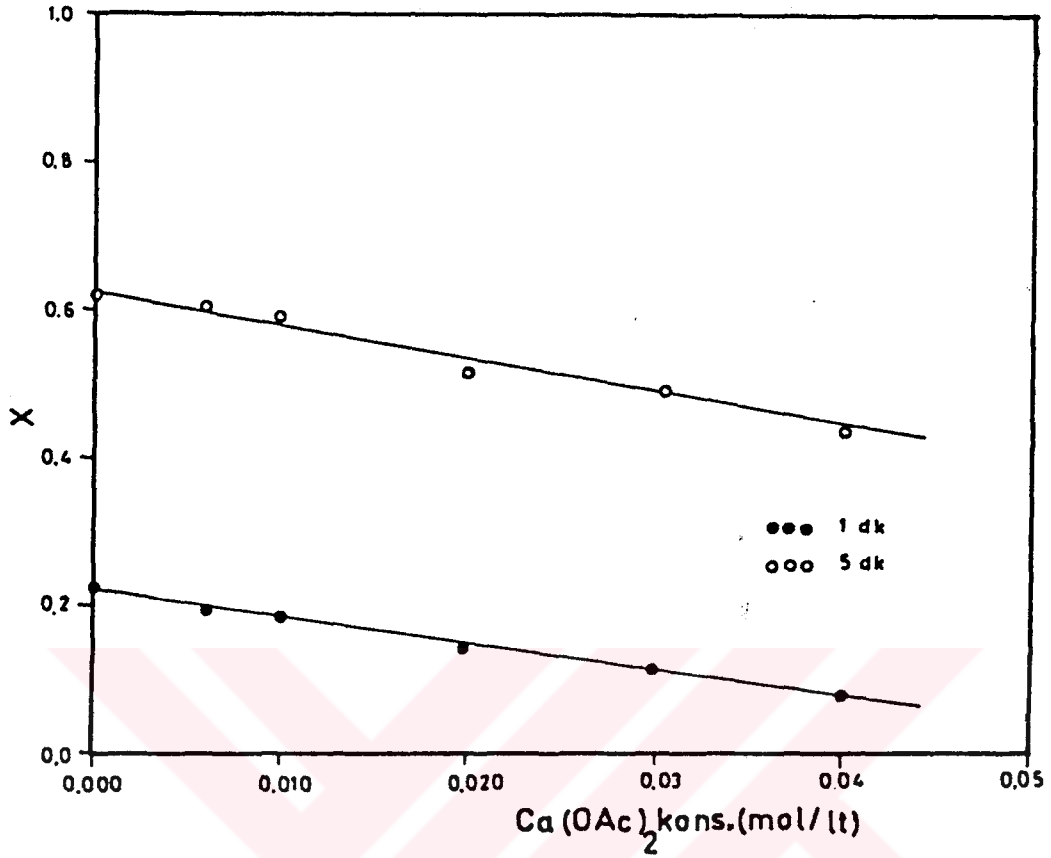
Asit Konst. : %20 (w/w)
 Sıcaklık : 25 C
 Katı/Sıvı : 1/100 (gr/ml)
 Karıştırma Hızı : 400 rpm
 Tane Boyutu :-100+120 Meş

Ca(OAc) ₂ Konst.	Zaman (dk.)	Çözültüye Geçen (% Ca) Miktarı	Dönüşüm Kesri x
0.000 M	1	4.489	0.2298
	2	7.113	0.3641
	3	8.478	0.434
	5	12.105	0.6196
	7	14.706	0.735
	10	15.951	0.8365
	15	18.000	0.9216
	30*	18.786	0.9655
	45*	18.881	0.9704
	60*	18.97	0.975
0.005 M	1	3.737	0.1913
	2	6.427	0.3290
	3	7.932	0.4060
	5	11.799	0.6040
	7	13.593	0.6958
	10	15.292	0.7828
	15	17.861	0.9143
	20*	18.832	0.964
	0.010 M	1	3.579
2		6.050	0.3097
3		7.054	0.3611
5		11.583	0.5929
7		12.942	0.6625
10		14.824	0.7588
15		17.633	0.9026
20		18.627	0.9535
0.020 M	1	2.795	0.1431
	2	4.7706	0.2442
	3	6.796	0.3479
	5	10.075	0.5157
	7	11.959	0.6122
	10	14.486	0.7415
	15	17.272	0.8841
	20*	18.406	0.9422
0.030 M	1	2.250	0.1152
	2	3.83	0.1961
	3	5.134	0.2628
	5	9.615	0.4922
	7	10.977	0.5619
	10	13.978	0.7155
	15	17.179	0.8794
	20	18.168	0.9300
0.040 M	1	1.573	0.0805
	2	3.192	0.1634
	3	4.67	0.2391
	5	8.55	0.4377
	7	10.977	0.5619
	10	12.429	0.6401
	15	15.435	0.7901
	20	17.299	0.8855

* Bu denemeler model türetilmesinde kullanılmamıştır.



Şekil 3.4.a. $\text{Ca}(\text{OAc})_2$ konsantrasyonunun çözünme hızı üzerine etkisi



Şekil 3.4.b. Ca(OAc)₂ konsantrasyonunun çözünme hızına etkisi

3.5. Reaksiyon Sıcaklığının Etkisi

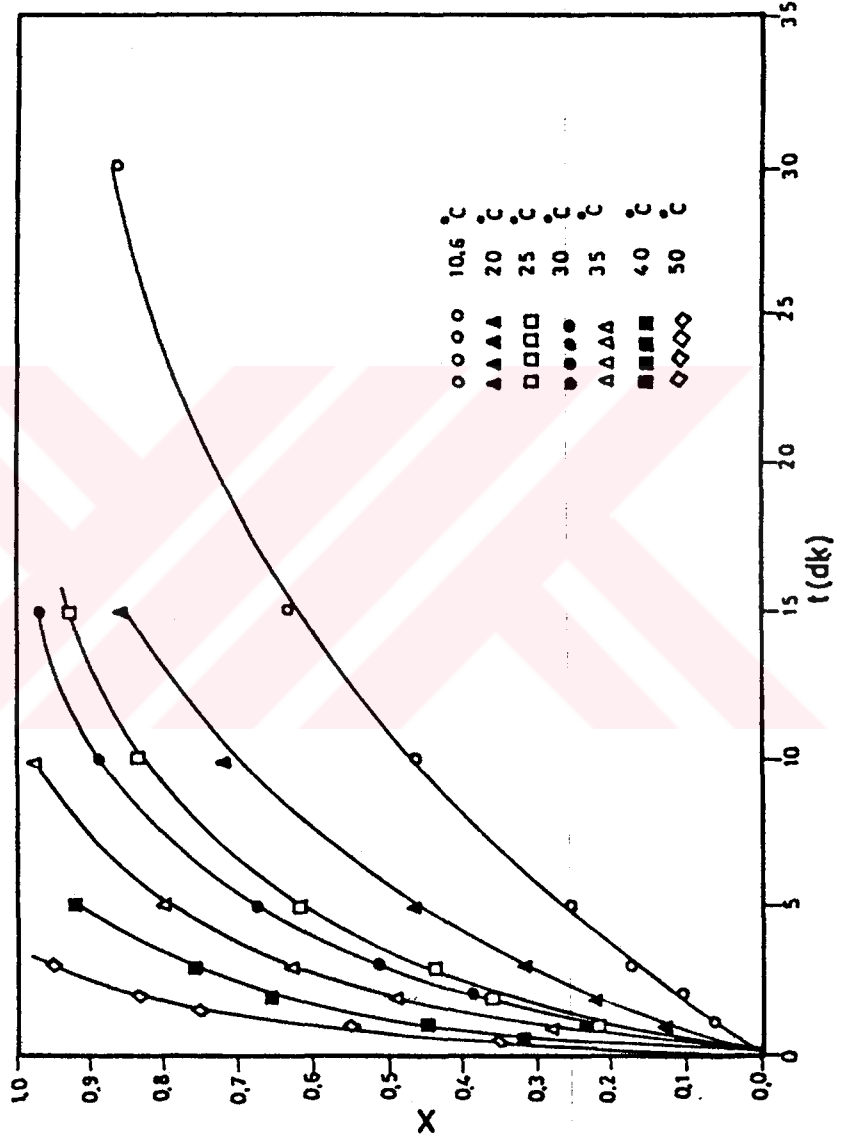
Reaksiyon sıcaklığının etkisi 10.6, 20, 25, 30, 35, 40 ve 50 °C sıcaklıkları için incelenmiştir. Denemelerde asetik asit konsantrasyonu %20 (w/w), tane boyutu-100+120 meş, katı-sıvı oranı 1/100 (gr/ml), karıştırma hızı 400 rpm olarak sabit tutulmuştur. Deneme sonuçları Tablo 3.5.a da verilmiş, Şekil 3.5.a ve 3.5.b de grafik edilmiştir. Tablo ve grafiklerden görüleceği gibi reaksiyon sıcaklığı arttıkça çözünme hızı artmaktadır.

Tablo 3.5.a Çözünme Hızı Üzerine Sıcaklığın Etkisi

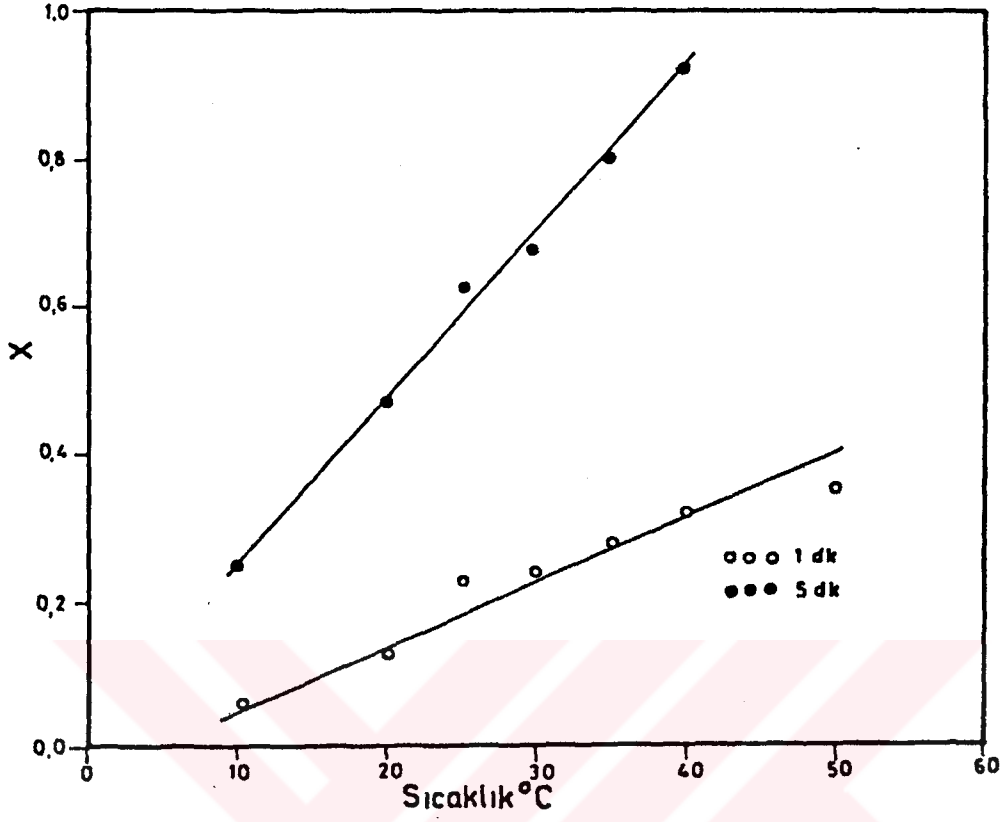
Asit Konst. : %20 (w/w)
Tane İriliği : -100+120 meş
Katı/Sıvı : 1/100 (gr/ml)
Karıştırma Hızı : 400 rpm

Sıcaklık °C	Zaman (dk.)	Çözeltiyeye Geçen (% Ca) Miktarı	Dönüşüm Kesri x
10.6	1	1.217	0.0623
	2	2.012	0.1030
	3	3.405	0.1743
	5	4.903	0.2510
	10	9.019	0.4617
	15	12.393	0.6344
	30	16.500	0.8446
	45*	18.00	0.9253
	60*	18.54	0.9579
20	1	2.423	0.1248
	2	4.3106	0.222
	3	6.175	0.318
	5	9.107	0.469
	10	14.04	0.723
	15	16.563	0.853
	30*	18.521	0.9519
	45*	18.679	0.96
	60*	18.825	0.9675
25	1	4.489	0.2298
	2	7.113	0.3641
	3	8.479	0.4340
	5	12.104	0.6196
	7	14.272	0.735
	10	16.243	0.8365
	15	18.000	0.9216
	30*	18.785	0.9655
	45*	18.881	0.9704
60*	18.970	0.975	
30	1	4.563	0.235
	2	7.52	0.3873
	3	10.029	0.5134
	5	13.192	0.6753
	10	17.300	0.8856
	15	18.745	0.9654
35	1	5.386	0.2774
	2	9.515	0.49
	3	12.213	0.629
	5	15.534	0.8
	10	18.792	0.9678
40	0.5	6.24	0.3195
	1	8.72	0.4465
	2	12.81	0.6555
	3	14.83	0.7589
	5	17.848	0.9192
50	0.5	6.796	0.35
	1	10.679	0.55
	1.5	14.631	0.7535
	2	16.208	0.8347
	3	18.446	0.95

* Bu denemeler model türetilmesinde kullanılmamıştır.



Şekil 3.5.a. Sıcaklığın gözünme hızı üzerine etkisi

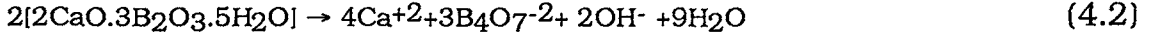
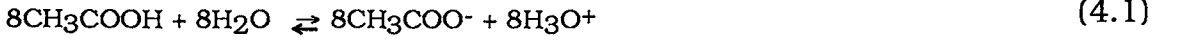


Şekil 3.5.b. Sıcaklığın çözünme hızına etkisi

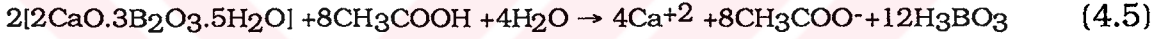
4. SONUÇ VE TARTIŞMA

4.1.Çözünme Reaksiyonları

Bu sistemde aşağıdaki reaksiyonların oluştuğu düşünülmüştür.



Buna göre toplam reaksiyon şu şekilde olmalıdır.



4.2. Kolemanit Cevherinin Çözündürülme Kinetiği

4.2.1. Hız Kontrol Mekanizması

Değişik parametreler kullanılarak yapılan denemelere ait sonuçlar heterojen modellere uygulanmış, bunlar için grafikler çizilmiş ve korelasyon katsayıları hesaplanmıştır. Bu hesaplamalar neticesinde reaksiyon hızının heterojen akışkan-akışkan reaksiyonlar için birinci mertebe hız ifadesine uyduğu tesbit edilmiştir. Bu hız ifadesi için t ye karşı $-\ln(1-X)$ değerleri Tablo 4.1, 4.2, 4.3, 4.4 ve 4.5. de verilmiş, Şekil4.1, 4.2, 4.3, 4.4 ve 4.5. de grafik olarak gösterilmiştir. Diğer modellerle ilgili hesaplamalar Ek B'de toplu olarak verilmektedir.

Tablo 4.1. Tane Boyutunun Çözünme Hızına Etkisi

Tane Boyutu meş	t	x	-ln (1-X)	k ₁	r
-100 +120	1	0.2298	0.2611	0.1666	0.998
	2	0.3641	0.4527		
	3	0.4340	0.5692		
	5	0.6196	0.9665		
	7	0.7350	1.3280		
	10	0.8365	1.8109		
	15	0.9216	2.5459		
	30*	0.9655	3.3167		
	45*	0.9704	3.52		
	60*	0.975	3.688		
-120 +140	1	0.2468	0.2834	0.2078	0.998
	2	0.4240	0.5516		
	3	0.5100	0.7133		
	5	0.6885	1.1664		
	7	0.8040	1.6296		
	10	0.8920	2.2256		
	15	0.9540	3.0791		
	30*	0.977	3.7722		
	45*	0.995	5.298		
	-140 +170	1	0.3359		
2		0.4926	0.6785		
3		0.5762	0.8585		
4		0.6636	1.0895		
5		0.7600	1.4271		
7		0.8606	1.4704		
10		0.9300	2.6593		
15*		0.968	3.442		
30*		0.986	4.2687		
-170 +200		0.5	0.2950	0.3496	0.2952
	1	0.4138	0.5341		
	2	0.5285	0.7518		
	3	0.6723	1.1157		
	5	0.8131	1.6772		
	7	0.9013	2.3157		
	10	0.9529	3.0555		
	15*	0.978	3.8167		

* Bu denemeler model türetilmesinde kullanılmamıştır.

