

ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ULEKSİT CEVHERİNİN KARBONDİOKSİTLE
DOYURULMUŞ AMONYAK ÇÖZELTİLERİNDEKİ ÇÖZÜNÜRLÜĞÜ

14370

Asım KÜNKÜL

T. G.
Yükseköğretim Kurulu
Dokümantasyon Merkezi

Yönetici : Prof.Dr. M.Muhtar KOCAKERİM

Doktora Tezi

ÖZET

Bu araştırmanın amacı, uleksitin karbondioksitle doyurulmuş amonyak çözeltilerindeki çözünürlüğü ile çözünmenin kinetik ve mekanizmasını incelemektir.

Çalışmalarda amonyak konsantrasyonu, tane iriliği, karıştırma hızı, katı/sıvı oranı, reaksiyon sıcaklığı, karbondioksit akış hızı ve kalsinasyon sıcaklığı deneysel parametreler olarak seçilmiştir.

Uleksitin karbondioksitle doyurulmuş amonyak çözeltilerinde tamamen çözüldüğü gözlenmiştir. Amonyak konsantrasyonunun artırılması, tane iriliğinin küçültülmesi, katı/sıvı oranının küçültülmesi, reaksiyon sıcaklığının artırılması ve kalsinasyon sıcaklığının artırılması ile dönüşüm hızı artmaktadır. Karbondioksit akış hızı ve karıştırma hızının değiştirilmesiyle dönüşüm hızında herhangi bir değişim gözlenmemiştir.

Uleksitin çözünme hızı homojen reaksiyon modeli ile tanımlanabildiği gibi, sistemi daha detaylı tanımlayan bir matematiksel model aşağıdaki şekilde önerilmiştir.

$$-\ln(1-X) = 55343 \cdot (C_A)^{0,2223} \cdot (D)^{-0,918} \cdot (K/S)^{-0,643} \cdot e^{-6726,7/T} \cdot t$$

ABSTRACT

The purpose of this study was to investigate the solubility behavior of ulexide in ammonia solution saturated with carbondioxide, and solvation kinetics and mechanism was also within the objectives of the research.

Ammonia concentration, particle size, mixing speed, solid-liquid ratio, reaction temperature, flow rate of carbondioxide and calcination temperature were chosen as experimental parameters.

It was observed that ulexite in ammonia saturated with carbondioxide solvated completely. Conversion rate was increased by increasing ammonia concentration, reducing particle size, decreasing ratio of solid to liquid, increasing reaction temperature and calcination temperature. Flow rate alteration of carbondioxide and the variation of mixing speed did not make any difference in conversion rate.

Although solvation rate of ulexide in the medium could be stated with Homogeneous Reaction Model, for more detailed description of the system a new mathematical model was also proposed.

$$-\ln(1-X) = 55343 (C_A)^{0,2223} (D)^{-0,918} (K/S)^{-0,643} e^{-6726,7/T} \cdot t$$

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca yakın ilgi ve katkılarından dolayı tez yöneticim Prof.Dr.M.Muhtar KOCAKERİM'e teşekkür etmeyi bir borç bilirim.

X ışınları difraktometresiyle numunelerin çekim ve incelemelerinde yardımlarını gördüğüm Doç.Dr. Bülent ULUĞ ve Arş.Gör. İbrahim ADIGÜZEL'e, tezin yazılması ve düzenlenmesinde emeği geçen Hakan AKMİL ve Saime DEMİR'e teşekkür ederim.

Aralık 1991

Asım KÜNKÜL

İÇİNDEKİLER

| | <u>Sayfa</u> |
|--|--------------|
| ÖZET..... | i |
| ABSTRACT..... | ii |
| TEŞEKKÜR..... | iii |
| İÇİNDEKİLER..... | iv |
| | |
| 1 GİRİŞ..... | 1 |
| | |
| 2. MATERYAL VE METOD | 13 |
| 2.1. Materyallerin Temini ve Hazırlanması | 13 |
| 2.1.1. Mineral Örneklerinin Toplanması Öğütülmesi ve Fraksiyonlarına Ayrılması..... | 13 |
| 2.1.2. Cevher Örneklerinin Kalsinasyonu | 15 |
| 2.2. Karbondioksit Gazının ve Diğer Kimyasal Maddelerin Temini | 18 |
| 2.2.1. Karbondioksit Gazının Özellikleri..... | 18 |
| 2.2.2. Amonyakın Özellikleri | 19 |
| 2.3. Çözme İşlemlerinin Yapıldığı Düzenek | 20 |
| 2.3.1. Flovmetrenin Kalibrasyonu..... | 21 |
| 2.4. Çözme İşlemlerinde Kullanılan Parametreler..... | 23 |
| 2.5. Çözme İşlemlerinin Yapılışı | 24 |
| 2.6. Reaksiyon Süresi Sonunda Elde Edilen Çözeltinin Analizi | 24 |
| 2.6.1. B ₂ O ₃ Tayini | 24 |
| 2.6.2. CaO Tayini | 26 |
| | |
| 3. DENEL KISIM | 27 |
| 3.1. Amonyak Konsantrasyonunun Değiştirilmesi | 27 |
| 3.2. Tane Boyutunun Değiştirilmesi | 27 |
| 3.3. Karıştırma Hızının Değiştirilmesi | 33 |

| | | |
|----------|--|----|
| 3.4. | Reaksiyon Sıcaklığının Değiştirilmesi | 33 |
| 3.5. | Katı/Sıvı Oranının Değiştirilmesi | 38 |
| 3.6. | Karbondioksit Akış Hızının Değiştirilmesi | 38 |
| 3.7. | Kalsinasyon Sıcaklığının Değiştirilmesi | 43 |
| 4. | TARTIŞMA VE SONUÇ | 46 |
| 4.1. | Parametrelerin Değerlendirilmesi | 46 |
| 4.1.1. | Amonyak Konsantrasyonunun Etkisi | 46 |
| 4.1.2. | Tane Boyutunun Etkisi | 46 |
| 4.1.3. | Karıştırma Hızının Etkisi | 47 |
| 4.1.4. | Reaksiyon Sıcaklığının Etkisi | 47 |
| 4.1.5. | Katı/Sıvı Oranının Etkisi | 47 |
| 4.1.6. | Karbondioksit Akış Hızının Etkisi | 48 |
| 4.1.7. | Kalsinasyon Sıcaklığının Etkisi | 48 |
| 4.2. | Uleksitin Çözünme Reaksiyonları | 49 |
| 4.3. | Kinetik | 55 |
| 4.3.1. | Heterojen Reaksiyonların Kinetiği Hakkında Genel Bilgi | 55 |
| 4.3.1.a. | Büzülen Tanecik Modeli | 55 |
| 4.3.1.b. | Homojen Reaksiyon Modeli | 56 |
| 4.3.1.c. | Akışkan-Akışkan Heterojen Reaksiyonlar | 56 |
| 4.3.2. | Uleksitin Dönüşüm Kinetiği | 58 |
| 4.3.2.a. | Amonyak Konsantrasyonuna Bağımlılık | 59 |
| 4.3.2.b. | Tane Boyutuna Bağımlılık | 63 |
| 4.3.2.c. | Katı/Sıvı Oranına Bağımlılık | 63 |
| 4.3.2.d. | Reaksiyon Sıcaklığına Bağımlılık | 70 |
| 4.3.2.e. | Karıştırma Hızına Bağımlılık | 74 |
| 4.3.2.f. | Karbondioksit Akış Hızına Bağımlılık | 75 |
| 4.4. | Sonuç | 78 |
| | EK AÇIKLAMALAR..... | 82 |
| | KAYNAKLAR | 95 |

1.GİRİŞ

Günümüzde çok sayıda kimyasalları bulunan elementlerinden biri olan bor, periyodik tabloda üçüncü grubun birinci elementi olup atom ağırlığı 10.82, özgül ağırlığı 2.84 ve ergime noktası 2300°C dir (1).