Tablo 4.2. Katı-Sıvı Oranının Çözünme Hızına Etkisi

Katı-Sıvı Oranı gr/ml	t	x	-ln (1-X)	k ₂ '	r
0.5/100	1	0.2479	0.2849	0.19852	0.998
	2	0.3893	0.4931		
	3	0.5100	0.7133		
	4	0.5879	0.8865		
	5	0.6653	1.0945		
	10	0.8650	2.0025		
	15*	0.9501	2.9977		
	30*	0.991	4.7105		
1/100	1	0.2298	0.2611	0.1666	0.998
	2	0.3641	0.4527		
	3	0.4340	0.5692		
	5	0.6196	0.9665		
	7	0.7350	1.328		
	10	0.8365	1.8109		
	15	0.9216	2.5459		
	30*	0.9655	3.3668		
	45*	0.9704	3.52		
	60*	0.975	3.688		
2/100	1	0.1782	0.1963	0.14624	0.998
	2	0.2920	0.3453		
	3	0.4002	0.5112		
	5	0.5283	0.7514		
	7	0.6800	1.1394		
	10	0.7597	1.4259		
	15*	0.8867	2.1777		
	30*	0.933	2.703		
	45*	0.964	3.324		
3.5/100	1	0.1344	0.1443	0.1133	0.998
	2	0.2650	0.3079		
	3	0.3634	0.4516		
	5	0.4455	0.5897		
	10	0.6975	1.1957		
	15	0.8210	1.7204		
	30*	0.903	2.333		
	45*	0.9515	3.026		

* Bu denemeler model türetilmesinde kullanılmamıştır.

Tablo 4.3. Asit Konsantrasyonunun Çözünme Hızına Etkisi

Asit Konsant. (% w/w)	t	x	-ln (1-X)	k'	r
%10	1	0.2102	0.2360	0.1534	0.9989
	2	0.3423	0.4190		
	3	0.4169	0.5394		
	5	0.5883	0.8875		
	10	0.7812	1.5196		
	15	0.909	2.3970		
	30*	0.9315	3.6809		
	45*	0.9543	3.0856		
	60*	0.9616	3.259		
%15	1	0.2200	0.2485	0.1612	0.9988
	2	0.3522	0.4342		
	3	0.4250	0.5534		
	5	0.6010	0.9188		
	10	0.8060	1.6399		
	15	0.9174	2.4937		
	30*	0.9528	3.0533		
	45*	0.9635	3.31		
	60*	0.9695	3.49		
%20	1	0.2298	0.2611	0.1666	0.998
	2	0.3641	0.4527		
	3	0.4340	0.5692		
	5	0.6196	0.9665		
	8	0.7350	1.328		
	10	0.8365	1.8109		
	15	0.9216	2.5459		
	30*	0.9655	3.3668		
	45*	0.9704	3.52		
60*	0.975	3.688			
%25	1	0.2180	0.2459	0.1575	0.9988
	2	0.349	0.4292		
	3	0.4238	0.5513		
	5	0.5962	0.9068		
	10	0.8027	1.6230		
	15	0.9121	2.4315		
	30*	0.947	2.9374		
	45*	0.9604	3.229		
	%35	1	0.2058		
2		0.3400	0.4155		
3		0.4131	0.5329		
5		0.584	0.8770		
10		0.7800	1.5141		
15		0.9050	2.3538		
30*		0.92	2.525		
45*		0.949	2.976		
60*		0.955	3.101		
%45	1	0.1618	0.1765	0.1186	0.9987
	2	0.2609	0.3023		
	3	0.3118	0.3737		
	5	0.4750	0.6444		
	10	0.6898	1.1705		
	15	0.8408	1.8376		
	30*	0.89	2.207		
	45*	0.925	2.59		
	60*	0.941	2.83		
%60	1	0.082	0.0855	0.0687	0.999
	2	0.1501	0.1626		
	3	0.1859	0.2056		
	5	0.2771	0.3245		
	10	0.469	0.6330		
	15	0.6495	1.0484		
	30	0.8734	2.0667		
	45*	0.9	2.302		
	60*	0.923	2.564		

* Bu denemeler model türetilmesinde kullanılmamıştır.

Tablo 4.4. $\text{Ca}(\text{OAc})_2$ Konsantrasyonunun Çözünme Hızına Etkisi

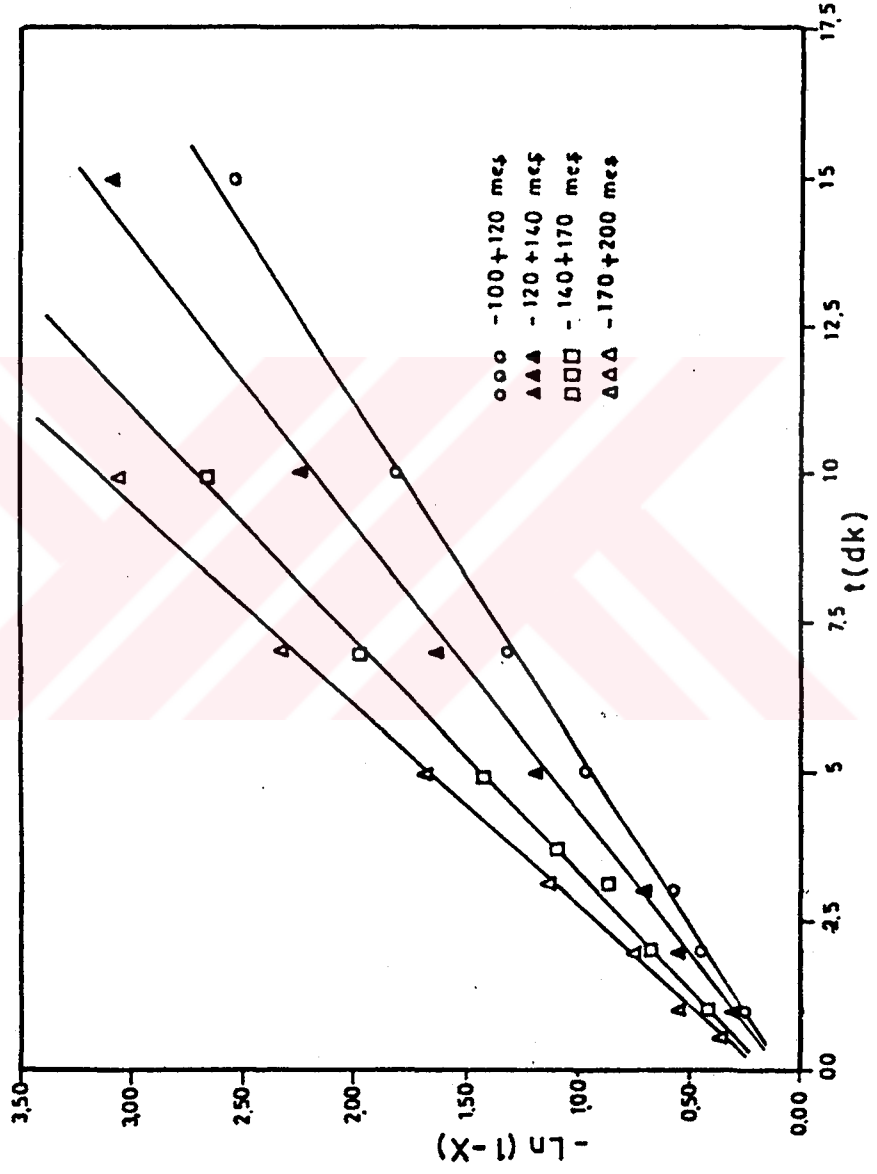
$\text{Ca}(\text{OAc})_2$ Konsan. (mol/lit)	t	x	$-\ln(1-X)$	k'	r			
0.000	1	0.2298	0.2611	0.1666	0.998			
	2	0.3641	0.4527					
	3	0.4340	0.5692					
	5	0.6196	0.9665					
	7	0.7350	1.328					
	10	0.8365	1.8109					
	15	0.9216	2.5459					
	30*	0.9655	3.3667					
	45*	0.9704	3.52					
	60*	0.975	3.688					
0.005	1	0.1913	0.2123	0.1583	0.998			
	2	0.3290	0.3989					
	3	0.4060	0.5208					
	5	0.604	0.9263					
	7	0.6958	1.1900					
	10	0.7828	1.5269					
	15	0.9143	2.4569					
	20*	0.964	3.3242					
	0.010	1	0.1832			0.2024	0.15088	0.998
		2	0.3097			0.3706		
3		0.3611	0.448					
5		0.5929	0.8987					
7		0.6625	1.0862					
10		0.7588	1.4221					
15		0.9026	2.3289					
20		0.9535	3.0683					
0.020		1	0.1431	0.1544	0.1409	0.999		
	2	0.2442	0.2800					
	3	0.3479	0.4276					
	5	0.5157	0.7250					
	7	0.6122	0.9473					
	10	0.7415	1.3529					
	15	0.8841	2.1550					
	20*	0.9422	2.8507					
	0.030	1	0.1152	0.1224			0.1438	0.998
2		0.1961	0.2183					
3		0.2628	0.3049					
5		0.4922	0.6777					
7		0.5619	0.8253					
10		0.7155	1.257					
15		0.8795	2.1152					
20		0.93	2.6593					
0.040		1	0.0805	0.084	0.1077	0.998		
	2	0.1634	0.1784					
	3	0.2391	0.2733					
	5	0.4377	0.5757					
	7	0.5619	0.8253					
	10	0.6401	1.0219					
	15	0.7901	1.5611					
	20	0.8855	2.1672					

* Bu denemeler model türetilmesinde kullanılmamıştır.

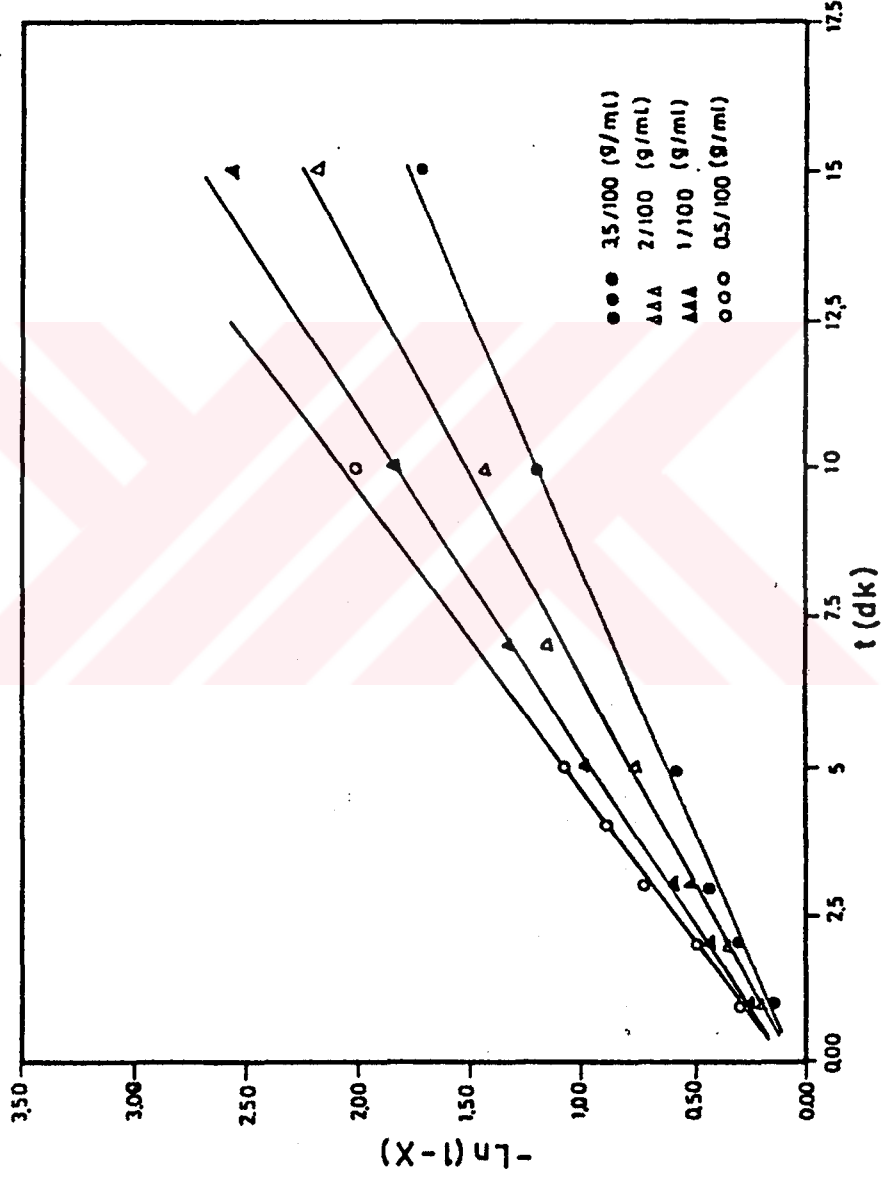
Tablo 4.5. Sıcaklığın Çözünme Hızına Etkisi

Sıcaklık °C	t	x	-ln (1-X)	k ₃ '	r
10.6	1	0.0623	0.0643	0.0672	0.999
	2	0.1030	0.1087		
	3	0.1743	0.1915		
	5	0.2510	0.2890		
	10	0.4617	0.6193		
	15	0.6344	1.0062		
	30	0.8646	2.0000		
	45*	0.9253	2.5942		
60*	0.9579	3.1677			
20	1	0.1248	0.1333	0.1285	0.9999
	2	0.2220	0.2500		
	3	0.3180	0.3833		
	5	0.4690	0.6333		
	10	0.7230	1.2833		
	15	0.8530	1.9166		
	30*	0.9519	3.034		
	45*	0.96	3.218		
60*	0.9675	3.426			
25	1	0.2298	0.2611	0.1666	0.9979
	2	0.3641	0.4530		
	3	0.4340	0.5690		
	5	0.6196	0.9670		
	7	0.7350	1.3280		
	10	0.8365	1.8109		
	15	0.9216	2.5459		
	30*	0.9655	3.3668		
	45*	0.9704	3.52		
	60*	0.975	3.688		
30	1	0.2350	0.2680	0.2349	0.9969
	2	0.3873	0.4899		
	3	0.5134	0.7203		
	5	0.6753	1.1249		
	10	0.8856	2.1680		
	15	0.9654	3.3640		
35	1	0.2774	0.3250	0.3420	0.9986
	2	0.4900	0.6730		
	3	0.6290	0.9940		
	5	0.8000	1.6100		
	10	0.9678	3.4360		
40	0.5	0.3195	0.3849	0.4840	0.9974
	1	0.4465	0.5915		
	2	0.6555	1.0657		
	3	0.7589	1.4225		
	5	0.9192	2.5157		
50	0.5	0.3500	0.4308	0.9913	0.9965
	1.5	0.5500	0.7936		
	2	0.7535	1.4000		
	3	0.8347	1.8000		
		0.9500	2.9957		

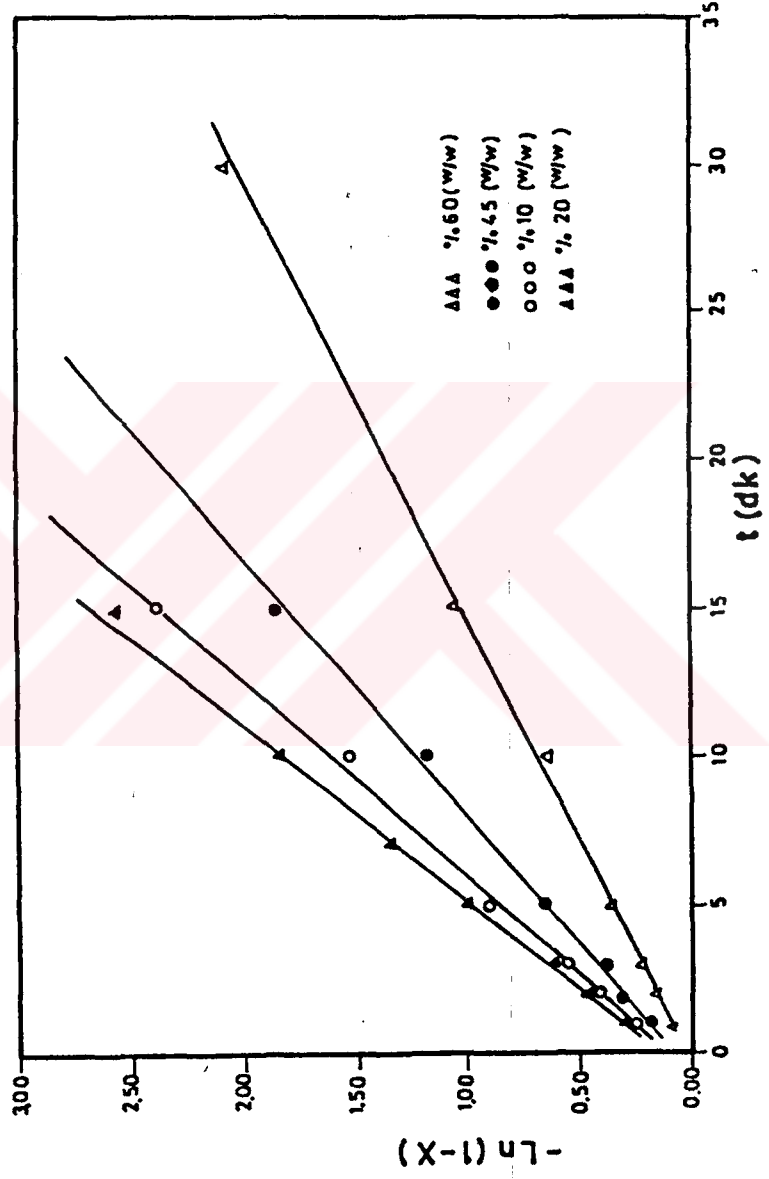
* Bu denemeler model türetilmesinde kullanılmamıştır.