Yer kabuğunun %0.001 ini oluşturan bor elementi doğada serbest halde bulunmayıp, ancak yapay olarak iki farklı biçimde bulunabilir. Kristal olanı, parlak siyah renkli ve serttir. Amorf halde olanı ise yeşilimsi, sarı renkli tatsız ve kokusuz bir tozdur. Tabiatta ise diğer elementlerin oksitleriyle birlikte B₂O₃ halinde bulunur.

Bor mineralleri bileşimlerindeki kristal suyu ile sodyum, kalsiyum, magnezyum gibi elementlerin miktarına göre isimlendirilirler. Dünyada bilinen yüzü aşkın bor mineralinden, ticari değeri yüksek olan ve endüstride en fazla kullanılanları Tablo 1.1' de verilmiştir.

Bir sodyum kalsiyum borat hidratı olan uleksit bol miktarda bulunan ve ticari önemi büyük olan bir bor mineralidir. Kristal sistemi triklinik olup, ufak yumrular ve mercekler halinde bulunur. Ekseri lifli görünüm verir. Lifler daha ziyade radyal olarak sıralanmışlardır. Kristal halinde nadir olup daha çok uzun lifler halindedir. Sertliği 2.5, yoğunluğu 1.95-2.0 'dır. Agregatları beyaz renktedir. Kristali renksizdir. Sıcak suda soda eriyiği bırakarak ayrışır.

Uleksit kurak bölgelerde kurumuş tuzlu göllerde bulunur. Bor içeren sedimanların ve piroklastik kayaların meteorik sularla liç olması neticesi olduğu sanılmaktadır. Boraks, halit (NaCl), kolemanit ve diğer kalsiyum borat gibi birleşik mineraller uleksitten oluşmuşlardır. Uleksit ilk olarak 1870 yılında Nevada çölünde bulunmuş ve "pamuk topu" adı verilmiştir. Türkiye'de kolemanit ve diğer boratlarla beraber Bigadiç havzasında bulunmaktadır (2,3).

Tablo 1.1. Ticari Değeri Olan Bor Mineralleri

| | Formülü | %B ₂ O ₃ |
|----------------------------|--|--------------------------------|
| Tinkal (Boraks) | Na ₂ O.2B ₂ O ₃ .10H ₂ O | 36,6 |
| Tinkalkonit | Na ₂ O.2B ₂ O ₃ .5H ₂ O | 47,8 |
| Kernit | Na ₂ O.2B ₂ O ₃ .4H ₂ O | 51,0 |
| Meyerhoferit | 2CaO.3B ₂ O ₃ .7H ₂ O | 46,7 |
| Kolemanit | 2CaO.3B ₂ O ₃ .5H ₂ O | 50,9 |
| Hidroborasit | CaO. MgO.3B ₂ O ₃ .6H ₂ O | 50,5 |
| Uleksit | Na ₂ O. 2CaO.5B ₂ O ₃ .16H ₂ O | 43,0 |
| Kurnakovit | 2 MgO.3B ₂ O ₃ .15H ₂ O | 37,3 |
| Priseyit (Pandermit) | 4CaO.5B ₂ O ₃ .7H ₂ O | 50,0 |
| Datolit | CaBSiO ₄ (OH) | 21,8 |
| Borasit (Stasfurit) | 6 MgO.MgCl ₂ .8B ₂ O ₃ | 62,6 |
| Inyoit | 2CaO.3B ₂ O ₃ .13H ₂ O | 37,6 |
| Sassolit (Doęal Borikasit) | B(OH) ₃ | 56,3 |

Dünya bor mineralleri rezervi toplamı 1.254.000.000 tondur. Bu rezervin %53,11 i Türkiye'de, %25,11 i A.B.D 'de , %10.84 ü S.S.C.B'nde, %3,18 i Arjantin'de, %2,87 si Çin'de, %2,23 ü Peru'da ve %2,23 ü Şili'dedir. Avrupa'da, İtalya ve Almanya'da çok miktarlarda bor mineralleri oluşumu vardır. Bor mineralleri rezervi, bu rezerve sahip ülkeler ve dünya rezervi içindeki payları Tablo 1.2' de gösterilmiştir.

Tablo 1.2. Dünya Bor Mineralleri Rezervi
(Milyon Metrik Ton)

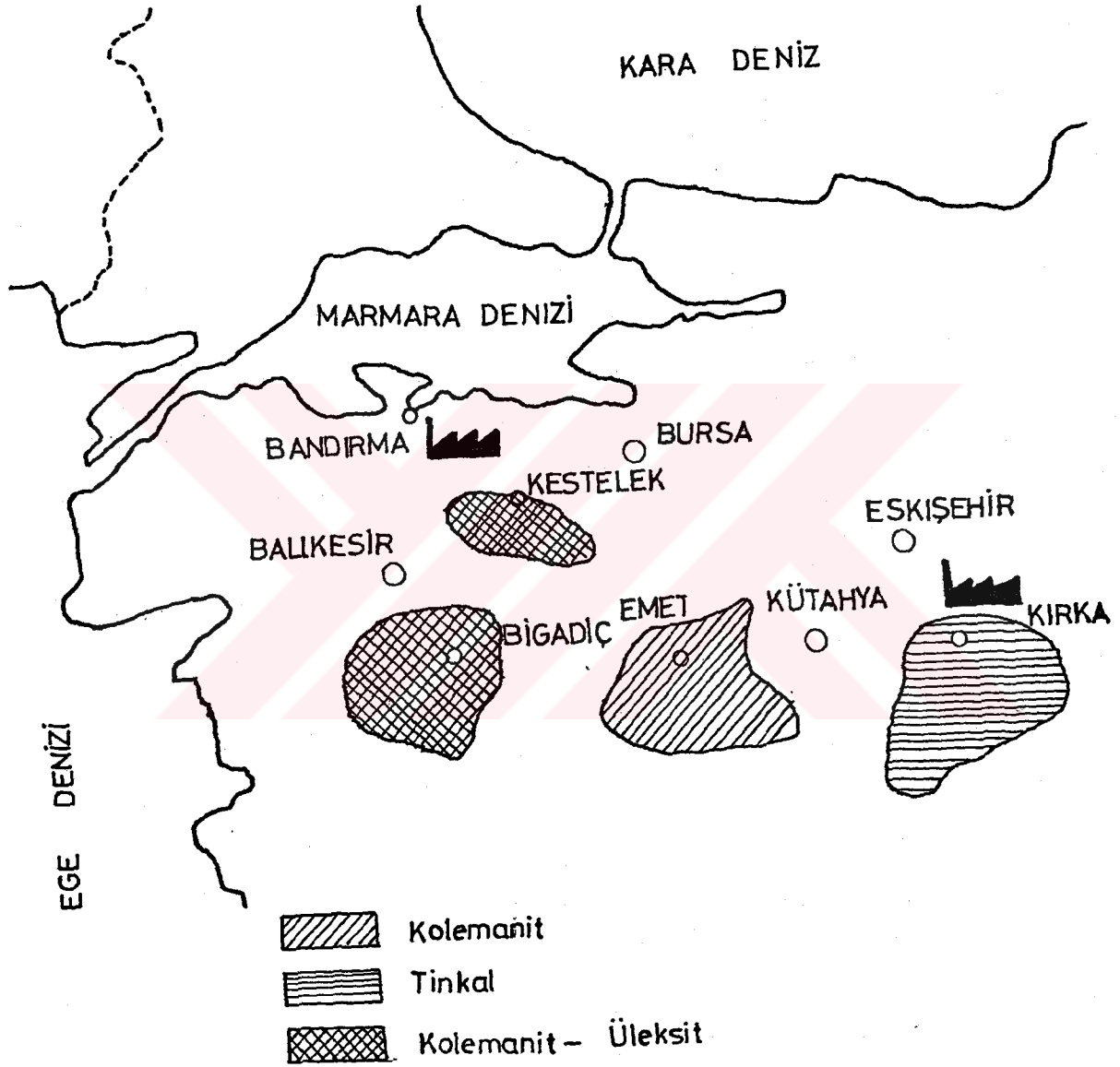
| Ülkeler | Toplam Rezerv | Tenör(%B ₂ O ₃) | Dağılım |
|---------------|---------------|--|--------------|
| Türkiye | 666 | 29,48 | 53,11 |
| A.B.D | 320 | 25,00 | 25,51 |
| S.S.C.B | 136 | 20,00 | 10,84 |
| Arjantin | 40 | 30,00 | 3,18 |
| Çin | 36 | 20,00 | 2,87 |
| Şili | 28 | - | 2,23 |
| Peru | 28 | - | 2,23 |
| Toplam | 1.254 | 99,97 | 99,97 |

Türkiye'nin bilinen bor mineralleri rezervinin 92.142.947 tonu görünür, 108.485.786 tonu muhtemel, 462.250.510 tonunda mümkün olmak üzere toplam 665.879.243 tondur⁽⁴⁾.

Dünyanın en büyük borat yataklarına sahip olan Türkiye'nin, bu yatakları Zonguldak-Mersin çizgisinin batısında kalmaktadır. Bu çizgi Türkiye'nin paleocoğrafyasında genellikle, karasal ve denizsel alanları da ayırt etmektedir. Batı Anadolu'daki borat yataklarının tümü karasal Neojen tortulları ile sınırlandırılmıştır. Borat yatakları üst Miosen - Pliosen yaşlı marn, kireç taşı, tuf, marn serisi içerisinde yer almaktadır.

Kuzeyde Uşak-Kütahya ile, Güneyde Denizli-Burdur arasında kalan sahada bu güne kadar bulunmamış bor yatakları bulunabileceği, jeotermal kaynaklarının içerdikleri bor oranlarının karşılaştırılmasından anlaşılmaktadır.

Türkiye'nin borat yataklarının dağılımı Şekil 1.1'de verilmiş olup, bu yatakların önemlileri şunlardır.



Şekil 1.1. Türkiye'deki Borat Yataklarının Dağılımı

- Kırka, Sarıkaya'da genellikle tinkal olmak üzere az miktarda kolemanit, kurnakovit, inderit, tünelit, inderborit, meyerhoferit, inyoit ve uleksit,
- Emet-Hisarcık ve Espey'de çoğunlukla kolemanit olmak üzere az miktarda uleksit,
- Bigadiç'te kolemanit ve uleksit,
- Sultan çayırı'nda pandemit,
- Küçükler'de kolemanit,
- Kestelek'te kolemanit.

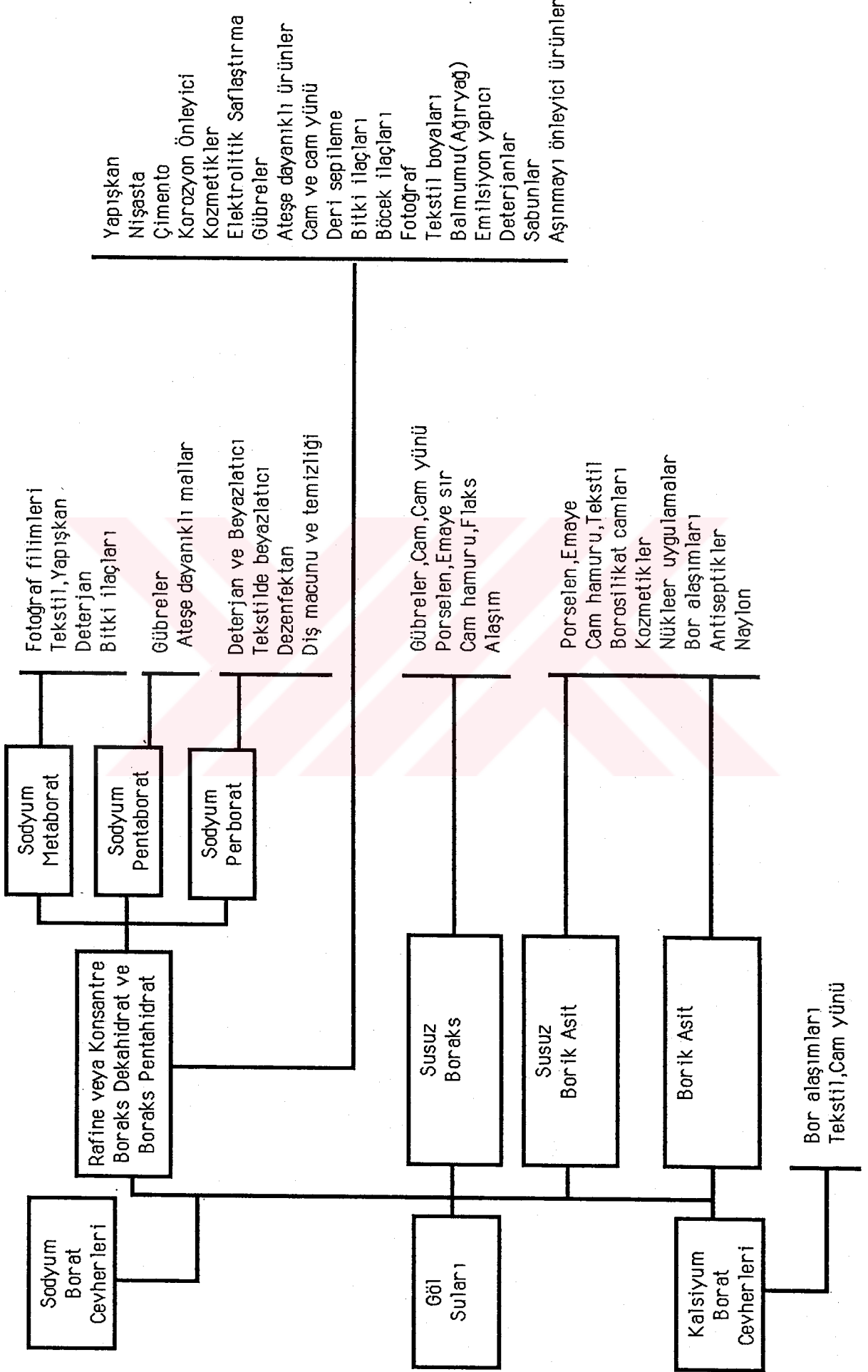
Bor minerallerinin işlenmesiyle ana maddeler olan boraks ve borik asit elde edilir. Bu ana maddelerden çıkılarak yüzlerce Anorganik ve Organik bor bileşiği elde edilmektedir. Bor mineralleri ve bazı bileşiklerinin kullanım alanları Tablo 1.3'te gösterilmiştir.

Bor ürünleri bir çok endüstri dalının ana hammaddesi olmakla beraber, elementer kullanımını oldukça sınırlıdır. Bazı hallerde cevher olarak da kullanılabilir. Bor ürünlerinin genel kullanım alanları aşağıdaki gibi sıralanabilir (2,5).

- Cam ve seramik endüstrisinde; Bor minerallerinin en önemli kullanım alanlarından biri de borosilikat camları üretimidir. Bor, camın ısıl şoklara karşı direncini artırmak ve ısıl genleşme katsayısını yükseltmek için eklenmektedir. Bu tip camlar, fırınlarda, masa kaplamalarında, laboratuvar ve endüstriyel cam ürünleri alanlarında kullanılmaktadır. İlaç sanayiinde de, kan plazması gibi hassas maddeler daha dengeli borosilikat cam kaplarda korunmaktadır. Seramik sanayiinde de seramik sırları ve emaye yapımında kullanılmaktadır.

- Cam elyaf sanayii, cam yünü ve tekstil cam yünü sanayiide dahil olmak üzere, önemli bir bor kullanıcı sanayii koludur. Cam yünü özellikle binaların ısıya karşı yalıtılmasında kullanılmaktadır. Cam elyafı aynı zamanda PVC gibi polyester ve naylonların

Tablo 1.3. Bor Mineralleri ve Bazı Bileşiklerinin Kullanım Alanları



dirençlerinin artırılmasında kullanılmaktadır.

- Çelik sanayiinde; Çelik üretiminde kirecin ergimesinin çabuklaştırılmasında ve cürufun kontrolünde fluorit yerine bor kullanılması daha uygun olmaktadır.