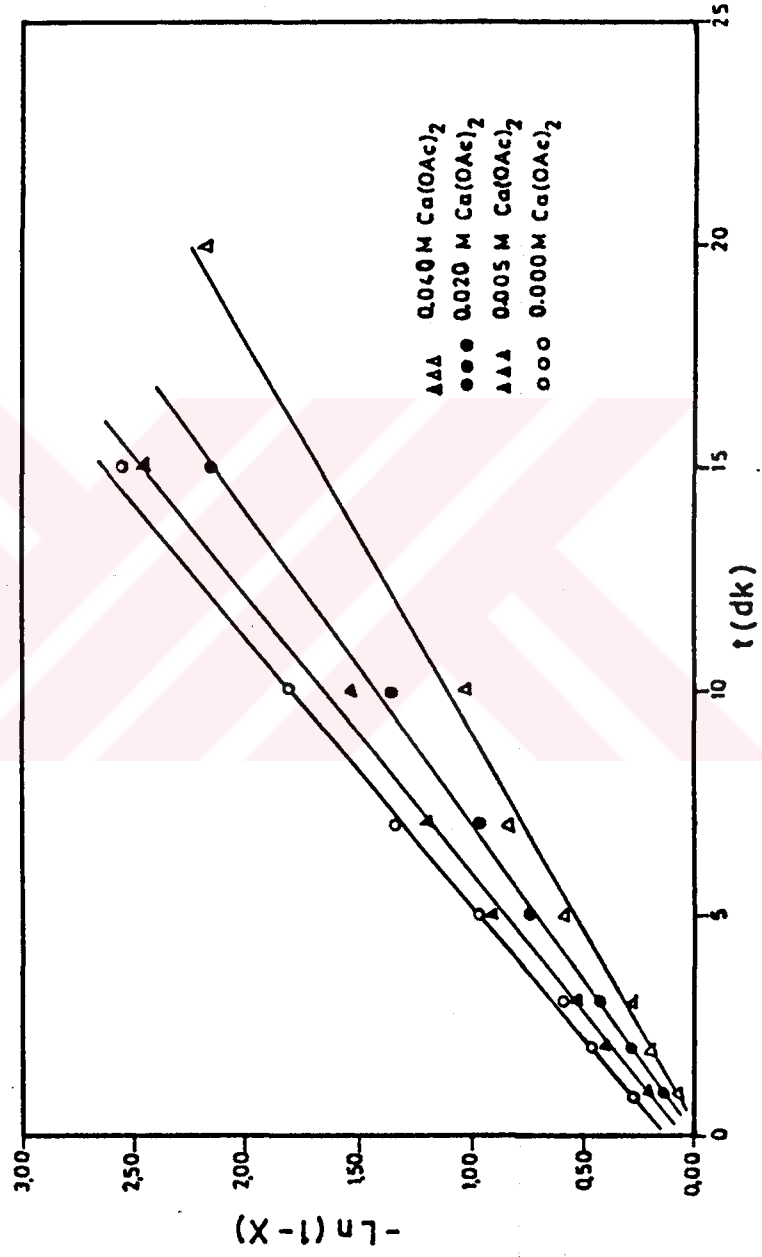
Şekil 4.1. Değişik tane boyutları için t ye karşı $-\ln(1-X)$ grafiği



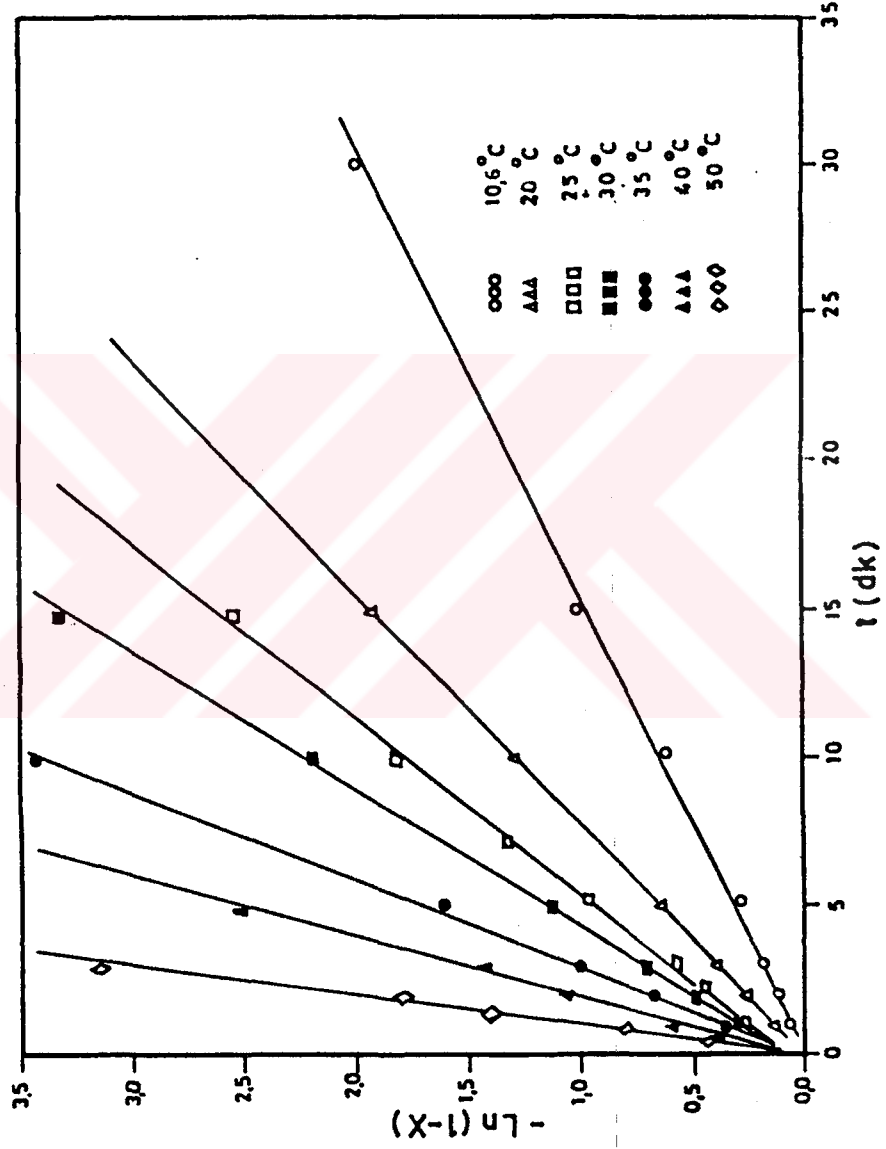
Şekil 4.2. Değişik katı-sıvı oranları için t ye karşı $-\ln(1-X)$ grafiği



Şekil 4.3. Değişik asit konsantrasyonları için t ye karşı $-\ln(1-X)$ grafiği



Şekil 4.4. Değişik Ca(OAc)₂ konsantrasyonları için t ye karşı -Ln(1-X) grafiği



Şekil 4.5. Değişik sıcaklıklar için t ye karşı $-\ln(1-X)$ grafiği

4.2.2. Parametrelerin Hız Üzerindeki Etkisi

Her bir parametrenin hız üzerine belirli bir etkisinin olduğu açıktır. Bunun için, aşağıdaki şekilde türetilen bir eşitlik ile bu etkiler hız ifadesine katılmıştır.

Bu amaçla hızı etkileyen parametreler olan tane boyutu, katı-sıvı oranı ve sıcaklık dikkate alınmıştır.

a) Tane Boyutunun Etkisi

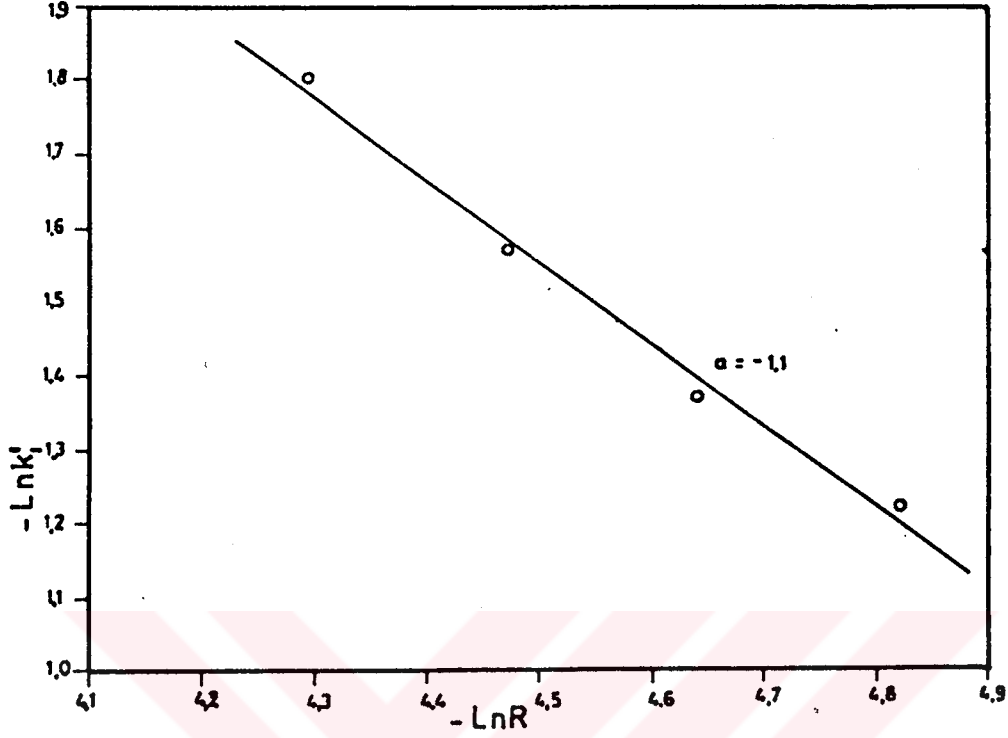
Tane boyutu ile k_1' arasında

$$k_1' = k_1 [R]^a \quad (4.6)$$

şeklinde bir ilişkinin olduğu kabul edilerek $-\ln k_1'$ ile $-\ln R$ arasında grafik çizilmiştir (Şekil 4.6). k_1' , R , $\ln k_1'$ ve $\ln R$ değerleri Tablo 4.6. da verilmiştir. Şekil 4.6'daki grafiğin eğiminden $a = -1.1$ olduğu bulunmuştur.

Tablo 4.6. Tane Boyutları İçin k_1' , R , $\ln k_1'$ ve $\ln R$ Değerleri.

Boyut (meş)	k_1'	$\ln k_1'$	$R \times 10^4 \text{cm}$	$\ln R$
-100+120	0.1666	-1.8	137	-4.29
-120+140	0.2078	-1.57	115	-4.47
-140+170	0.2533	-1.373	96.5	-4.64
-170+200	0.2952	-1.22	81	-4.82



Şekil 4.6. $-\text{Ln}k'_1$ nün $-\text{Ln}R$ ye karşı grafiği

b) Katı-Sıvı Oranının Etkisi

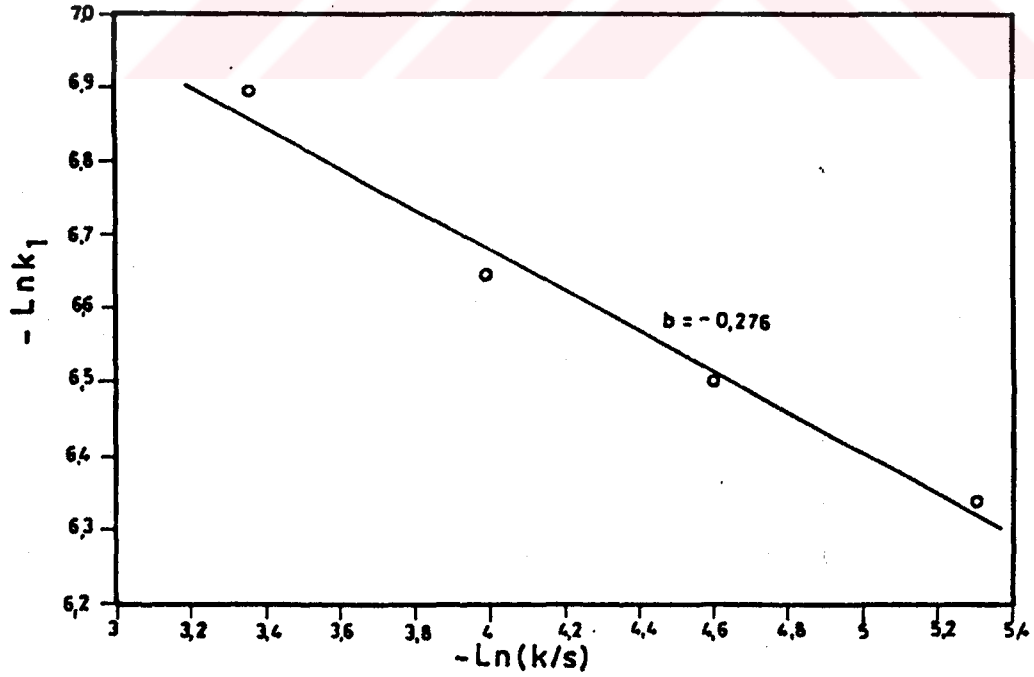
Katı-sıvı oranı ile k_1 arasında

$$k_1 = k_2 [K/S]^b \quad (4.7)$$

şeklinde bir ilişkinin olduğu kabul edilerek $-\ln k_1$ ile $-\ln[K/S]$ arasında grafik çizilmiştir (Şekil 4.7). Bunlara ilişkin değerler Tablo 4.7. de verilmiştir. Şekil 4.7. deki grafiğin eğiminden $b = -0.276$ olarak bulunmuştur.

Tablo 4.7. Katı-Sıvı Oranları İçin k_2' , k_1 , $\ln k_1$ ve $\ln K/S$ değerleri

Katı-Sıvı Oranları	k_2'	k_2'		$\ln k_1$	$\ln(K/S)$
		$k_1 = \frac{\quad}{R-1.1}$			
0.5/100	0.19852	$1.771 \cdot 10^{-3}$		-6.336	-5.298
1/100	0.1666	$1.499 \cdot 10^{-3}$		-6.503	-4.605
2/100	0.14624	$1.305 \cdot 10^{-3}$		-6.642	-3.912
3.5/100	0.11333	$1.011 \cdot 10^{-3}$		-6.897	-3.352

Şekil 4.7. $-\ln k_1$ in $-\ln(K/S)$ ye karşı grafiği

c) Sıcaklığın Etkisi

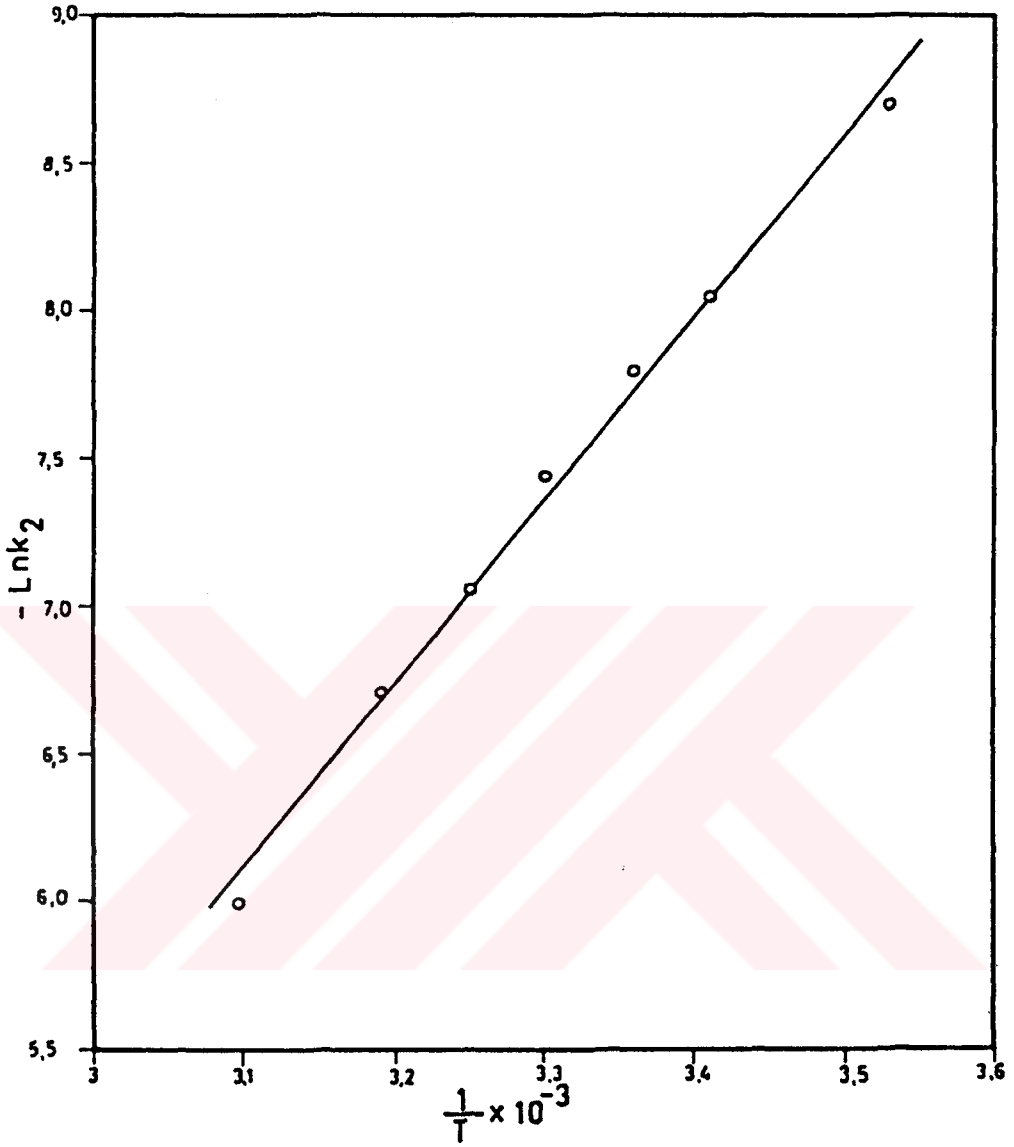
Bu amaçla sıcaklık ile k_2 arasında

$$k_2 = k_3 e^{-E/RT} \quad (4.8)$$

bağıntısının olduğu kabul edilmiş ve $\ln k_2$ ile $1/T$ arasında bir grafik çizilmiştir (Şekil 4.8). k_3' , k_2 , T , $\ln k_2$ ve $1/T$ değerleri Tablo 4.8. de verilmiştir. Bu grafiğin eğiminden $E=12326 \text{ cal/mol.}^\circ\text{K}$ ve $k_3=4,97 \times 10^5$ olarak bulunmuştur.

Tablo 4.8. Sıcaklıklar için k_3' , k_2 , $-\ln k_2$ ve $1/T$ değerleri

Sıcaklıklar °C	k_3'	$k_2 = \frac{k_3'}{R^{-1.1} \times (K/S)^{-0.276}}$	T(°K)	$1/T \cdot 10^{-3}$	$\ln k_2$
10.6	0.0672	$1.683 \cdot 10^{-4}$	282.6	3.53	-8.6897
20	0.12848	$3.216 \cdot 10^{-4}$	293	3.41	-8.0422
25	0.1666	$4.159 \cdot 10^{-4}$	298	3.36	-7.785
30	0.23486	$5.879 \cdot 10^{-4}$	303	3.3	-7.439
35	0.342	$8.562 \cdot 10^{-4}$	308	3.25	-7.063
40	0.484	$12.11 \cdot 10^{-4}$	313	3.19	-6.716
50	0.9913	$24.81 \cdot 10^{-4}$	323	3.1	-5.999



Şekil 4.8. $-\text{Ln}k_2$ nin $\frac{1}{T}$ ye karşı grafiği

Son eşitlikte bulunan değerler yerine konulursa

$$k_2 = 4.97 \cdot 10^5 \cdot e^{-6203/T} \quad (4.9)$$

şeklini alır.

$$k_2 = k_3' / R \cdot 1.1 [K/S]^{-0.276} \quad (4.10)$$

$$k_3' = 4.97 \cdot 10^5 \cdot R^{-1.1} [K/S]^{-0.276} \cdot e^{-6203/T} \quad (4.11)$$

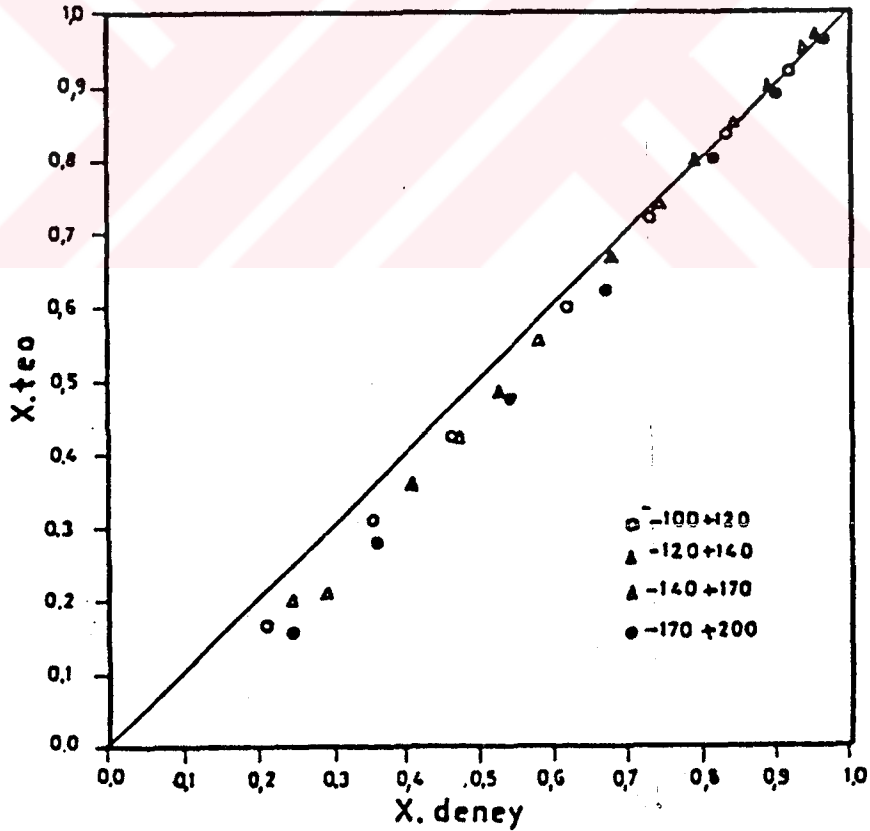
olarak bulunur.

k_3' değeri homojen hız ifadesinde yerine konulursa, kolemanitin asetik asidin sulu çözeltilerindeki çözünürlüğü için.

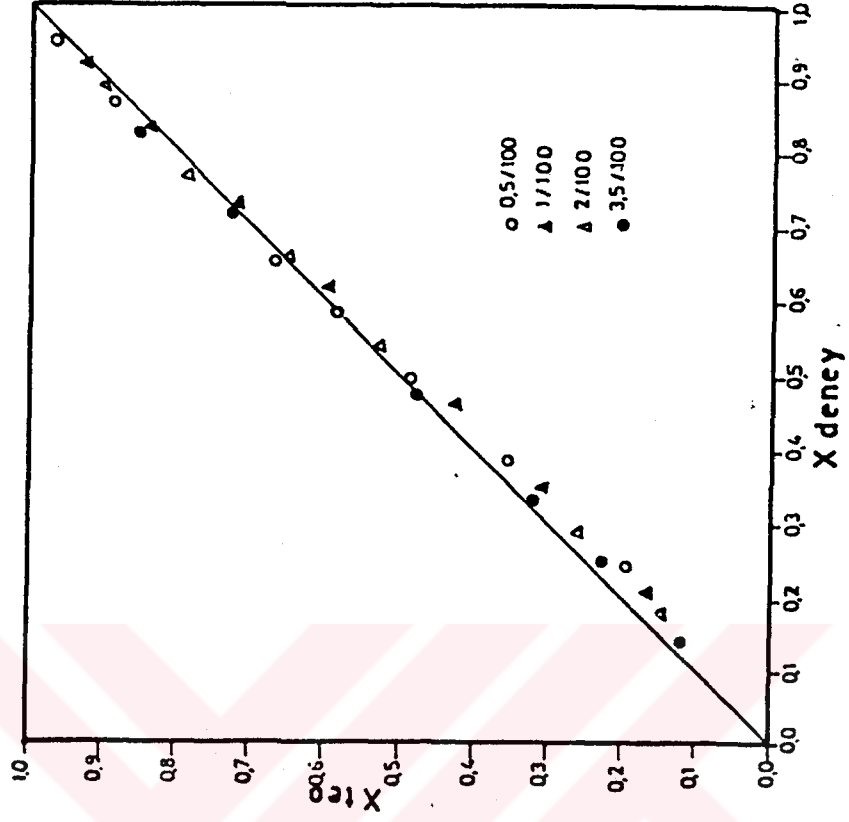
$$-\ln(1-X) = k_3' \cdot t \quad (4.12)$$

$$-\ln(1-X) = [4.97 \cdot 10^5 \cdot R^{-1.1} [K/S]^{-0.276} \cdot e^{-6203/T}] \cdot t \quad (4.13)$$

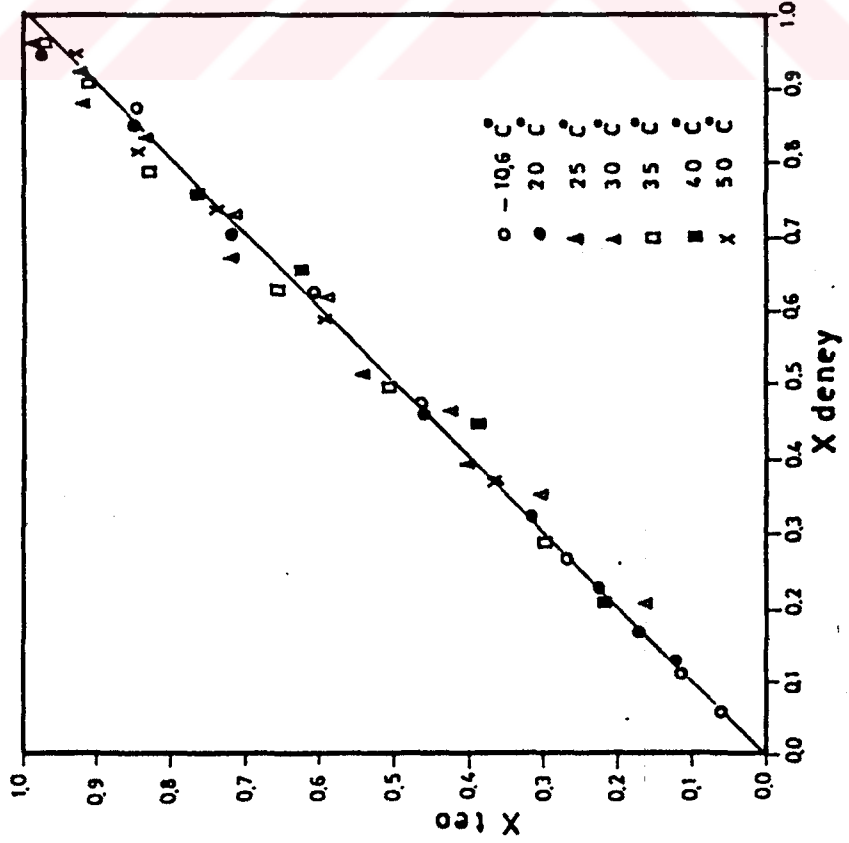
ifadesi elde edilir. Bu türetilen eşitlikten, değişik parametrelerin tüm zamanları için X teorik'ler hesaplanmıştır. Parametrelere ait deneysel ve teorik dönüşüm değerleri Şekil 4.9, 4.10, ve 4.11. de grafik edilmiştir.



Şekil 4.9. Tane boyutu için deneysel X değerlerine karşı teorik değerlerin grafiği



Şekil 4.10. Katı-sıvı oranları için deneysel X değerlerine karşı teorik X değerlerinin grafiği



Şekil 4.11. Sıcaklıklar için deneysel X değerlerine karşı teorik X değerlerinin grafiği

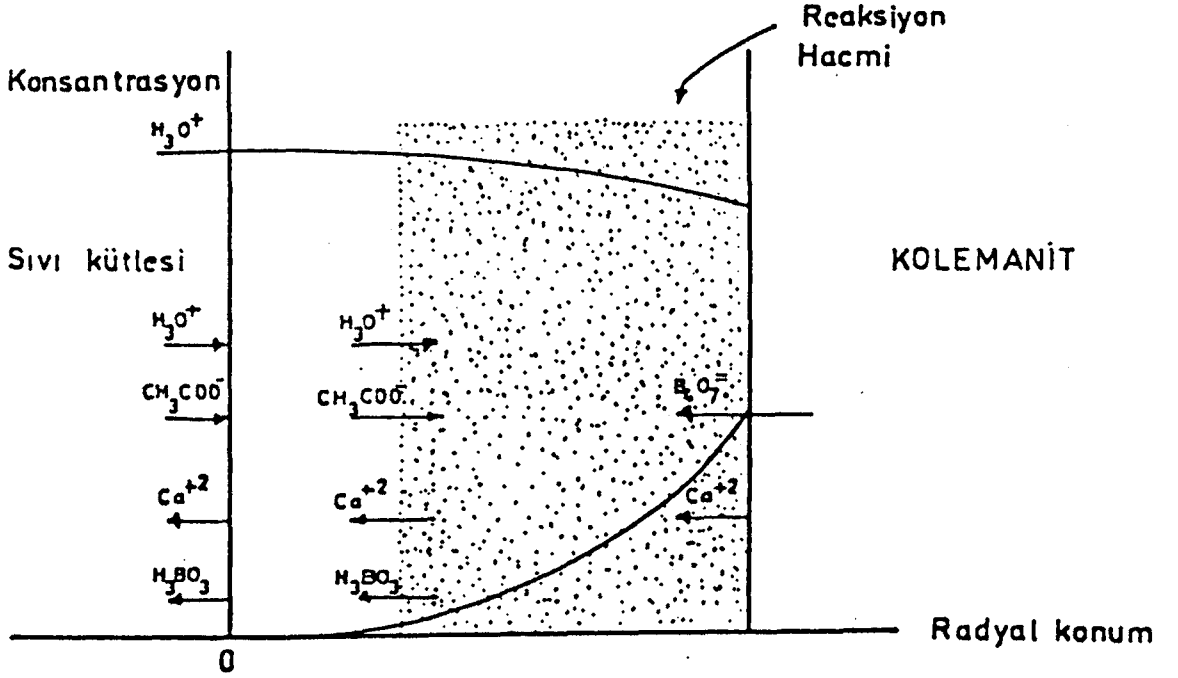
4.3.Tartışma

Parametrelerin Etkisi

a)Tane boyutu küçüldükçe çözünme hızı artmıştır. Bu, birim ağırlıktaki madde yüzeyinin tane boyutu küçüldükçe artmasından ileri gelen normal bir sonuçtur.

b)Katı-sıvı oranı arttıkça çözünme hızı azalmıştır. Katı-sıvı oranı arttıkça birim miktar katıya karşılık gelen akışkan miktarının azalması, bu akışkan içerisine geçen borik asit miktarının artması ve asetik asit konsantrasyonunun azalması dolayısıyla reaksiyonu yürütücü kuvvet olan konsantrasyon farkı azalmakta ve bunun sonucu olarak da difüzyon hızı yavaşlamaktadır. Netice itibariyle çözünme hızının azalması normal bir sonuçtur.

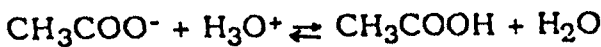
c)%20 (w/w)'ye kadar olan asetik asit konsantrasyonları çözünme hızını artırıcı, daha büyük asit konsantrasyonları ise azaltıcı etki yapmıştır. Bu durum belirli bir konsantrasyondan sonra konsantrasyon arttıkça borik asitin oluşma hızının artmasına ve borik asit oluşma hızının borik asitin çözeltiye difüzyon hızından daha fazla olmasına atfedilmiştir. Böylece reaksiyon bölgesinde borik asit konsantrasyonu artmakta ve neticede kristallenerek bir borik asit filmi oluşturmaktadır. Bu borik asit filminin oluşumu reaksiyonun daha da yavaşlamasına neden olmakta ve hız sabitini de değiştirmektedir. Buradaki çözünme olayları bir sıvı filmi içerisinde meydana gelmektedir. Bu sıvı filmi içerisinde reaksiyon çok hızlı şekilde ve yalancı 1. mertebe kinetiğine uygun olarak meydana gelmektedir (Bkz. Ek A). Reaksiyon sisteminde sıvı kütlesinden hidronyum iyonları, katı kütlesinden Ca^{+2} ve $B_4O_7^{-2}$ iyonları difüzlenmekte bu iyonlar filmi içerisinde bir reaksiyon hattında veya bölgesinde çok hızlı bir şekilde reaksiyon vererek borik asit oluşturmaktadır. Borik asit doygunluk değerine ulaştıktan sonra bir katı filmi oluşturmakta ve bu film H_3O^+ ve $B_4O_7^{-2}$ iyonları arasındaki reaksiyonu difüzyonu yavaşlatarak azaltmaktadır.



Şekil 4.12. Asetik asit ile kolemanit arasındaki sıvı-sıvı reaksiyonunun konsantrasyon profili.

Bu nedenle belirli bir konsantrasyondan sonra (%20 w/w) bu film dolayısıyla çözünme hızında azalma görülmektedir. Diğer taraftan asit konsantrasyonu arttıkça borik asidin çözünürlüğü azalmaktadır (18). Bu da iddiamızı doğrular mahiyettedir. Parametrelerle yapılan çalışmaların çoğunda belirli bir süreden sonra oluşan borik asit kristalleri dolayısıyla çözünme hızının yavaşladığı ve bunun da reaksiyon kinetiğini etkileyici rol oynadığı görülmüştür.

d) $Ca(OAc)_2$ konsantrasyonunun artması ile reaksiyon hızı yavaşlamıştır. Bu ise çok hızlı reaksiyon dolayısıyla ortamda oluşan CH_3COO^- iyonlarının



reaksiyonunu vererek ortamdaki H_3O^+ iyonlarının difüzyonunu azaltmasına ve çözünme hızını yavaşlatmasına atfedilmiştir (Şekil4.12).

e) Sıcaklığın artırılması ile çözünürlük hızlarının belirli bir miktar artış gösterdiği görülmüştür, ancak bu artış kimyasal olarak kontrol edilen reaksiyonlarda olduğu kadar büyük değildir. Bu da reaksiyon hızının difüzyon ile kontrol edildiğinin bir göstergesi olarak kabul edilmiştir. Nitekim 3. Bölümde incelenen kinetik için akışkan-akışkan reaksiyonlarının uygun olduğu bulunmuş ve buna göre bir hız eşitliği türetilmiştir. Bu hız eşitliğinde aktivasyon enerjisi için bulunan 12.326 kcal/mol $^{\circ}$ k'lık değer de bu hususu teyid eder niteliktedir.