- Yanmayı önleyici ve geciktirici maddeler imalinde; Özellikle plastik, tekstil ve kağıt imalinde,

- Tarımda gübre, böcek öldürücü imalinde, toprağın sterilizesinde, ağaç malzemelerin ve narenciye nin korunmasında

- Boya endüstrisinde,

- Sabun ve deterjan sanayiinde,

- Endüstriyel yağ ve yakıtlarda katkı maddesi olarak,

- Aşındırıcı ve aşınmaya karşı dayanıklı madde yapımında,

- Kozmetik ve deri sanayiinde,

- Yüksek elektriksel geçirgenlik sağlayan madde yapımında,

- Korrozyon önleyici bileşim yapımında,

- Atom reaktörlerinde,

- Isıya dayanıklı polimerik malzeme üretiminde,

- Patlayıcı madde endüstrisinde,

- Jet ve roket yakıtlarında,

- Fotoğrafçılık ve yapıştırıcılar gibi değişik sahalarda kullanılmaktadır.

Bu kullanım alanlarına ilave olarak bor ürünlerinin kullanım yerlerinin günden güne artması, borun ve bor bileşiklerinin öneminin gittikçe artmasına neden olmaktadır. Borlu

ürünlerin üretimi için kullanılan başlıca ticari bor bileşiklerinin, B_2O_3 içerikleri ve kimyasal formülleri Tablo 1.4' te verilmiştir.

Tablo 1.4. Büyük Ölçüde Tüketilen Bor Bileşikleri

| Adı | % 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 | $NaBO_3 \cdot 4H_2O$ |

Türkiye'de bor türevleri, genellikle Etibank'a ait Bandırma Boraks ve Asit Fabrikaları İşletmesi tarafından boraks, asit borik ve sodyum perborat olarak, Kırka Bor türevleri işletmesinde tinal, etibor-46 (boraks pentahidrat) olarak üretilmektedir. Ayrıca küçük miktarlarda üretim yapan firmalar da mevcuttur.

Bor minerallerinin hidroklorik asit (6,7), sülfirik asit (8,9), fosforik asit (10,11), nitrik asit (12,13), perklorik asit (14), asetik asit (15), formik asit (16), dikarboksilik ve hidrokarboksilik asit (17), okzalik asit (18) çözeltilerinde ve sülfirik asit- okzalik asit çözeltileri karışımında (19,20) çözümleri incelenmiştir. Ayrıca bor minerallerinin çözünme kinetik ve mekanizmasını aydınlatmak için, inorganik asit çözeltileriyle

yapılmış çalışmalar bulunmaktadır. Bu çalışmalarda meydana gelen reaksiyon ürünlerinin mineral yüzeyinde oluşturduğu film tabakasının reaksiyon hızını etkilediği ifade edilmiştir (21-23). Borik asidin, döner disk yöntemiyle asit çözeltileri içinde çözünmesinin dönme hızına bağlı olarak difüzyon veya kimyasal kontrollü olabileceği tesbit edilmiştir (24). Başka bir çalışmada hidroklorik asit, nitrik asit, perklorik asit içinde; uleksit, kolemanit, inyoit ve bor trioksit'in çözünme hızları belirlenmiştir (25).

Bor minerallerinin bazik ortamda çözünme kinetikleri (26-29), saf sudaki çözünürlük - leri (30) ve çözünme hızı üzerine sıcaklığın etkisi (31) incelenmiştir.

Bor minerallerinden, değişik bor bileşiklerini üretmek maksadıyla çoğu patentli bir çok çalışma yapılmıştır. Amonyak ve karbondioksitin sulu çözeltisi kullanılarak kalsiyum borat cevherlerinden amonyum borat (32) üretimi, karbondioksitle sodyum klorür çözeltisi veya deniz suyu kullanılarak kolemanit'ten boraks üretimi (33), bileşiminde magnezyum miktarı fazla olan bor minerallerinden sülfirik asit kullanılarak borik asit ve magnezyum sülfat üretimi (34,35), metanol içerisinde bor minerallerinin amonyum sülfid ile muamele edilmesiyle borik asit üretimi (36), sülfirik asit ile boraks'tan borik asit üretimi (37), Hidroklorik asit ile aşarit mineralinden borik asit ve boraks üretimi (38), sodyum bikarbonat-sodyum karbonat karışımının sulu çözeltileri kullanılmak suretiyle uleksit'ten boraks üretimi (39), boraks, nişasta ve aktif kömürün karışımından yapılmış pelletin klorinasyonu ile bor triklorür üretimi (40), kalsiyumlu bor minerali ile suda çözünmeyen bir sülfid bileşiği verebilen toprak alkali metal tuzunun uygun karışımları sulu süspansiyon halinde hazırlanıp, bu karışımdan kükürt dioksit geçirilerek borik asit ve kalsiyum sülfid üretimi (41) yapılan çalışmaların bir kısmıdır.

Ülkemizde 1949 yılına kadar bilinen tek bor minerali, bu gün için tükenmiş durumda olan pandermit'tir. Daha sonraki yıllarda kolemanit, uleksit ve boraks yatakları keşfedilmiş olup, bu yataklar Eskişehir, Bursa, Balıkesir ve Kütahya yörelerinde yer almaktadır (42).

Memleketimizde bor mineralleri konusunda yapılan çalışmalar, ilk bilinen mineral olması nedeniyle pandermit ile başlamıştır. Bu çalışmalarda pandermit mineralinin

dehidratasyonu ve sudaki çözünürlüğü incelenmiştir (43-46). Bundan sonraki çalışmalarda, bor cevherlerinin jeolojik etütleri (47-51) sonucu bulunan kolemanit, uleksit, howlit, inyoit, ve tunelit minerallerinin dehidratasyonları, kimyasal ve minerolojik özellikleri ile çözünürlükleri ve katı faz reaksiyonları incelenmiştir (52-57).

Kolemanit mineralinden arsenik uzaklaştırmak amacıyla yapılan bir çalışmada, yarı indirgen bir atmosferde ve 400°C sıcaklıkta, 75 dakikada cevherdeki arseniğin %95,5 kadarının giderildiği belirtilmiştir (58). Aynı amaçla yapılan farklı bir çalışmada, cevherdeki arseniğin tümünün 350-400°C sıcaklık ve 2-100 mm. Hg aralığında giderilebildiği, normal atmosfer basıncında karbondioksit içeren kapalı bir sistemde 350-400°C aralığında gerçekleştirilen kalsinasyon işleminde de arseniğin %97 sinin giderilebildiği belirtilmiştir (59).

Hidroklorik asit ile bor minerallerinden borik asit üretimini amaçlayan bir çalışmada, uleksit'ten %85 verimle rafine borik asit üretilebileceği, çözeltide kalan borik asidin, kireç ile kalsiyum metaborat hegzahidrat bileşiminde çöktürülmesi ile verimin %97 nin üzerine çıkabileceği gösterilmiştir (60). Tinkal konsantresinden, sülfirik asit kullanılarak borik asit ve susuz sodyum sülfat üretmek amacıyla yapılan bir çalışmada, yüksek saflıkta borik asit ve sodyum sülfat eldesi gerçekleştirilmiştir (61). Başka bir çalışmada da sodyum borat çözeltilerinden elektroliz işlemi ile sodyum hidroksit ve borik asit elde edilmiştir (62).

Uleksit cevherinden boraks üretiminin optimizasyonunun araştırıldığı bir çalışmada, uleksit cevherinden boraks üretiminin verimlilik oranı %75 iken, cevherin bir ön kalsinasyon işlemine tabi tutulması ile bu oranın %92-95 civarına çıkarılabileceği ifade edilmiştir (63).

Karbondioksit ve amonyak ile kalsine kolemanitten borik asit üretimi üzerine yapılan bir çalışmada, kalsine kolemanitin %98 inin çözülebileceği bildirilmektedir (64).

Kolemanit, uleksit ve pandemit minerallerinin EDTA çözeltilerinde çözünürlükleri incelenmiş ve bu minerallerin kompleks teşkil ederek tamamen çözüldükleri tespit

edilmiştir (65).