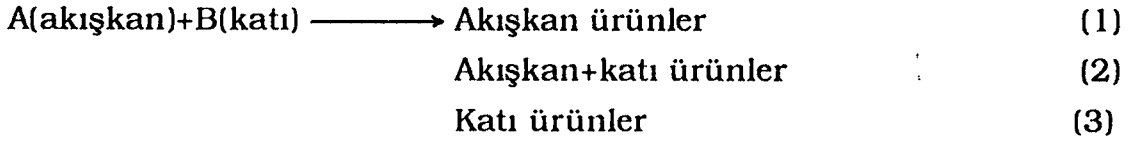


Ek Açıklamalar-A

REAKSİYON KİNETİĞİ

A.1.Akışkan-Katı Reaksiyonları

Bu tür reaksiyonları şu şekilde göstermek mümkündür.



Katı taneciklerin 2 ve 3 reaksiyonlarına göre soyulmayan bir kabuktan ibaret bir ürün oluşturmasında ya da yapılarında fazla miktarda safsızlıklar bulundurması durumunda taneciklerin boyutu değişmeden kalır.

Katı taneciklerin 1 reaksiyonuna göre akışkan bir ürün oluşturması, ya da soyulan bir kabuk oluşturması durumunda ise taneciklerin boyutu küçülür.

Akışkan-katı reaksiyonlarının hız ifadelerini türetmek için iki model düşünülür. Bunlardan birincisi ilerleyen dönüşüm modeli, diğeri ise reaksiyona girmemiş çekirdek modelidir.

A.1.1.İlerleyen Dönüşüm Modeli

İlerleyen dönüşüm modelinde reaksiyonun taneciğın her tarafında meydana geldiğı kabul edilir. Burada homojen hız ifadeleri kullanılır.

A.1.2.Reaksiyona Girmemiş Çekirdek (Nüve) Modeli

Bu modelde reaksiyon yüzeyden içe doğru ilerler ve reaksiyon devam ettiğı sürece taneciğın merkezine doğru henüz reaksiyona girmemiş bir

çekirdek vardır.

Pratikte reaksiyona giren katı bir taneciğin ara kesiti alınarak reaksiyona girmemiş kısım incelenir. Reaksiyona girmemiş çekirdeğin sınırı daima kesin olarak belirli olmayabilir. Bu modelde tanecik boyutu değişmeden kalabilmekte yada zamanla küçülebilmektedir.

A.1.2.a.Boyutu Değişmeyen Küresel Tanecikler İçin Reaksiyona Girmemiş Çekirdek Modeli

Bu modelde 5 kademenin olduğu kabul edilmektedir.

- 1.Akışkan reaktanın, katı taneciğin yüzeyine gelebilmesi için akışkan filminden difüzyon.
- 2.Kül filmi yüzeyine gelen akışkan reaktanın reaksiyona girmemiş çekirdek yüzeyine ulaşabilmesi için kül filminden difüzyon.
- 3.Bu reaksiyon yüzeyinde, akışkanın katı ile reaksiyona girmesi.
- 4.Oluşan akışkan ürünlerin, katının yüzeyinden geriye kül filmi geçerek akışkan filmine difüzyonu.
- 5.Akışkan filmine gelen bu ürünlerin akışkan kütlesine geri dönebilmesi için akışkan filminden akışkan ana kütlesine difüzyonu.

Katı tanecik ile akışkan arasında reaksiyonlarda bu beş başamağın hepsinin bulunması şart değildir. Eğer gaz ürün oluşmuyorsa 4. ve 5. basamaklar meydana gelmeyecektir. Dolayısıyla sistem 3 basamağa göre değerlendirilebilir. Mekanizmayı yöneten en yavaş olan hız basamağı olacaktır. Her bir hız proses üzerine bir direnç uygulayacak bu dirençler ise seri olarak toplanacaktır. Küçük dirençler ihmal edilebilir.

Bu modelde üç tip kontrol mümkündür.

- 1.Akışkan filminden difüzyon kontrolü.
- 2.Kül filminden difüzyon kontrolü.
- 3.Kimyasal reaksiyon kontrolü.

A.1.2.b.Boyutu Değişen Küresel Tanecikler İçin Reaksiyona Girmemiş Çekirdek Modeli

Bu tip reaksiyonlar birbirini takip eden üç kademededen oluşur.

1.Akışkan reaktanın, akışkan filminden geçerek katı taneciğin yüzeyinde difüzyonu.

2.Akışkan reaktan ile katı arasında bir yüzey reaksiyonunun oluşumu.

3.Oluşan akışkan ürünün, katının yüzeyinden tekrar akışkan filmine geçerek, akışkan filmine difüzyonu.

Bu modelde iki tür kontrol mümkündür.

1.Kimyasal reaksiyon kontrolü.

2.Akışkan filminden difüzyon kontrollü.

Tablo A.1. de tüm bu modeller için türetilen ampirik eşitlikler görülmektedir.

Tablo A.1.Büzülen Tanecik Modelinde İntegre Hız Denklemleri

Hız Kontrol Basamağı	İntegre Hız Denklemi	X = 1 için Gerekli Süre (1*)	t/t*
Akışkan Filminden Difüzyon	$t = \frac{d_B^R}{3 b k_g C_A M_B} X_B$	$t^* = \frac{d_B^R}{3 b k_g C_A M_B}$	X_B
Kül (veya) Ürün Filminden Difüzyon	$t^* = \frac{d_B^R^2}{6 b D_e C_A M_B} [1 - 3(1 - X_B)^{2/3} + 2(1 - X_B)]$	$t^* = \frac{d_B^R^2}{6 b D_e C_A M_B}$	$[1 - 3(1 - X_B)^{2/3} + 2(1 - X_B)]$
Kimyasal Reaksiyon	$t^* = \frac{d_B^R}{b k_s C_A M_B} 1 - (1 - X)^{1/3}$	$t^* = \frac{d_B^R}{b k_s C_A M_B}$	$1 - (1 - X)^{1/3}$

A.2.Akışkan-Akışkan Reaksiyonları

Heterojen akışkan-akışkan reaksiyonları:

- 1.Reaksiyon ürünü arzu edilen bir madde olduğunda
- 2.Akışkandan istenilmeyen bir bileşenin giderilmesi gerektiğinde
- 3.Homojen çok katlı reaksiyonlarda tek fazda gerçekleştirilen reaksiyonlara göre daha iyi bir ürün dağılımı arzu edildiğinde uygulanabilir.

Bu tip bir temas şeklinde reaksiyon veren bileşenlerin çözünürlüğü onların fazdan faza olan hareketlerini belirler. Bu faktör doğrudan doğruya hız eşitliğini etkiler, çünkü reaksiyonun tek fazdamı yoksa iki fazdamı olacağını bu faktör belirler. Toplam hız ifadesinde hem kütle transfer hızı hem de reaksiyon ifadelerinin bulunması gerekir.

Akışkan-akışkan sistemlerde paralel, ters ve karışık akımla temas ettirme şekilleri kullanılabilir. Hız, denge ve temas ettirme şekillerinin birçok çeşitleri düşünülebilir. Bununla birlikte bunların bir kısmı teknolojik alanda önemlidir.

A.2.1.Kütle Transferi ve Reaksiyon İçin Kinetik Rejimler

Lewis ve Whitman tarafından önerilen iki filmli teoriye göre reaksiyonun ve kütle transferinin nisbi hızları bir sınır halinde diğerine değişebilir. Bu durumlar Şekil 1. de gösterilmiştir.

A Durumu: Kütle transferine bağlı olarak reaksiyon aniden meydana gelmektedir. Reaksiyon A ve B yi içeren bir ara yüzeyde gerçekleşmektedir. Burada reaktanlar reaksiyon yüzeyine difüze olması gerektiğinden A ve B nin difüzyonu hızı tayin edecektir. Böylece P_A ve C_B 'deki değişme reaksiyon düzlemine doğru olacaktır.

B Durumu : C_B konsantrasyonu çok yüksektir ve reaksiyon ani bir reaksiyondur. Bu durumda reaksiyon yüzeyi gaz-sıvı ara yüzeyine kayar. Tam hız, gaz fazından A'nın difüzyonu ile kontrol edilir.

C Durumu : Reaksiyon çok hızlıdır ve 2. mertebeye uyar. Bu halde reaksiyon yüzeyi A ve B'nin bulunduğu reaksiyon bölgesidir. Reaksiyon hızlı olduğundan A reaktanı sıvının esas kütlesi içine giremez, sıvı filmde kalır.

D Durumu : Reaksiyon hızlıdır, B'nin konsantrasyonu çok yüksektir, yalancı 1. mertebe hız söz konusudur. C_B film içerisinde önemli bir değişme göstermez, sabit gibidir. Bu durumda 2. mertebe hız ifadesi 1. mertebeye dönüşür. Yani;

$$-r_{AS} = \frac{l}{V_S} \frac{dN_A}{dt} = k \cdot C_A \cdot C_B \quad (1)$$

ifadesi C_B oldukça yüksek olduğunda

$$-r_{AS} = k \cdot C_A \cdot C_B = (k \cdot C_B) \cdot C_A = k_1 \cdot C_A \quad \text{olur.} \quad (2)$$

Bu ise

$$-r_{AS} = \frac{dX_A}{dt} = k_1(1-X_A) \quad (3)$$

şeklinde yazılarak

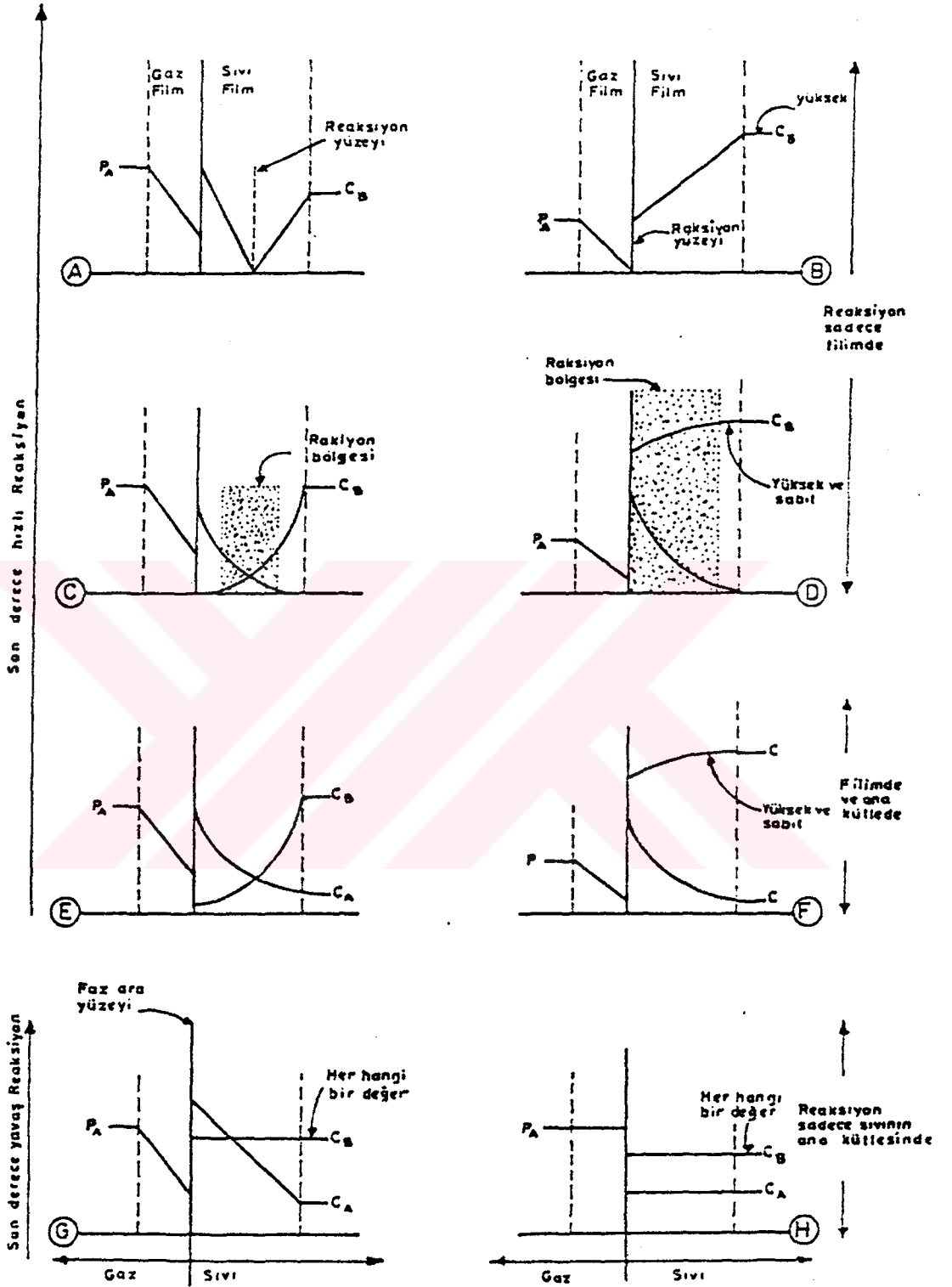
$$-\ln(1-X_A) = k_1 t \quad (4)$$

yalancı birinci mertebeden reaksiyon için hız ifadesi elde edilebilir.

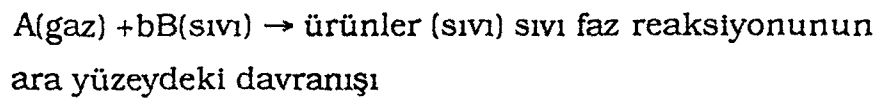
E ve F Durumu: Kütle transferine göre orta hıza sahip olunan durumdur. Burada reaksiyon akışkanın esas kütlesi içerisinde bir miktar A reaktantının filminden geçerek difüzyonunu mümkün kılacak şekilde yavaştır. Dolayısıyla A reaktantı hem film içerisinde hemde akışkanın esas kütlesi içerisinde reaksiyon verir.

G Durumu : Kütle transferine göre yavaş olduğu durumdur. Burada reaksiyonun tamamı sıvı kütlesi içerisinde meydana gelir. Bununla birlikte film yinede sıvının esas kütlesi içerisinde A reaktantının difüzyonuna karşı bir direnç gösterir.

H Durumu : Son derece yavaş reaksiyon olması durumudur. Bu durumda A reaktantı, gaz-sıvı ara yüzeyindeki difüzyonu sırasında herhangi bir dirençle karşılaşmaz ve kendi çözünürlüğü kadar çözünür. Reaksiyon çok yavaş olduğunda A'nın konsantrasyonu sabit kalır, kütle transfer direnci ihmal edilebilir. Burada hız sadece kimyasal kinetik ile belirlenir, kütle transferi hızlı olduğundan hız ifadesinde görülmez⁽⁶⁷⁾.



Şekil A.1. Reaksiyon hızı ve kütle transfer hızı için



Ek Açıklamalar-B
Modeller İçin Hesaplanan Sonuçlar

Tane Boyutu:-100+120

t	X	F(X)	Q(X)	E(X)	S(X)	K(X)	T(X)
0	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	1.0000
1	0.2298	0.2611	0.1598	0.0834	0.1224	0.2298	1.2984
2	0.3641	0.4527	0.2605	0.1401	0.2026	0.3641	1.5726
3	0.4340	0.5692	0.3158	0.1728	0.2477	0.4340	1.7668
5	0.6196	0.9665	0.4750	0.2754	0.3832	0.6196	2.6288
7	0.7350	1.3280	0.5874	0.3577	0.4852	0.7350	3.7736
10	0.8365	1.8109	0.7010	0.4532	0.5956	0.8365	6.1162
15	0.9216	2.5459	0.8168	0.5720	0.7200	0.9216	12.7551
			KOR.KATS.	A DEG.	B DEG.		
F(X)=-LOG(1-X)			0.99803740	0.1685431153	0.085882127		
Q(X)=1-(1-X)^(2/3)			0.95711315	0.0525212864	0.132233471		
E(X)=1-(1-X)^(1/3)			0.98375738	0.0375623256	0.054920107		
S(X)=1-(1-X)^(1/2)			0.97173017	0.0466580574	0.092728943		
K(X)=X			0.92238629	0.0573815852	0.209149003		
T(X)=1/(1-X)			0.95858860	0.7458016872	-0.144755840		
F(X) :HOMOJEN KONTROLLU. KOR.KATS.=0.99803740							

Tane Boyutu:-120+140

t	X	F(X)	Q(X)	E(X)	S(X)	K(X)	T(X)
0	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	1.0000
1	0.2468	0.2834	0.1722	0.0901	0.1321	0.2468	1.3277
2	0.4240	0.5516	0.3077	0.1680	0.2411	0.4240	1.7361
3	0.5100	0.7133	0.3785	0.2116	0.3000	0.5100	2.0408
5	0.6885	1.1664	0.5405	0.3221	0.4419	0.6885	3.2103
7	0.8040	1.6296	0.6626	0.4191	0.5573	0.8040	5.1020
10	0.8920	2.2256	0.7732	0.5238	0.6714	0.8920	9.2593
15	0.9540	3.0791	0.8716	0.6417	0.7855	0.9540	21.7391
			KOR.KATS.	A DEG.	B DEG.		
F(X)=-LOG(1-X)			0.99755615	0.2053320557	0.102484822		
Q(X)=1-(1-X)^(2/3)			0.94122690	0.0558008552	0.163351744		
E(X)=1-(1-X)^(1/3)			0.97753251	0.0423102304	0.069639876		
S(X)=1-(1-X)^(1/2)			0.96094447	0.0511422381	0.116264462		
K(X)=X			0.89627385	0.0584690906	0.250641078		
T(X)=1/(1-X)			0.94473386	1.3045239449	-1.334903717		
F(X) :HOMOJEN KONTROLLU. KOR.KATS.=0.99755615							

Tane Boyutu:-140+170

t	X	F(X)	Q(X)	E(X)	S(X)	K(X)	T(X)
0	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	1.0000
1	0.3359	0.4093	0.2388	0.1275	0.1851	0.3359	1.5058
2	0.4926	0.6785	0.3638	0.2024	0.2877	0.4926	1.9708
3	0.5762	0.8585	0.4358	0.2489	0.3490	0.5762	2.3596
4	0.6636	1.0895	0.5163	0.3045	0.4200	0.6636	2.9727
5	0.7600	1.4271	0.6138	0.3786	0.5101	0.7600	4.1867
7	0.8606	1.9704	0.7312	0.4815	0.6266	0.8606	7.1736
10	0.9300	2.6593	0.8302	0.5879	0.7354	0.9300	14.2857
			KOR.KATS.	A DEG.	B DEG.		
F(X)=-LOG(1-X)			0.99773169	0.2611911297	0.091799259		
Q(X)=1-(1-X)^(2/3)			0.95142448	0.0777399912	0.155272275		
E(X)=1-(1-X)^(1/3)			0.98323971	0.0567827437	0.064354464		
S(X)=1-(1-X)^(1/2)			0.96921062	0.0700390935	0.109083772		
K(X)=X			0.90790117	0.0635881755	0.243009776		
T(X)=1/(1-X)			0.94478750	1.2708302736	-0.653962612		
F(X) :HOMOJEN KONTROLLU. KOR.KATS.=0.99773169							

Tane Boyutu:-170+200

t	X	F(X)	Q(X)	E(X)	S(X)	K(X)	T(X)
0	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	1.0000
.5	0.2950	0.3496	0.2079	0.1100	0.1804	0.2950	1.4184
1	0.4138	0.5341	0.2996	0.1631	0.2344	0.4138	1.7059
2	0.5285	0.7518	0.3942	0.2217	0.3133	0.5285	2.1209
3	0.6723	1.1157	0.5247	0.3106	0.4275	0.6723	3.0516
5	0.8131	1.6772	0.6731	0.4283	0.5677	0.8131	5.3505
7	0.9013	2.3157	0.7864	0.5379	0.6858	0.9013	10.1317
10	0.9529	3.0555	0.8696	0.6389	0.7830	0.9529	21.2314
			KOR.KATS.	A DEG.	B DEG.		
F(X)=-LOG(1-X)			0.99679214	0.2975054085	0.165071845		
Q(X)=1-(1-X)^(2/3)			0.94192940	0.0801843703	0.183775038		
E(X)=1-(1-X)^(1/3)			0.97785074	0.0611330979	0.083499655		
S(X)=1-(1-X)^(1/2)			0.96164662	0.0737124905	0.133911818		
K(X)=X			0.89542937	0.0834144056	0.274948686		
T(X)=1/(1-X)			0.94675374	1.8668168783	-0.899236202		
F(X) :HOMOJEN KONTROLLU. KOR.KATS.=0.99679214							

Kati/Sivi: 0.5/100 (g/ml)

t	X	F(X)	Q(X)	E(X)	S(X)	K(X)	T(X)
0	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	1.0000
1	0.2479	0.2849	0.1730	0.0908	0.1328	0.2479	1.3296
2	0.3893	0.4931	0.2802	0.1516	0.2185	0.3893	1.6375
3	0.5100	0.7133	0.3785	0.2116	0.3000	0.5100	2.0408
4	0.5879	0.8865	0.4462	0.2558	0.3580	0.5879	2.4266
5	0.6653	1.0945	0.5179	0.3057	0.4215	0.6653	2.9873
10	0.8650	2.0025	0.7368	0.4870	0.6326	0.8650	7.4074
			KOR.KATS.	A DEG.	B DEG.		
F(X)=-LOG(1-X)			0.99762964	0.1963267177	0.080958188		
Q(X)=1-(1-X) ^(2/3)			0.95817387	0.0694917664	0.113619760		
E(X)=1-(1-X) ^(1/3)			0.98387766	0.0469460376	0.046955541		
S(X)=1-(1-X) ^(1/2)			0.97235644	0.0603505336	0.079231456		
K(X)=X			0.92381078	0.0794721544	0.182656616		
T(X)=1/(1-X)			0.97254419	0.6421354413	0.396608353		
F(X) :HOMOJEN KONTROLLU. KOR.KATS.=0.99762964							

Kati/Sivi: 1/100 (g/ml)

t	X	F(X)	Q(X)	E(X)	S(X)	K(X)	T(X)
0	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	1.0000
1	0.2298	0.2611	0.1598	0.0834	0.1224	0.2298	1.2984
2	0.3641	0.4527	0.2605	0.1401	0.2026	0.3641	1.5726
3	0.4340	0.5692	0.3158	0.1728	0.2477	0.4340	1.7668
5	0.6196	0.9665	0.4750	0.2754	0.3832	0.6196	2.6288
7	0.7350	1.3280	0.5874	0.3577	0.4852	0.7350	3.7736
10	0.8365	1.8109	0.7010	0.4532	0.5956	0.8365	6.1162
15	0.9216	2.5459	0.8168	0.5720	0.7200	0.9216	12.7551
			KOR.KATS.	A DEG.	B DEG.		
F(X)=-LOG(1-X)			0.99803740	0.1685431153	0.085882127		
Q(X)=1-(1-X) ^(2/3)			0.95711315	0.0525212884	0.132233471		
E(X)=1-(1-X) ^(1/3)			0.98375738	0.0375623256	0.054920107		
S(X)=1-(1-X) ^(1/2)			0.97173017	0.0468580574	0.092728943		
K(X)=X			0.92238629	0.0573815852	0.209149003		
T(X)=1/(1-X)			0.95858860	0.7458016872	-0.144755840		
F(X) :HOMOJEN KONTROLLU. KOR.KATS.=0.99803740							

Kati/Sivi: 2/100 (g/ml)

t	X	F(X)	Q(X)	E(X)	S(X)	K(X)	T(X)
0	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	1.0000
1	0.1782	0.1963	0.1226	0.0633	0.0935	0.1782	1.2168
2	0.2920	0.3453	0.2056	0.1087	0.1586	0.2920	1.4124
3	0.4002	0.5112	0.2868	0.1567	0.2255	0.4002	1.6672
5	0.5183	0.7304	0.3855	0.2161	0.3060	0.5183	2.0760
7	0.6800	1.1394	0.5322	0.3160	0.4343	0.6800	3.1250
10	0.7597	1.4259	0.6135	0.3783	0.5098	0.7597	4.1615
15	0.8867	2.1777	0.7659	0.5161	0.6634	0.8867	8.8261
			KOR.KATS.	A DEG.	B DEG.		
F(X)=-LOG(1-X)			0.99789900	0.1430301517	0.044221461		
Q(X)=1-(1-X) ^(2/3)			0.97013897	0.0508201122	0.085739553		
E(X)=1-(1-X) ^(1/3)			0.98904949	0.0342178158	0.033396259		
S(X)=1-(1-X) ^(1/2)			0.98066467	0.0440490693	0.058461994		
K(X)=X			0.94436020	0.0584116690	0.141576290		
T(X)=1/(1-X)			0.96027762	0.4936700761	0.265556720		
F(X) :HOMOJEN KONTROLLU. KOR.KATS.=0.99789900							

Kati/Sivi: 3.5/100 (g/ml)

t	X	F(X)	Q(X)	E(X)	S(X)	K(X)	T(X)
0	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	1.0000
1	0.1344	0.1443	0.0917	0.0470	0.0698	0.1344	1.1553
2	0.2650	0.3079	0.1856	0.0975	0.1427	0.2650	1.3605
3	0.3634	0.4516	0.2600	0.1398	0.2021	0.3634	1.5708
5	0.4455	0.5897	0.3251	0.1785	0.2554	0.4455	1.8034
10	0.6975	1.1957	0.5494	0.3287	0.4500	0.6975	3.3058
15	0.8210	1.7204	0.6824	0.4364	0.5769	0.8210	5.5866
			KOR.KATS.	A DEG.	B DEG.		
F(X)=-LOG(1-X)			0.99796927	0.1126480699	0.050604582		
Q(X)=1-(1-X) ^(2/3)			0.97949302	0.0437665544	0.074070722		
E(X)=1-(1-X) ^(1/3)			0.99180597	0.0283600949	0.029555663		
S(X)=1-(1-X) ^(1/2)			0.98639357	0.0372699164	0.050711647		
K(X)=X			0.96163082	0.0517091788	0.123609930		
T(X)=1/(1-X)			0.96225313	0.2979797721	0.722169876		
F(X) :HOMOJEN KONTROLLU. KOR.KATS.=0.99796927							

AsitKonst.: %10 (w/w)

t	X	F(X)	Q(X)	E(X)	S(X)	K(X)	T(X)
0	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	1.0000
1	0.2102	0.2360	0.1456	0.0756	0.1113	0.2102	1.2661
2	0.3423	0.4190	0.2437	0.1304	0.1890	0.3423	1.5204
3	0.4169	0.5394	0.3020	0.1646	0.2364	0.4169	1.7150
5	0.5883	0.8875	0.4466	0.2561	0.3584	0.5883	2.4290
10	0.7812	1.5196	0.6369	0.3974	0.5322	0.7812	4.5704
15	0.9090	2.3969	0.7977	0.5502	0.6963	0.9090	10.9890
			KOR.KATS.	A DEG.	B DEG.		
F(X)=-LOG(1-X)			0.99795771	0.1533644050	0.068173349		
Q(X)=1-(1-X) ^(2/3)			0.97039360	0.0496280491	0.112268239		
E(X)=1-(1-X) ^(1/3)			0.99051988	0.0348965265	0.045426905		
S(X)=1-(1-X) ^(1/2)			0.98189777	0.0439228900	0.077773005		
K(X)=X			0.94050819	0.0549629405	0.181319177		
T(X)=1/(1-X)			0.95128435	0.6224544644	0.154507160		
F(X) :HOMOJEN KONTROLLU. KOR.KATS.=0.99795771							

Asit Konst.: %15 (w/w)

t	X	F(X)	Q(X)	E(X)	S(X)	K(X)	T(X)
0	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	1.0000
1	0.2200	0.2485	0.1526	0.0795	0.1168	0.2200	1.2821
2	0.3522	0.4342	0.2513	0.1347	0.1951	0.3522	1.5437
3	0.4250	0.5534	0.3085	0.1684	0.2417	0.4250	1.7391
5	0.6010	0.9188	0.4580	0.2638	0.3683	0.6010	2.5063
10	0.8060	1.8399	0.6649	0.4211	0.5595	0.8060	5.1546
15	0.9174	2.4937	0.8103	0.5645	0.7126	0.9174	12.1065
			KOR.KATS.	A DEG.	B DEG.		
F(X)=-LOG(1-X)			0.99886429	0.1612205952	0.069216430		
Q(X)=1-(1-X) ^(2/3)			0.96849805	0.0507006533	0.117215425		
E(X)=1-(1-X) ^(1/3)			0.99007070	0.0361085124	0.047453120		
S(X)=1-(1-X) ^(1/2)			0.98073202	0.0451428182	0.081287897		
K(X)=X			0.93713403	0.0555912070	0.188616633		
T(X)=1/(1-X)			0.95481926	0.6987819672	0.025165796		
F(X) :HOMOJEN KONTROLLU. KOR.KATS.=0.99886429							

Asit Konst.: %20 (w/w)

t	X	F(X)	Q(X)	E(X)	S(X)	K(X)	T(X)
0	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	1.0000
1	0.2298	0.2611	0.1598	0.0834	0.1224	0.2298	1.2984
2	0.3641	0.4527	0.2605	0.1401	0.2026	0.3641	1.5726
3	0.4340	0.5692	0.3158	0.1728	0.2477	0.4340	1.7668
5	0.6196	0.9665	0.4750	0.2754	0.3832	0.6196	2.6288
7	0.7350	1.3280	0.5874	0.3577	0.4852	0.7350	3.7736
10	0.8365	1.8109	0.7010	0.4532	0.5956	0.8365	6.1162
15	0.9216	2.5459	0.8168	0.5720	0.7200	0.9216	12.7551
			KOR.KATS.	A DEG.	B DEG.		
F(X)=-LOG(1-X)			0.99803740	0.1685431153	0.085882127		
Q(X)=1-(1-X) ^(2/3)			0.95711315	0.0525212884	0.132233471		
E(X)=1-(1-X) ^(1/3)			0.98375738	0.0375623258	0.054920107		
S(X)=1-(1-X) ^(1/2)			0.97173017	0.0468580574	0.092728943		
K(X)=X			0.92238629	0.0573815852	0.209149003		
T(X)=1/(1-X)			0.95858860	0.7458016872	-0.144755840		
F(X) :HOMOJEN KONTROLLU. KOR.KATS.=0.99803740							

Asit Konst.: %25 (w/w)

t	X	F(X)	Q(X)	E(X)	S(X)	K(X)	T(X)
0	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	1.0000
1	0.2180	0.2459	0.1512	0.0787	0.1157	0.2180	1.2788
2	0.3490	0.4292	0.2489	0.1333	0.1932	0.3490	1.5361
3	0.4238	0.5513	0.3078	0.1679	0.2409	0.4238	1.7355
5	0.5962	0.9068	0.4537	0.2609	0.3645	0.5962	2.4765
10	0.8027	1.6230	0.6611	0.4178	0.5558	0.8027	5.0684
15	0.9121	2.4316	0.8023	0.5554	0.7035	0.9121	11.3766
			KOR.KATS.	A DEG.	B DEG.		
F(X)=-LOG(1-X)			0.99886620	0.1575155705	0.073901057		
Q(X)=1-(1-X) ^(2/3)			0.96812361	0.0502470732	0.116543859		
E(X)=1-(1-X) ^(1/3)			0.98953336	0.0355696119	0.047636986		
S(X)=1-(1-X) ^(1/2)			0.98020440	0.0446148627	0.081073806		
K(X)=X			0.93732989	0.0553302653	0.167130064		
T(X)=1/(1-X)			0.95964724	0.6564871073	0.119758129		
F(X) :HOMOJEN KONTROLLU. KOR.KATS.=0.99886620							

Asit Konst.: %35 (w/w)

t	X	F(X)	Q(X)	E(X)	S(X)	K(X)	T(X)
0	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	1.0000
1	0.2058	0.2304	0.1424	0.0739	0.1088	0.2058	1.2591
2	0.3400	0.4155	0.2420	0.1293	0.1876	0.3400	1.5152
3	0.4131	0.5329	0.2990	0.1628	0.2339	0.4131	1.7039
5	0.5840	0.8771	0.4427	0.2535	0.3550	0.5840	2.4038
10	0.7800	1.5141	0.6356	0.3963	0.5310	0.7800	4.5455
15	0.9050	2.3539	0.7918	0.5437	0.6918	0.9050	10.5263
			KOR.KATS.	A DEG.	B DEG.		
F(X)=-LOG(1-X)			0.99824381	0.1511212587	0.069078088		
Q(X)=1-(1-X)^(2/3)			0.97044599	0.0494114086	0.110865083		
E(X)=1-(1-X)^(1/3)			0.99037218	0.0345898904	0.044901922		
S(X)=1-(1-X)^(1/2)			0.98178196	0.0436412282	0.076713741		
K(X)=X			0.94116503	0.0549012087	0.178779453		
T(X)=1/(1-X)			0.95542854	0.5966861844	0.210437059		
F(X) :HOMOJEN KONTROLLU. KOR.KATS.=0.99824381							

Asit Konst.: %45 (w/w)

t	X	F(X)	Q(X)	E(X)	S(X)	K(X)	T(X)
0	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	1.0000
1	0.1618	0.1765	0.1110	0.0571	0.0845	0.1618	1.1930
2	0.2609	0.3023	0.1825	0.0959	0.1403	0.2609	1.3530
3	0.3118	0.3737	0.2205	0.1171	0.1704	0.3118	1.4531
5	0.4750	0.6444	0.3492	0.1933	0.2754	0.4750	1.9048
10	0.6898	1.1705	0.5418	0.3231	0.4430	0.6898	3.2237
15	0.8408	1.8376	0.7063	0.4580	0.6010	0.8408	6.2814
			KOR.KATS.	A DEG.	B DEG.		
F(X)=-LOG(1-X)			0.99875045	0.1186687052	0.033273220		
Q(X)=1-(1-X)^(2/3)			0.98567146	0.0449360348	0.070512533		
E(X)=1-(1-X)^(1/3)			0.99580884	0.0294503700	0.026324525		
S(X)=1-(1-X)^(1/2)			0.99160075	0.0384703465	0.047103405		
K(X)=X			0.96920478	0.0526233241	0.120808601		
T(X)=1/(1-X)			0.96793860	0.3346319199	0.623177290		
F(X) :HOMOJEN KONTROLLU. KOR.KATS.=0.99875045							