Karbondioksit ile doyurulmuş sularda bor minerallerinin çözünürleştirilmesi üzerine yapılan çalışmalarda, bazı bor minerallerinin çözünürlüğünün kalsinasyon sıcaklığı ile değiştiği, reaksiyon sıcaklığının artması ile arttığı belirlenmiştir (66,67,68). Ayrıca yapılan iki çalışmada uleksit ve kolemanit'in çözünme kinetikleri incelenmiştir (69,70). Kolemanit cevheri ile yapılan çalışmada reaksiyon hızının kimyasal kontrollü, uleksit'te ise reaksiyon hızının küçük tane boyutlarında ve yüksek sıcaklıklarda oluşan ürün tabakası içinden difüzyonla kontrol edildiği, büyük tane boyutlarında ve düşük sıcaklıklarda ise kimyasal kontrollü olduğu belirlenmiştir.

Son zamanlarda yapılan bir çalışmada da kükürt dioksit ile doyurulmuş sularda kolemanitin çözünme kinetiği incelenmiş olup, reaksiyon hızının küçük tane boyutlarında difüzyon kontrollü, büyük tane boyutlarında ise kimyasal kontrollü olduğu tespit edilmiştir (71). Ayrıca karbondioksitle doyurulmuş sularda kolemanit'ten borik asit ekstraksiyonunun yapıldığı bir çalışmada, cevherin kalsinasyon işleminde uzun süreler (1-13 saat) gerektiği halde, flaş kalsinasyon yöntemi ile kalsinasyon süresinin 1 saniye gibi kısa bir sürede yapılabileceği belirtilmektedir (72).

Yapılan araştırmalar incelendiğinde uleksit mineralinin karbondioksit ile doyurulmuş amonyak çözeltilerindeki çözünmesiyle ilgili çalışmaya rastlanılmamıştır. Kolemanit ile yapılan iki çalışmada ise bu mineralin karbondioksit ile doyurulmuş amonyak çözeltilerindeki çözünmesi incelenerek borik asit üretilmeye çalışılmıştır. Ülkemizin geniş uleksit yataklarına sahip olduğu gözönünde bulundurularak, bu mineralden bor bileşiklerinin üretimi düşünülmüştür. Bu düşünceden hareketle, ucuz olması ve çevre üzerinde kirletici etkisi olmaması nedeni ile karbondioksit ile doyurulmuş amonyak çözeltileri kullanılarak sodyum pentaborat üretiminin çözünme kinetiği ve mekanizması detaylı bir şekilde incelenmek sureti ile gelecekte bu mineralden sodyum pentaborat üretimine kaynak olabilecek temel bilgilerin elde edilmesi hedeflenmiştir.

Bunun içinde temizlenmiş uleksit minerali kırıldıktan sonra öğütülerek elenmiştir. Karbondioksit ile doyurulmuş amonyak çözeltileri içinde uleksit'in dönüşüm hızı

üzerine; amonyak konsantrasyonunun, tane iriliğinin, karıştırma hızının, reaksiyon sıcaklığının, katı/sıvı oranının, karbondioksit akış hızının ve kalsinasyon sıcaklığının etkileri incelenmiştir. Elde edilen deneysel verilerden çözünmenin kinetik ve mekanizmasının aydınlatılması amaçlanmıştır.



MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. Materyallerin Temini ve Hazırlanması.

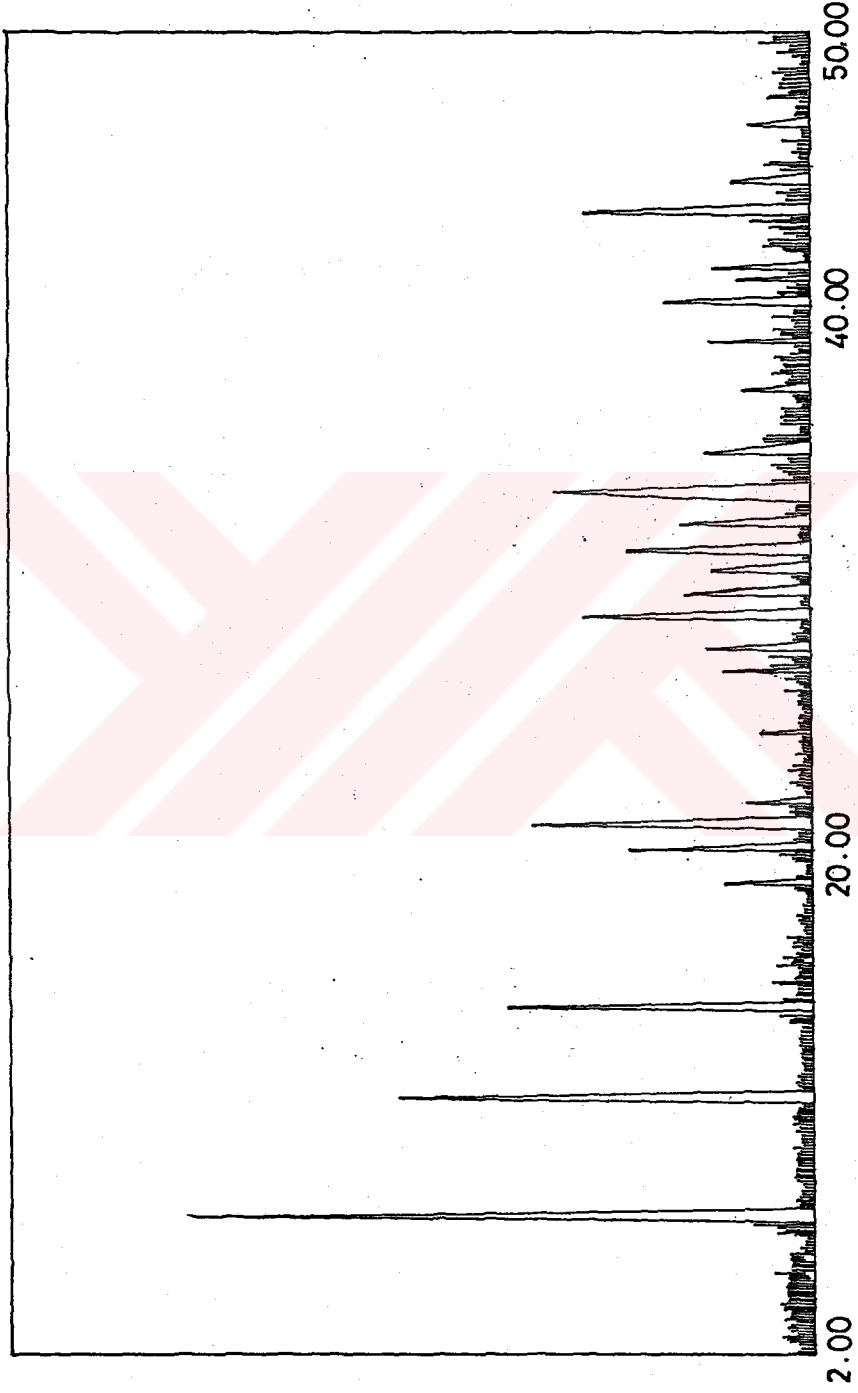
2.1.1. Mineral Örneklerinin Toplanması Öğütülmesi ve Fraksiyonlarına Ayrılması.

Araştırmada kullanılan uleksit cevheri Eskişehir-Kırka yataklarındaki ocaklardan temin edilmiştir. Cevher görünür safsızlıklardan elle iyice temizlendikten sonra, laboratuvar boyutunda bir kırıcı ile kırılmış ve ikinci bir temizleme işlemine tabi tutulduktan sonra, laboratuvar tipi bir öğütücü ile tanecikler küresel olacak şekilde öğütülmüş ve standart eleklerle -10+18, -18+40, -40+60, -60+80, -80+100 ve -100 meş'lik fraksiyonlara ayrılmıştır.

Cevher örneğinin yapı tayini XR difraktometre ile yapılmış ve bulunan sonuçlar Şekil 2.1' de verilmiştir. Yapılan analizlerde, örneğin Tablo 2.1' de verilen kimyasal bileşime sahip olduğu bulunmuştur.