Asit Konst.: %60 (w/w)

t	X	F(X)	Q(X)	E(X)	S(X)	K(X)	T(X)
0	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	1.0000
1	0.0820	0.0856	0.0554	0.0281	0.0419	0.0820	1.0893
2	0.1501	0.1626	0.1028	0.0528	0.0781	0.1501	1.1766
3	0.1859	0.2057	0.1281	0.0663	0.0977	0.1859	1.2264
5	0.2771	0.3245	0.1945	0.1025	0.1498	0.2771	1.3833
10	0.4690	0.6330	0.3443	0.1902	0.2713	0.4690	1.8832
15	0.6495	1.0484	0.5029	0.2949	0.4080	0.6495	2.8531
30	0.8734	2.0667	0.7479	0.4979	0.6442	0.8734	7.8989
			KOR.KATS.	A DEG.	B DEG.		
F(X)=-LOG(1-X)			0.99933052	0.0686094314	-.000220120		
Q(X)=1-(1-X)^(2/3)			0.98473811	0.0248979349	0.054075465		
E(X)=1-(1-X)^(1/3)			0.99619800	0.0165918022	0.017204791		
S(X)=1-(1-X)^(1/2)			0.99141496	0.0214707535	0.034232497		
K(X)=X			0.96686620	0.0288980585	0.097465992		
T(X)=1/(1-X)			0.96414626	0.2222498357	0.480538607		
F(X) :HOMOJEN KONTROLLU. KOR.KATS.=0.99933052							

Kalsiyum Asetat Konst.:0.000 M

t	X	F(X)	Q(X)	E(X)	S(X)	K(X)	T(X)
0	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	1.0000
1	0.2298	0.2611	0.1598	0.0834	0.1224	0.2298	1.2984
2	0.3641	0.4527	0.2605	0.1401	0.2026	0.3641	1.5726
3	0.4340	0.5692	0.3158	0.1728	0.2477	0.4340	1.7668
5	0.6196	0.9665	0.4750	0.2754	0.3832	0.6196	2.6288
7	0.7350	1.3280	0.5874	0.3577	0.4852	0.7350	3.7736
10	0.8365	1.8109	0.7010	0.4532	0.5956	0.8365	6.1162
15	0.9216	2.5459	0.8168	0.5720	0.7200	0.9216	12.7551
			KOR.KATS.	A DEG.	B DEG.		
F(X)=-LOG(1-X)			0.99803740	0.1685431153	0.085882127		
Q(X)=1-(1-X)^(2/3)			0.95711315	0.0525212884	0.132233471		
E(X)=1-(1-X)^(1/3)			0.98375738	0.0375623256	0.054920107		
S(X)=1-(1-X)^(1/2)			0.97173017	0.0468580574	0.092728943		
K(X)=X			0.92238629	0.0573815852	0.209149003		
T(X)=1/(1-X)			0.95858860	0.7458016872	-0.144755840		
F(X) :HOMOJEN KONTROLLU. KOR.KATS.=0.99803740							

Kalsiyum Asetat Konst.:0.005 M

t	X	F(X)	Q(X)	E(X)	S(X)	K(X)	T(X)
0	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	1.0000
1	0.1913	0.2123	0.1320	0.0683	0.1007	0.1913	1.2366
2	0.3290	0.3990	0.2336	0.1245	0.1809	0.3290	1.4903
3	0.4060	0.5209	0.2934	0.1594	0.2293	0.4060	1.6835
5	0.6040	0.9263	0.4607	0.2657	0.3707	0.6040	2.5253
7	0.6958	1.1901	0.5477	0.3275	0.4485	0.6958	3.2873
10	0.7828	1.5269	0.6387	0.3989	0.5340	0.7828	4.6041
15	0.9143	2.4569	0.8056	0.5591	0.7073	0.9143	11.6686
			KOR.KATS.	A DEG.	B DEG.		
F(X)=-LOG(1-X)			0.99737412	0.1582607180	0.053403616		
Q(X)=1-(1-X)^(2/3)			0.96561283	0.0514786541	0.112256020		
E(X)=1-(1-X)^(1/3)			0.98844194	0.0360745192	0.044020474		
S(X)=1-(1-X)^(1/2)			0.97846395	0.0454761870	0.076970667		
K(X)=X			0.93402231	0.0572547093	0.182655931		
T(X)=1/(1-X)			0.93621773	0.6498200297	-0.055832863		
F(X) :HOMOJEN KONTROLLU. KOR.KATS.=0.99737412							

Kalsiyum Asetat Konst.:0.010 M

t	X	F(X)	Q(X)	E(X)	S(X)	K(X)	T(X)
0	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	1.0000
1	0.1832	0.2024	0.1262	0.0652	0.0962	0.1832	1.2243
2	0.3097	0.3706	0.2189	0.1162	0.1692	0.3097	1.4486
3	0.3611	0.4480	0.2582	0.1387	0.2007	0.3611	1.5652
5	0.5929	0.8987	0.4507	0.2589	0.3620	0.5929	2.4564
7	0.6625	1.0862	0.5153	0.3038	0.4191	0.6625	2.9630
10	0.7588	1.4221	0.6125	0.3775	0.5089	0.7588	4.1459
15	0.9026	2.3289	0.7883	0.5399	0.6879	0.9026	10.2669
20	0.9535	3.0683	0.8707	0.6404	0.7844	0.9535	21.5054
			KOR.KATS.	A DEG.	B DEG.		
F(X)=-LOG(1-X)			0.99810553	0.1508844197	0.035502791		
Q(X)=1-(1-X)^(2/3)			0.96140569	0.0421422273	0.131760418		
E(X)=1-(1-X)^(1/3)			0.98860902	0.0315374136	0.050416708		
S(X)=1-(1-X)^(1/2)			0.97882869	0.0383784659	0.090043426		
K(X)=X			0.92353487	0.0446634404	0.212278098		
T(X)=1/(1-X)			0.92529911	0.9176895618	-1.248745918		
F(X) :HOMOJEN KONTROLLU. KOR.KATS.=0.99810553							

Kalsiyum Asetat Konst.:0.020 M

t	X	F(X)	Q(X)	E(X)	S(X)	K(X)	T(X)
0	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	1.0000
1	0.1431	0.1544	0.0978	0.0502	0.0743	0.1431	1.1670
2	0.2442	0.2800	0.1703	0.0891	0.1306	0.2442	1.3231
3	0.3479	0.4276	0.2480	0.1328	0.1925	0.3479	1.5335
5	0.5157	0.7251	0.3833	0.2147	0.3041	0.5157	2.0648
7	0.6122	0.9473	0.4682	0.2708	0.3773	0.6122	2.5786
10	0.7415	1.3529	0.5942	0.3630	0.4916	0.7415	3.8685
15	0.8841	2.1550	0.7623	0.5124	0.6596	0.8841	8.6281
			KOR.KATS.	A DEG.	B DEG.		
F(X)=-LOG(1-X)			0.99903268	0.1409237385	-.002193451		
Q(X)=1-(1-X)^(2/3)			0.98250502	0.0500926226	0.071266443		
E(X)=1-(1-X)^(1/3)			0.99616879	0.0337307751	0.022820249		
S(X)=1-(1-X)^(1/2)			0.99053025	0.0434236489	0.045334652		
K(X)=X			0.96093673	0.0575331338	0.126846910		
T(X)=1/(1-X)			0.94401246	0.4715616107	0.235817909		
F(X) :HOMOJEN KONTROLLU. KOR.KATS.=0.99903268							

Kalsiyum Asetat Konst.:0.030 M

t	X	F(X)	Q(X)	E(X)	S(X)	K(X)	T(X)
0	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	1.0000
1	0.1152	0.1224	0.0784	0.0400	0.0594	0.1152	1.1302
2	0.1961	0.2183	0.1354	0.0702	0.1034	0.1961	1.2439
3	0.2628	0.3049	0.1839	0.0966	0.1414	0.2628	1.3565
5	0.4922	0.6777	0.3635	0.2022	0.2874	0.4922	1.9693
7	0.5619	0.8253	0.4232	0.2405	0.3381	0.5619	2.2826
10	0.7155	1.2570	0.5674	0.3423	0.4686	0.7155	3.5149
15	0.8795	2.1161	0.7560	0.5061	0.6529	0.8795	8.2988
20	0.9300	2.6593	0.8302	0.5879	0.7354	0.9300	14.2857
			KOR.KATS.	A DEG.	B DEG.		
F(X)=-LOG(1-X)			0.99763727	0.1367462575	-.048231244		
Q(X)=1-(1-X)^(2/3)			0.97746575	0.0428293124	0.071085066		
E(X)=1-(1-X)^(1/3)			0.99334788	0.0304734912	0.018434003		
S(X)=1-(1-X)^(1/2)			0.98668593	0.0380908139	0.042760998		
K(X)=X			0.95333630	0.0472182706	0.130938739		
T(X)=1/(1-X)			0.94646949	0.6271069050	-0.491760731		
F(X) :HOMOJEN KONTROLLU. KOR.KATS.=0.99763727							

Kalsiyum Asetat konst.:0.040 M

t	X	F(X)	Q(X)	E(X)	S(X)	K(X)	T(X)
0	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	1.0000
1	0.0805	0.0839	0.0544	0.0276	0.0411	0.0805	1.0875
2	0.1634	0.1784	0.1121	0.0577	0.0853	0.1634	1.1953
3	0.2391	0.2733	0.1665	0.0871	0.1277	0.2391	1.3142
5	0.4377	0.5757	0.3187	0.1746	0.2501	0.4377	1.7784
7	0.5619	0.8253	0.4232	0.2405	0.3381	0.5619	2.2826
10	0.6401	1.0219	0.4940	0.2887	0.4001	0.6401	2.7785
15	0.7901	1.5611	0.6468	0.4057	0.5419	0.7901	4.7642
20	0.8855	2.1672	0.7642	0.5144	0.6616	0.8855	8.7336
			KOR. KATS.	A DEG.	B DEG.		
F(X)=-LOG(1-X)			0.99815428	0.1077636480	-.011362314		
Q(X)=1-(1-X) ^(2/3)			0.97731107	0.0387107991	0.060141027		
E(X)=1-(1-X) ^(1/3)			0.99240226	0.0259337481	0.018053263		
S(X)=1-(1-X) ^(1/2)			0.98585123	0.0334725417	0.037463158		
K(X)=X			0.95587772	0.0446795747	0.109276295		
T(X)=1/(1-X)			0.95291281	0.3539530337	0.292822123		
F(X) :HOMOJEN KONTROLLU. KOR.KATS.=0.99815428							

Sıcaklık: 10.6 C

t	X	F(X)	Q(X)	E(X)	S(X)	K(X)	T(X)
0	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	1.0000
1	0.0623	0.0643	0.0420	0.0212	0.0317	0.0623	1.0664
2	0.1030	0.1087	0.0699	0.0356	0.0529	0.1030	1.1148
3	0.1743	0.1915	0.1199	0.0618	0.0913	0.1743	1.2111
5	0.2510	0.2890	0.1753	0.0918	0.1346	0.2510	1.3351
10	0.4617	0.6193	0.3383	0.1865	0.2863	0.4617	1.8577
15	0.6344	1.0062	0.4887	0.2850	0.3954	0.6344	2.7352
30	0.8646	1.9995	0.7363	0.4865	0.6320	0.8646	7.3855
			KOR. KATS.	A DEG.	B DEG.		
F(X)=-LOG(1-X)			0.99954432	0.0670950189	-.018703699		
Q(X)=1-(1-X) ^(2/3)			0.98549122	0.0249695182	0.040287822		
E(X)=1-(1-X) ^(1/3)			0.99638247	0.0164445639	0.010391191		
S(X)=1-(1-X) ^(1/2)			0.99180758	0.0214100964	0.023881257		
K(X)=X			0.96875775	0.0292827990	0.077329412		
T(X)=1/(1-X)			0.96620506	0.2066743672	0.508177519		
F(X) :HOMOJEN KONTROLLU. KOR.KATS.=0.99954432							

Sıcaklık: 20 C

t	X	F(X)	Q(X)	E(X)	S(X)	K(X)	T(X)
0	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	1.0000
1	0.1248	0.1333	0.0850	0.0435	0.0645	0.1248	1.1426
2	0.2220	0.2510	0.1541	0.0803	0.1180	0.2220	1.2853
3	0.3180	0.3827	0.2252	0.1198	0.1742	0.3180	1.4663
5	0.4690	0.6330	0.3443	0.1902	0.2713	0.4690	1.8832
10	0.7230	1.2837	0.5751	0.3481	0.4737	0.7230	3.6101
15	0.8530	1.9173	0.7215	0.4722	0.6166	0.8530	6.8027
			KOR.KATS.	A DEG.	B DEG.		
F(X)=-LOG(1-X)			0.99998009	0.1279393584	-.000672281		
Q(X)=1-(1-X)^(2/3)			0.98686224	0.0477276556	0.055276245		
E(X)=1-(1-X)^(1/3)			0.99666446	0.0314757675	0.017281458		
S(X)=1-(1-X)^(1/2)			0.99252927	0.0409758724	0.034722880		
K(X)=X			0.97149175	0.0556683652	0.100819826		
T(X)=1/(1-X)			0.97245568	0.3760711253	0.521675229		
F(X) :HOMOJEN KONTROLLU. KOR.KATS.=0.99998009							

Sıcaklık: 25 C

t	X	F(X)	Q(X)	E(X)	S(X)	K(X)	T(X)
0	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	1.0000
1	0.2298	0.2611	0.1598	0.0834	0.1224	0.2298	1.2984
2	0.3641	0.4527	0.2605	0.1401	0.2026	0.3641	1.5726
3	0.4340	0.5692	0.3153	0.1728	0.2477	0.4340	1.7668
5	0.6196	0.9665	0.4750	0.2754	0.3832	0.6196	2.6288
7	0.7350	1.3280	0.5874	0.3577	0.4652	0.7350	3.7736
10	0.8365	1.8109	0.7010	0.4532	0.5956	0.8365	6.1162
15	0.9216	2.5459	0.8168	0.5720	0.7200	0.9216	12.7551
			KOR.KATS.	A DEG.	B DEG.		
F(X)=-LOG(1-X)			0.99803740	0.1685431153	0.085882127		
Q(X)=1-(1-X)^(2/3)			0.95711315	0.0525212864	0.132233471		
E(X)=1-(1-X)^(1/3)			0.98375738	0.0375623256	0.054920107		
S(X)=1-(1-X)^(1/2)			0.97173017	0.0468580574	0.092728943		
K(X)=X			0.92238629	0.0573815852	0.209149003		
T(X)=1/(1-X)			0.95858860	0.7458016872	-0.144755840		
F(X) :HOMOJEN KONTROLLU. KOR.KATS.=0.99803740							

Sıcaklık: 30 C

t	X	F(X)	Q(X)	E(X)	S(X)	K(X)	T(X)
0	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	1.0000
1	0.2350	0.2679	0.1635	0.0854	0.1254	0.2350	1.3072
2	0.3873	0.4899	0.2786	0.1507	0.2172	0.3873	1.6321
3	0.5134	0.7203	0.3813	0.2135	0.3024	0.5134	2.0551
5	0.6753	1.1249	0.5276	0.3127	0.4302	0.6753	3.0798
10	0.8856	2.1681	0.7643	0.5146	0.6618	0.8856	8.7413
15	0.9654	3.3639	0.8938	0.6741	0.8140	0.9654	28.9017
			KOR.KATS.	A DEG.	B DEG.		
F(X)=-LOG(1-X)			0.99956447	0.2199262232	0.031076670		
Q(X)=1-(1-X)^(2/3)			0.95880485	0.0563424677	0.140132785		
E(X)=1-(1-X)^(1/3)			0.98937225	0.0436937138	0.053990752		
S(X)=1-(1-X)^(1/2)			0.97620046	0.0521436967	0.096257061		
K(X)=X			0.91570908	0.0583155714	0.223234236		
T(X)=1/(1-X)			0.92208654	1.7154153585	-2.148261070		
F(X) :HOMOJEN KONTROLLU. KOR.KATS.=0.99956447							

Sıcaklık: 35 C

t	X	F(X)	Q(X)	E(X)	S(X)	K(X)	T(X)
0	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	1.0000
1	0.2774	0.3249	0.1947	0.1026	0.1499	0.2774	1.3839
2	0.4900	0.6733	0.3617	0.2010	0.2859	0.4900	1.9608
3	0.6290	0.9916	0.4837	0.2814	0.3909	0.6290	2.6954
5	0.8000	1.6094	0.6580	0.4152	0.5528	0.8000	5.0000
10	0.9678	3.4358	0.8988	0.6819	0.8206	0.9678	31.0559
			KOR.KATS.	A DEG.	B DEG.		
F(X)=-LOG(1-X)			0.99945724	0.3424235880	-.025978446		
Q(X)=1-(1-X)^(2/3)			0.95279658	0.0848535746	0.135827601		
E(X)=1-(1-X)^(1/3)			0.98951548	0.0665036812	0.047602013		
S(X)=1-(1-X)^(1/2)			0.97390562	0.0788352191	0.090750664		
K(X)=X			0.90147835	0.0877511725	0.220237523		
T(X)=1/(1-X)			0.92924887	3.0246543884	-3.403621197		
F(X) :HOMOJEN KONTROLLU. KOR.KATS.=0.99945724							