Tablo 2.1. Çalışmada Kullanılan Uleksit Numunesinin Kimyasal Bileşimi.

| <u>Cevherin Bileşimi</u> | <u>%</u> |
|--|-----------|
| CaO | 13,98 |
| B ₂ O ₃ | 42,14 |
| Na ₂ O | 7,91 |
| H ₂ O | 35,82 |
| Çözünmeyen kısım (Na ₂ Ca ₃ Si ₆ O ₁₆ , Ca ₃ SiO ₅ , NaHSi ₂ O) | 0,15 |
| <hr/> Toplam | <hr/> 100 |



Şekil 2.1. Uleksit Cevherinin X Işınları Difraktogramı

2.1.2. Cevher Örneklerinin Kalsinasyonu.

Uleksit cevherinin kalsinasyon çalışmaları bundan önce çeşitli defalar çalışılmıştır (65-68). Kalsinasyon işlemlerinin esas amacı, kalsinasyon sıcaklığının dönüşüm hızı üzerindeki etkisini incelemek için yapılacak denemelerde kullanılacak örneklerin hazırlanmasıdır.

Kalsinasyon işlemlerinde düşük sıcaklıklarda sıcaklığı otomatik ve dijital olarak kontrol edilebilen Memert (0-300° C arasında çalışan) marka etüv, yüksek sıcaklıklarda ise otomatik kontrollü Heraus marka kül fırını kullanılmıştır. Cevher örneği yaklaşık 5 gramlık tartımlar halinde etüv veya fırına konmuş ve istenilen sıcaklıkta 4 saat süre ile bekletilmiştir. Bu süre bitiminde örnek desikatöre alınıp 1 saat bekletildikten sonra tartılmıştır. Cevherdeki % ağırlık kaybı,

$$\% \text{ Ağırlık kaybı} = \frac{X-Y}{Y} \times 100$$

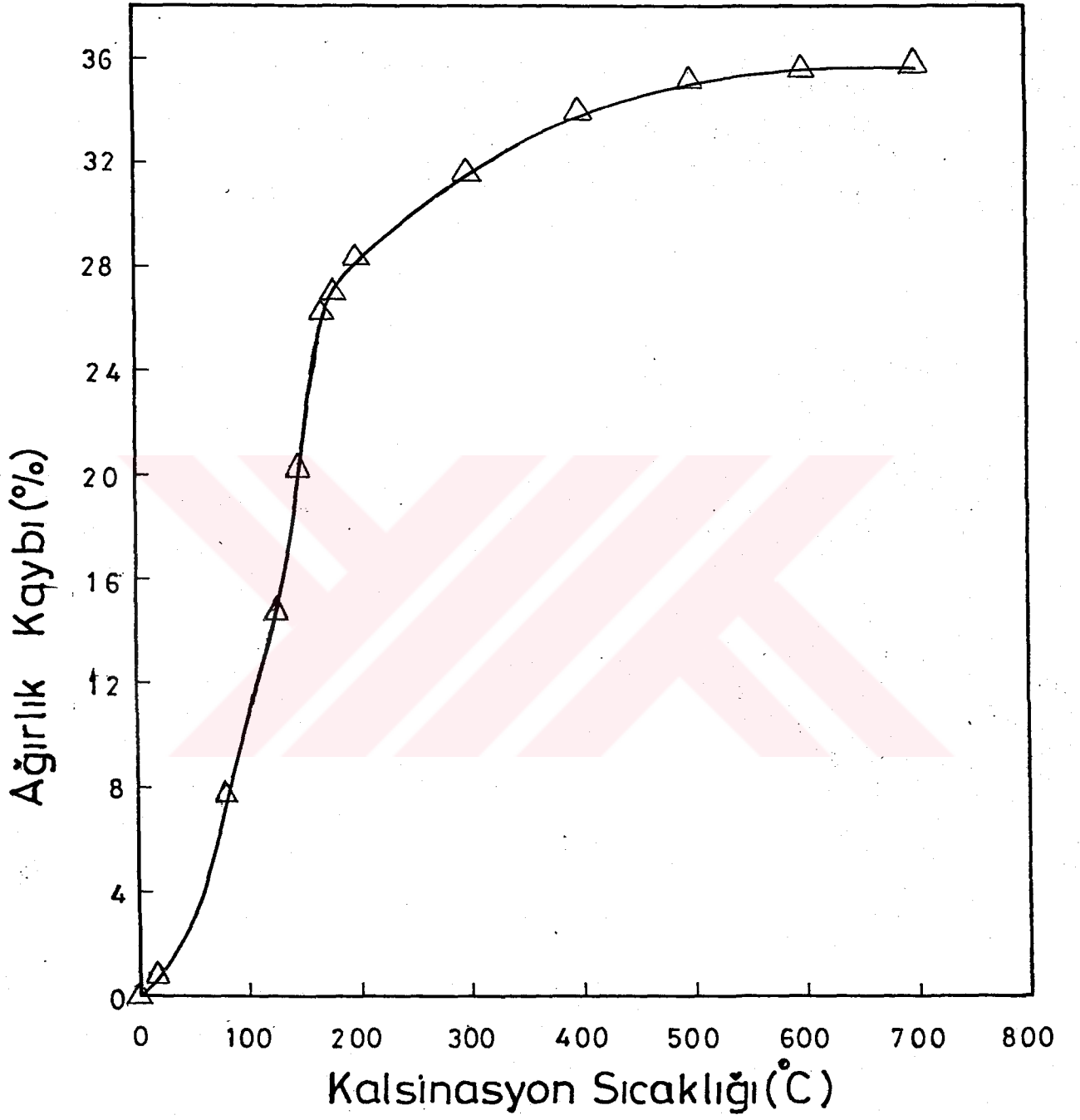
formülü ile hesaplanmıştır. Burada X- ilk tartım, Y- kalsinasyondan sonraki tartımdır.

Uleksit cevheri yapısında kristal suyu bulundurmaktadır. Kalsinasyon esnasında cevher, kalsinasyon sıcaklığına bağlı olarak kristal suyunun bir kısmını veya tamamını kaybetmektedir. Cevherin kalsinasyonunda elde edilen değerler Tablo 2.2' de verilmiş olup, ağırlık kaybı değerleri Şekil 2.2' de grafik edilmiştir.

Kalsinasyon eğrisinden görüldüğü gibi uleksit 170° C ye kadar kristal suyunu hızlı bir şekilde kaybetmekte, bu sıcaklıktan sonra kristal suyunu kaybetme hızı yavaşlamakta ve 700° C de kristal suyunun tamamını kaybetmektedir.

Tablo 2.2. Uleksit Cevherinin Değişik Sıcaklıklarda Ağırlık Kaybı ve Kimyasal Bileşimi

| Tane İriliği (meş) | Kalsinasyon Sıcaklığı (°C) | Ağırlık Kaybı (%) | Kalsine Ürünün Kimyasal Bileşimi | | | |
|-----------------------|----------------------------------|----------------------|----------------------------------|-------|-------------------|------------------|
| | | | B ₂ O ₃ | CaO | Na ₂ O | H ₂ O |
| -60+80 | Orijinal | - | 42,14 | 13,98 | 7,91 | 35,82 |
| | 100 | 7,82 | 45,71 | 15,17 | 8,58 | 30,38 |
| | 150 | 14,75 | 49,43 | 16,4 | 9,28 | 24,72 |
| | 160 | 20,22 | 52,82 | 17,52 | 9,91 | 19,55 |
| | 170 | 26,3 | 57,18 | 18,97 | 10,73 | 12,92 |
| | 180 | 27,08 | 57,79 | 19,17 | 10,85 | 11,99 |
| | 200 | 28,38 | 58,84 | 19,12 | 11,04 | 10,39 |
| | 300 | 31,64 | 61,64 | 20,45 | 11,57 | 6,11 |
| | 400 | 33,98 | 63,83 | 21,18 | 11,98 | 2,79 |
| | 500 | 35,18 | 65,01 | 21,57 | 12,2 | 0,99 |
| | 600 | 35,61 | 65,44 | 21,71 | 12,28 | 0,33 |
| 700 | 35,82 | 65,66 | 21,78 | 12,32 | - | |



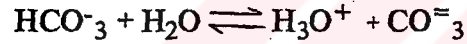
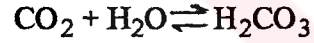
Şekil 2.2. Uleksit Cevherinin Kalsinasyon Eğrisi

2.2. Karbondioksit Gazının ve Diğer Kimyasal Maddelerin Temini.

Deneylerde kullanılan karbondioksit gazı, İstanbul'daki HABAŞ tesislerinden temin edilmiştir. Deneysel çalışmalarda Merck yapımı saf madde ve bu maddelerden hazırlanan çözeltiler kullanılmıştır.

2.2.1. Karbondioksit Gazının Özellikleri.

Karbondioksit kokusuz, renksiz, zehirli olmayan ve havadan ağır olup suda çözünürlüğü az olan bir gazdır. Suda çözüldüğü zaman aşağıdaki reaksiyonlar meydana gelir.



karbondioksitin suda çözülmesiyle meydana gelen karbonik asidin 25°C daki iyonlaşma sabitleri $K_{a1} = 4,30 \cdot 10^{-7}$ ve $K_{a2} = 5,61 \cdot 10^{-11}$ dir.

Suda çözünen karbondioksitin büyük bir kısmı sadece çözünmüş olarak kalır, az miktarda ise su ile reaksiyona girerek karbonik asit oluşturur. Karbondioksitin çözünürlüğü Tablo 2.3'de görüldüğü gibi sıcaklığın artması ile belirgin bir şekilde azalmaktadır (73).

Tablo 2.3. Değişik Sıcaklıklarda Karbondioksitin Suda Çözünürlüğü

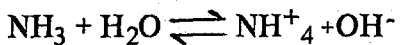
| °C | S (gram/100g) |
|----|---------------|
| 0 | 0,335 |
| 5 | 0,277 |
| 10 | 0,231 |
| 15 | 0,197 |
| 20 | 0,169 |
| 25 | 0,145 |
| 30 | 0,126 |
| 40 | 0,097 |
| 50 | 0,076 |
| 60 | 0,058 |

S: Suyun 100 gramındaki karbondioksitin gram miktarı.

2.2.2. Amonyanın Özellikleri

Amonyak havadan hafif, keskin bir kokuya sahip ve atmosferik basınçta renksiz alkali bir gazdır. Amonyak su içinde çabuk çözünür ve ısı açığa çıkarır. Tablo 2.4 farklı sıcaklıklarda amonyanın su içindeki çözünürlüğünü göstermektedir.

Amonyanın ilginç özelliklerinden biri sulu çözeltisinin alkali karakteridir. Çözelti elektriği iletir ve bir baz reaksiyonu verir. Amonyak ve su arasındaki reaksiyon tersinir olup,



Tablo 2.4. Değişik Sıcaklıklarda Amonyanın Suda Çözünürlüğü

| °C | S (gram/100g) |
|----|---------------|
| 0 | 89,9 |
| 10 | 68,4 |
| 20 | 51,8 |
| 30 | 40,8 |
| 40 | 33,8 |
| 50 | 28,4 |
| 60 | 23,8 |
| 70 | 19,4 |
| 80 | 15,4 |
| 90 | 11,4 |
| 96 | 7,4 |

S: 760 mm. Hg de suyun 100 gramı başına çözünen amonyağın gram miktarı

şeklinde dir. Sıcaklık artırıldığında denge sağdan sola doğru hızlı bir şekilde olup, suyun kaynama sıcaklığında reaksiyon tamamlanmaktadır. Tablo 2.5'te sulu amonyağın baz sabitinin (K_b) sıcaklıkla değişimi verilmiştir (73).

2.3. Çözme İşlemlerinin Yapıldığı Düzenek

Çözme işlemleri 500 ml'lik termostatik reaksiyon kabında yapılmıştır. Karıştırma işlemleri IKA marka mekanik karıştırıcı, reaksiyon sıcaklığını sabit tutmak için Haake marka bir sabit sıcaklık sirkülatörü, deney esnasındaki pH ölçümlerini yapmak için de WTW marka yazıcı pH-metre kullanılmıştır. Denemelerde kullanılan karbondioksit gazı, akım hızının ayarlanabilmesi için kalibre edilmiş Manostat marka bir Flovmetreden geçirilmiş ve çıkan gaz reaksiyon kabına verilmiştir. Yüksek sıcaklıklarda buharlaşma ile

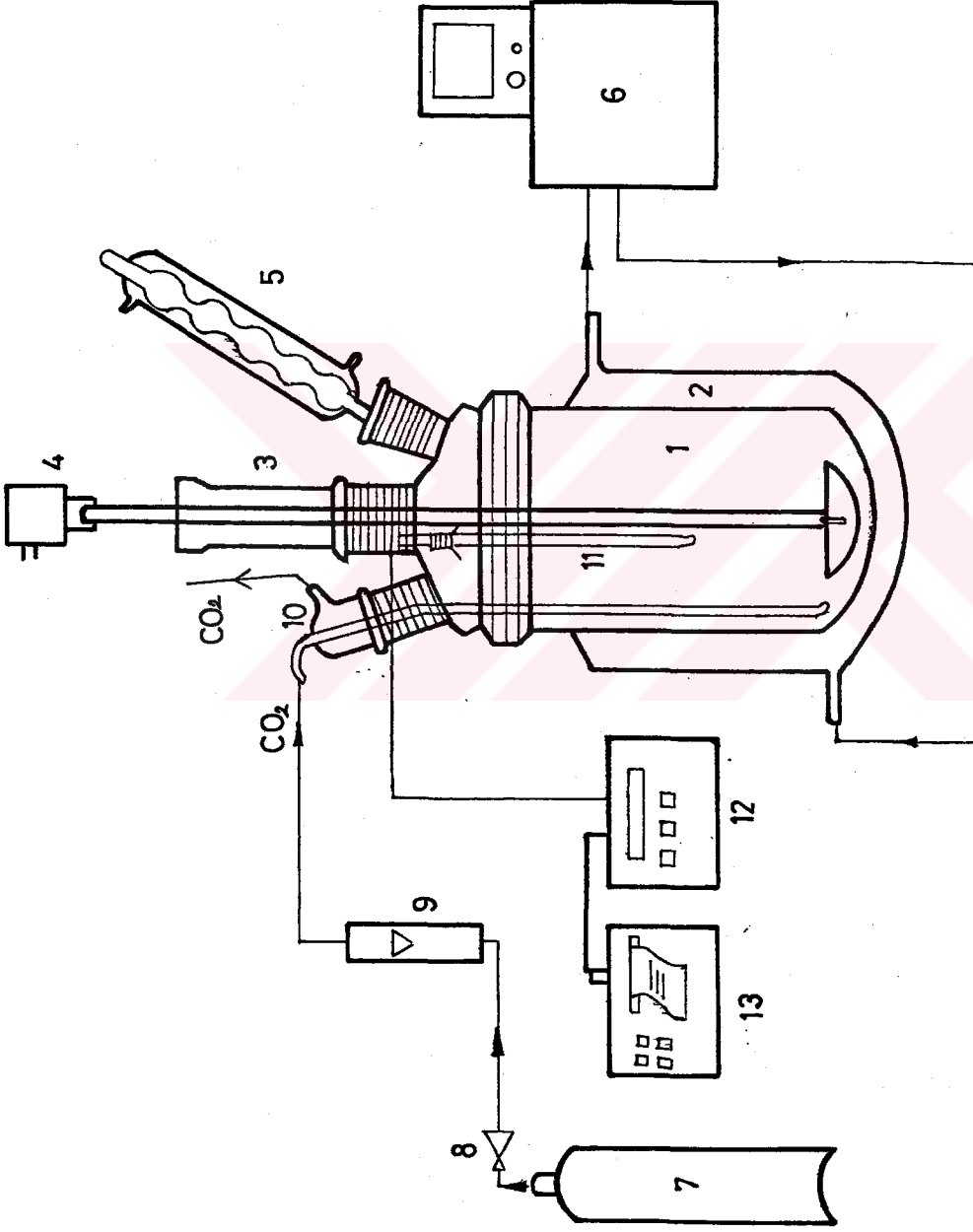
Tablo 2.5. Sulu Amonyagın 0-50°C Arasındaki Baz Sabiti Değerleri

| °C | Kb |
|----|------------------------|
| 0 | 1,37.10 ⁻⁵ |
| 5 | 1,479.10 ⁻⁵ |
| 10 | 1,470.10 ⁻⁵ |
| 15 | 1,652.10 ⁻⁵ |
| 20 | 1,710.10 ⁻⁵ |
| 25 | 1,774.10 ⁻⁵ |
| 30 | 1,820.10 ⁻⁵ |
| 35 | 1,849.10 ⁻⁵ |
| 40 | 1,862.10 ⁻⁵ |
| 45 | 1,879.10 ⁻⁵ |
| 50 | 1,892.10 ⁻⁵ |

amonyak ve su kaybını önlemek için geri soğutucu kullanılmıştır. Kullanılan deney düzeneği Şekil 2.3'te görülmektedir.