Sıcaklık: 40 C

t	X	F(X)	Q(X)	E(X)	S(X)	K(X)	T(X)
0	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	1.0000
.5	0.3195	0.3849	0.2263	0.1204	0.1751	0.3195	1.4895
1	0.4465	0.5915	0.3259	0.1789	0.2560	0.4465	1.8067
2	0.6555	1.0657	0.5086	0.2990	0.4131	0.6555	2.9028
3	0.7589	1.4225	0.6126	0.3776	0.5090	0.7589	4.1477
5	0.9092	2.3991	0.7980	0.5505	0.6987	0.9092	11.0132
			KOR.KATS.	A DEG.	B DEG.		
F(X)=-LOG(1-X)			0.99738306	0.4613805413	0.092974305		
Q(X)=1-(1-X) ^(2/3)			0.95871758	0.1480181813	0.128195763		
E(X)=1-(1-X) ^(1/3)			0.98538870	0.1044172868	0.054281071		
S(X)=1-(1-X) ^(1/2)			0.97363418	0.1311769038	0.090545774		
K(X)=X			0.92215014	0.1637704968	0.201039851		
T(X)=1/(1-X)			0.95078516	1.9198844433	0.043525696		
F(X) :HOMOJEN KONTROLLU. KOR.KATS.=0.99738306							

Sıcaklık: 50 C

t	X	F(X)	Q(X)	E(X)	S(X)	K(X)	T(X)
0	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	1.0000
.5	0.3500	0.4308	0.2496	0.1338	0.1938	0.3500	1.5385
1	0.5500	0.7985	0.4128	0.2337	0.3292	0.5500	2.2222
1.5	0.7535	1.4004	0.6069	0.3730	0.5035	0.7535	4.0568
2	0.8347	1.8000	0.6988	0.4512	0.5934	0.8347	6.0496
3	0.9500	2.9957	0.8643	0.6316	0.7764	0.9500	20.0000
			KOR.KATS.	A DEG.	B DEG.		
F(X)=-LOG(1-X)			0.99654007	0.9944787025	-.088403344		
Q(X)=1-(1-X) ^(2/3)			0.97381663	0.2848909497	0.092202961		
E(X)=1-(1-X) ^(1/3)			0.99555421	0.2102149874	0.023584753		
S(X)=1-(1-X) ^(1/2)			0.98678219	0.2575407922	0.055993676		
K(X)=X			0.94008738	0.3069228828	0.163802803		
T(X)=1/(1-X)			0.89282823	5.9462404251	-2.117140770		
F(X) :HOMOJEN KONTROLLU. KOR.KATS.=0.99654007							

KAYNAKLAR

1. Baykut, F., 1984, Modern Genel Anorganik Kimya. İstanbul Üniversitesi Yayınları, Sayı.3135, İstanbul, 496-497.
2. Nemodruk, A.A. and Karalova, Z.K., 1965, Analytical Chemistry of Boron. trans. by kondor, R., Israel program for scientific Translations, Jerusalem, 1,2,33.
3. Gülensoy, H., Gedikbey, T., 1978, Bor Elementinin Özellikleri, Reaksiyonları ve Analizi Hakkında Kısa Bir Etüd. Sakarya DMMA Dergisi, Sayı MMA.5, 116.
4. Göncü, N., 1982, Dünya'da ve Türkiye'de Metal ve Mineral Kaynaklarının Potansiyeli, Ticareti, Beklenen Gelişmeler- 10, Bor Minarelleri. M.T.A Enst. Yayınları, No:187, Ankara.
5. Taneri, A., 1985, Organik ve Anorganik Bor Bileşikleri. Etibank Bülteni, 20-28.
6. Doon, D.J., Lower, L.D., 1975, Boron Compounds (Oxides, Acid, Borates). Kirk Othmer Enc. Chem. Technol., C.4, 67-110.
7. Thomson, R., 1977, Pure Applied Chemistry. C:38, S:4, 547-559.
8. Imamutdinova, V.M., 1963, Mechanism of Solution of Native Borates in HCl Solutions. Zh.Prikl. Khim., 37 (5), 1095-9, Chem. Abs., 59, 459 g.
9. Zdonovskii, A.B. and Imamutdinova, V.M., 1964, Kinetics of Solution of Native Borates in HCl Solutions. Zh.Prikl. Khim., 36(8), 1675-80; Chem.Abs., 60, 7967 h.
10. Zdanovskii, A.B., and Imamutdinova, V.M., 1966, Relative Solution Velocities of Natural Borates in H₂SO₄ Solutions, at 98 °C. Sb.Statei., 1965, 12-17; Chem. Abs., 65, 350 a.
11. Kononova, G.N. and Nozhko, E.S., 1981, Nature of the Sulfuric Acid Dissolution of Magnesium Borates. Zh. Prikl. Khim., 54(2), 379-9, J.Appl.Chem.U.S.S.R., 54 (2), 284-6.
12. Imamutdinova, V.M. and Birkchura, A.Kh., 1968, Kinetics of Dissolving Borates in HNO₃ Solutions. Zh. Prikl. Khim., 40 (7), 1967, 1616-18; Chem. Abs., 68, 43583 P.
13. Sadykova, G.S., Karmyshov, V.V., 1981, Study and Optimization of Borate Decomposition by Nitric Acid. Insekto-fungitsidom, 1980, (236), 89-93; Chem.Abs., 94 (24), 194334 w,
14. Imamutdinova, V.M., and Vladykina, A.N., 1969, Rates of

- Decomposition of Natural Borates in perchloric Acid Solutions. Zh. Prikl. Khim., 42 (5), 1172-5; Chem. Abs., 71, 83071 p.
15. Imamutdinova, V.M., 1968, Rates of Dissolving Natural Borates in Phosphoric Acid Solutions. Zh. Prikl. Khim., 40 (11), 1967, 2596-8; Chem. Abs., 68, 5392 g V.
 16. Zdanovskii, A.B., Biktaggucova, L.G., 1968, Mechanisms of the Decomposition of Calcium Borates in Phosphoric Acid Solutions. Zh. Prikl. Khim. Chem. Abs., 40 (12), 2659-63.
 17. Mardenenko, V.K., Karazhanov, N.A., 1974, Mechanisms of the Decomposition of Borates in Formic Acid Solutions. Tr. Inst. Khim. Nefti Prir. Solei, 5, 36-40; Chem. Abs., 80 (10), 52723 J.
 18. Imamutdinova, V.M., 1970, Rates of Borate Dissolution in Acetic Acid Solutions. Zh. Prikl. Khim., 43 (2), 425-8; Chem. Abs., 58, 136981. g.
 19. Nouruzova, G. Kh. and Ben Kowskii, V.G., 1974, Kinetics of Decomposition of Natural Borates in Aqueous Solutions of Dicarboxylic and Hydrocarboxylic Acids. Tr. Inst. Khim. Nefti Prir. Salei, 5, 41-53.
 20. Kalacheva, V.G., Karazhanov, N.A., Kim, G.E., Kats-David, G.G., 1980, Treatment of Borate Ores by Oxalic Acids. Khim. Prom-st., 6, 335-6; Chem. Abs., 93 (10), 99138 f.
 21. Yuritsina, G.G., Kim, G.E., Kalocheva, V.G., 1980, Study of the Decomposition of Borates by a Mixture of Sulfuric and Oxalic Acids. Inst. Khim. Nefti. Prir. Solei, 1978, 3690-78; Chem. Abs., 92 (6), 48036 t.
 22. Kim, G.E., Beremzhanov, B.A. and Korozhanov, N.A., 1974, Decomposition of Borate by an Oxalic Acid Solution and its Mixture with Sulfuric Acid. Tr. Inst. Khim. Nefti. Prir. Solei, Akad. Nauk, 5, 1973, 19-23; Chem. Abs., 80 (16), 85217 a.
 23. Imamutdinova, V.M., 1968, Kinetics of Dissolving of Borates in Inorganic Acid Solutions. Zh. Prikl. Khim., 40 (1), 1967, 2593-6; Chem. Abs., 68, 6507 y.
 24. Zdanovskii, A.B., 1982, Kinetics of Borate Dissolutions in Acids. Issled. Sint. Borates, Chem. Abs., 97 (18), 151479 s.
 25. Imamutdinova, V.M., 1979, Some Characteristics of Borate Dissolution in Electrolyte Solutions, Boraty Boratnye Sist. 137-41, Chem. Abs., 90 (167), 128298 d.

26. Zdanovskii, A.B., Strezhneva and Tkachev, K.K., 1974, Kinetics of the Decomposition of some Borates by Soda Solutions at 90°C. Zh.Prikl. Khim., 46 (10), 2303-5; Chem. Abs., 80 (8), 41271 J.
27. Strezhneva, I.I., Tkachev, K.V., 1982, Kinetics of the Reaction of Certain Borates with a 10 % Solution of Sodium Carbonate. Tr.Ural'sk. N.-i. Khim. in-ta, (51), 1980, 17-21; Chem.Abs., 97 (4), 29179 d.
28. Zdanovskii, A.B. and Imamutdinova, V.M., 1966, Effect of Temperature on the rate of Dissolution of Borates. Zh.Fiz. Khim., 40(1), 12-15; Chem.Abs., 64, 11937 b.
29. Novak, M., Jecminek, A., Perr, D., Zitova, J., 1982. Borax Preparation by Alkaline Decomposition of Ulexite. Czech. CS199, 180, Chem.Abs.97 (26), 219038 eB.
30. Lynn, L., 1974, Borax. Ger.of Fer. 2,337, 506, Chem. Abs., 81(2), 5128 e.
31. May, F.H., Levasheff, V.V., 1962, Recovery of Borate Values from Calcium Borate Ores. U.S.Pat., 3, 018, 163.
32. Solvay et Cie, 1973, Carbon Dioxide and Ammonia Attach on Calcium Borate Minerals. Belg.Pat., 797, 137.
33. Dragila, V., 1978, Boric Acid, Borax and Magnesium Sulfate from Boron Minerals. Rom.Pat. 60,097, 1976; Chem.Abs.89 (4), 79782 e.
34. Dragila, V., 1983, Boric Acid and Magnesium Sulfate from Boron Minerals with a Rich Magnesium Content. Rom.Pat., 62, 616, 1977; Chem.Abs.98 (24), 200744 f.
35. Salloy, S., 1980, Boron Compounds from Borate Ores. U.S. Pat., 4, 196, 177, Chem. Abs., 93 (6), 49645 y.
36. Su, Y.F., Yu, D.Y., Chen, S.D., 1981, Process Development of Boron Recovery from Ascharite, Int.Solvent Extr. Conf. (Proc.). 1980, 2, 80-57; Chem.Abs., 94 (167), 124015 u.
37. DiHu, G., Mohai, S., Adam, I., 1981, Boric Acid from Borax. Rom. Pat., 67,962, 1979; Chem.Abs., 94(24), 194376 m.
38. Pai, B.C., Ramachondron, B.E., Velpari, V., Balasubramanian, N., 1984, Preparation of Boron Trichloride. Indion J.Technol., 22 (6), 233-5; Chem.Abs., 101 (20), 173912 f.
39. Wiseman, J., 1950, Process for Manufacture of Boric Acid. U.S. pat.5..531,182.

40. Alpar, S.R., 1948, Dehydrung von Pandemit. Rev. Fac. Sci. Ist., 8, 29; Chem.Abs., 42, 4320 a.
41. Constable, F.H. and Tuğtepe, M., 1950, On the Velocity of Dissolution of Natural Pandemit and its Solubility in Boric Acid Solution. Rev.Fac.Sci.Ist. 15, 82-90.
42. Constable, F.H. and Tuğtepe, M., 1952, The Water Solubility of the Precipitated Borates of Calcium, Strontium and Barium. Rev.Fac.Sci.Ist., 17-A, 191-5.
43. Arer, P., 1956, On Natural Pandemit. Rev.Fac.Sci.Ist., 21, 131-55.
44. Murdock, T.G., Batı Anadolu Bor Yatakları. M.T.A., Enst., Yayınları, No.15855, Ankara.
45. Meixner, H., 1953, New Turkish Borate Deposits. Hochschule Leoben, 98, 1952, 86-92; Chem. Abs., 47, 10413 f.
46. Meixner, H., 1954, Some Borate Minerals (Colemanite and Tertschite a New Mineral) from Turkey. Fortschr. Mineral, 31, 39-42; Chem.Abs., 48, 1900 g.
47. Meixner, H., 1955, Mineralogical Observation of Colemanite, Inyoite, Meyerhofferite, Tertschite and Ulexite from New Turkish Borate Deposits. Petrog. 3, 455-55, Chem.Abs., 49, 787 g.
48. Demircioğlu, A., 1973, Boron Minerals of Turkey. Bulletin of Mineral Research and Exploation Institute of Turkey, 80, 104-17.
49. Alpar, S.R. and Gülensoy, H., 1962, Über Einige Bor Mineralien. Rev. Fac. Sci.Ist., 26, 3-4, 153-65, Chem.Abs., 57, 6902 c.
50. Alpar, S.R. and Sanıgök, Ü., 1964, Boron Minerals Ulexite and Inyoite, Their Solid-Phase Reactions With Sodium Carbonate and Sodium Bicarbonate. Rev.Fac. Sci.Ist., 29, 1-2, 72-3.
51. Gülensoy, H., Teberdar, T., 1972, Studies on Tunellite (Strontium Borate) Mineral. Bulletin of Mineral Research and exploration Institute of Turkey, 79, 30-49.
52. Gülensoy, H., Teberdar, T., 1972, Solid Phase Reaction with Tunellite Mineral. Bulletin of Mineral Research and Exploration Institute of Turkey, 79, 50-62.
53. Demircioğlu, A., Gülensoy, H., 1977, An Investigation on Turkish Ulexite Minerals. Chim.Acta.Turc. 5 (1), 67-8.
54. Gedikbey, T., 1979, Çeşitli Bor Minerallerinin Kalevi Çözeltilerdeki Çözünürlüklerinin İncelenmesi ve Aynı Minerallerden

Sodyum Karbonat ve Sodyum bi Karbonatla Çeşitli Sıcaklıklarda Katı Fazda Boraks Oluşumunun İncelenmesi. Karadeniz Gazetecilik ve Matbaacılık A.Ş., Trabzon.

- 55.Gülensoy, H., Kocakerim, M.M., 1977, Solubility of Ulexite Mineral in CO₂- Containing Water. Bulletin of Mineral Research and Exploration Institute of Turkey, 89, 36-41.
- 56.Gülensoy,H.,Kocakerim, M.M., 1978, Solubility of Colemanite Mineral in CO₂-Containing Water and Geological Formation of this Mineral. Bulletin of Mineral Research and Exploration of Turkey, 90, 1-19.
- 57.Kocakerim, M.M., Alkan, M., Çolak, S., 1984, Uleksitin Karbondioksitli Sulardaki Çözünürlüğü ve Çözünme Kinetiğinin İncelenmesi. Atatürk Üniversitesinde Yapılan Kimya-84'de Sunulan Tebliğ, Erzurum.
- 58.Kocakerim, M.M., Alkan, M., Çolak, S., 1984, Kolemanitin Karbondioksitli Sulardaki Çözünürlüğü ve Çözünme Kinetiğinin İncelenmesi. Atatürk Üniversitesinde Yapılan Kimya-84. de Sunulan Tebliğ, Erzurum.
- 59.Gülensoy,H.,Savcı,H.,1976,Bazı Kalsiyum Mineral ve Preparatlarının EDTA (Etilen Di Amin Tetra Asetik Asit) Çözeltilerindeki Çözünürlükleri. M.T.A. Enst. Dergisi, 86, 75-92.
- 60.Çakaloz,T., Tan,E., Arkut,D., 1969,Kolemanit Cevherinden Arsenik Ayrılması. TBTAk Proje No.Mag-158, Ankara.
- 61.Kayadeniz,İ., Gülensoy,H., Yusufoglu,İ., 1981,Removal of Arsenic from Colemanite Ores by Vacuum Calcination Processes. Chim.Acta.Turc., 9,267-76.
- 62.Tolun,R.,Göksu,M.,Okay,G.,1974,Bor Minarellerinden Asit Kullanılarak Borik Asit Üretimi. TBTAk Proje No:323, Ankara.
- 63.Tolun,R.,Emir,B.E.,Kalafatoğlu,İ.E., Kocakuşak,S., Yalaz,N., 1984, Sodium Hydroxide and Boric Acid Production by Electrolysis of Sodium Borate Solutions. U.S.Pat. 4, 444, 633, Chem.Abs., 101 (8), 62656 f.
- 64.Tolun,R.,Emir,B.,1979,Tinkal Konsantresinden Borik Asit ve Sodyum Sülfat Üretimi. TBTAk Proje No.0718017801, Ankara.
- 65.Özdemir, H.İ.,1981, Genel Anorganik ve Teknik Kimya. İ.T.Ü Kimya Fakültesi Anorganik Kimya Kürsüsü., İstanbul, 969-970.

- 66.Gülensoy, H.,1984,Kompleksometrinin Esasları ve kompleksometrik Titrasyonlar. Fatih Yayınevi, İstanbul.
- 67.Levenspiel, O.,1972, Chemical Reaction Engineering. John Wiley and Sons, Inc., Newyork (2nd ed.).