2.3.1. Flovmetrenin Kalibrasyonu

Flovmetre iki ucu açık, üzeri milimetrik olarak işaretli ve içinde özel maddelerden yapılmış yüzücüsü bulunan cam bir borudan ibarettir. Tam dik durmasını temin etmek için bir su terazisiyle donatılmış olup, gazın giriş ve çıkışını sağlayacak şekilde bir dış koruyucu içine yerleştirilmiştir. Flovmetre kalibrasyonunda üretici firmanın flovmetre ile ilgili vermiş olduğu bilgilerden yararlanılarak, flovmetrenin ölçme skalasının milimetre değerlerine karşılık gelen akış hızı değerleri hesaplanmış olup, denemelerde flovmetre



Şekil 2.3. Çözme İşlemlerinde Kullanılan Deney Düzenegi

- 1- Reaksiyon Kabı 2- Su ceketli 3- Civa Tuzağı 4- Mekanik Karıştırıcı 5- Soğutucu 6-Sabit Sıcaklık Sirkülatörü
 7- Karbondioksit Tüpü 8- Basınç Ayarlayıcısı 9- Flovmetre 10- Gaz Yıkama Şişesi Başlığı 11- PH Elektrodu
 12-PH metre 13- Yazıcı

yüzücüsünün, istenen akış hızına karşılık gelen ölçme skalasında durması sağlanmıştır.

2.4. Çözme İşlemlerinde Kullanılan Parametreler

Çözme işlemlerinde kullanılan parametreler ve seçilen değerleri Tablo 2.6'da verilmiş olup, bu parametreler 1-75 dakika arasında değişen reaksiyon sürelerinde yapılan denemelerle incelenmiştir.

Tablo 2.6.Çözme İşlemlerinde Kullanılan Parametreler ve Değerleri

| Parametreler | Seçilen Parametre Değerleri | | | | | |
|-------------------------------------|-----------------------------|---------|---------|---------|----------|------|
| Konsantrasyon (M) | 0.1 | 0.5 | 1 | 2 | | |
| Tane boyutu (meş) | -10+18, | -18+40, | -40+60, | -60+80, | -80+100, | -100 |
| Karıştırma hızı (dev./dak) | 250 | 350 | 450 | 550 | | |
| Reaksiyon sıcaklığı (°C) | 15 | 25 | 32 | 40 | | |
| Katı/sıvı oranı (ağırlıkça) | 0.5/100 | 1/100 | 2/100 | 4/100 | | |
| CO ₂ Akış hızı (ml/dak.) | 150 | 300 | 450 | | | |
| Kalsinasyon sıcaklığı (°C) | orijinal, | 100, | 150, | 160, | 170, | 200 |

2.5. Çözme İşlemlerinin Yapılışı

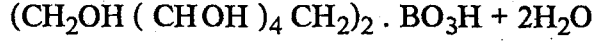
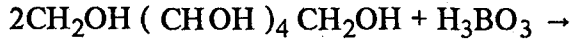
Çözme işlemlerinde reaksiyon kabına her defasında bilinen konsantrasyonlarda 225 ml amonyak çözeltisi konup içinden karbondioksit gazı geçirilmiştir. Çözelti karbondioksit ile doyurulduktan sonra reaksiyon kabı ve muhtevası reaksiyon sıcaklığına getirilmiş, belirli oranda katı ilave edilip, istenilen süre boyunca kap muhtevası belirli hızlarda karıştırılmış ve sürekli olarak reaksiyon ortamının pH değerleri ölçülmüştür. İşlem sonunda, reaksiyon kabı muhtevası süzgeç kağıdı kullanılarak hemen süzölmüştür. Bu süzöntülerde CaO ve B₂O₃ tayinleri yapılmıştır.

2.6. Reaksiyon Süresi Sonunda Elde Edilen Çözeltinin Analizi

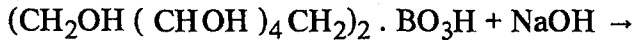
Süzöntüden alınan örnek çözeltilerden Ca⁺² ve B₂O₃ tayinleri yapılmıştır. Bu örnek çözeltilerin analizinde mineralden çözünen kalsiyumun tümünün kalsiyum karbonat halinde çöktüğü titrasyon yönteminden faydalanılarak tesbit edilmiş olup, dönüşüm oranlarının tesbitinde B₂O₃ tayinleri yapılarak, mineralden çözeltiliye geçen B₂O₃ miktarları hesaplanmıştır.

2.6.1. B₂O₃ Tayini

B₂O₃ çözeltilde H₃BO₃ halinde bulunmaktadır. Bu tayin için potansiyometrik yöntem kullanılmıştır (3). Borik asit sulu çözeltilerde zayıf asidik özellik gösterdiğinden, bir baz çözeltisiyle doğrudan titrasyonu yapılamamaktadır. Borik asit çözeltisini bir organik polialkol ilave edilerek kompleksleştirildikten sonra titrasyonu mümkün olmaktadır. Bu çalışmada polialkol olarak mannitol kullanılmıştır. Borik asit iki mannitol molekülü ile kompleks yapar. Reaksiyon yürüyüşü şöyledir (74).



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



Böylece 1 eşdeğer gram sodyum hidroksit, bir mol borik aside karşılık gelir.

Borik asit tayini için, belirli bir miktar çözelti alınıp ısıtılmış ve bünyesinde bulundurduğu amonyak, çözülden uzaklaştırıldıktan sonra çözeltinin pH'sı; pH-metre kullanılarak 7,60'a ayarlanmış ve mannitol ilave edilmiş, daha sonra pH tekrar 7,60 oluncaya kadar 0.1 M NaOH çözeltisiyle titre edilmiştir. Bu tayinde 1 ml titrasyon çözeltisi 3,482 mg B₂O₃'e eşdeğerdir. Mineralin B₂O₃'e göre dönüşüm yüzdesi;

Çözeltiye geçen B₂O₃ miktarı

$$X \text{ B}_2\text{O}_3 = \text{-----}$$

Orijinal örnekteki B₂O₃ miktarı

formülüyle hesaplanmaktadır.

2.6.2. CaO Tayini

Kalsiyum tayini yapılırken kompleksometrik yöntem kullanılmıştır (75). Titrasyonda kullanılan komplekson etilen diamin tetra asetik asidin disodyum tuzu (Titriplex III) olup bu tuzun 0.1 M.lık çözeltisi kullanılmıştır. Örnek çözelti nötrleştirildikten sonra 1 adet Puffer tableti ilave edilip, tabletin çözülmesinden sonra 1 ml amonyak çözeltisi ilave edilerek, renk kırmızıdan yeşile (açık gri ton üzerinden) kesin bir şekilde dönünceye kadar 0.1 M titripleks III çözeltisiyle titre edilmiştir. Bu tayinde titrasyon çözeltisinin 1ml. si 5,608 mg CaO'e karşılık gelmektedir. Mineraldeki CaO'in çözünme yüzdesi,

$$X_{CaO} = \frac{\text{Çözeltiye geçen CaO miktarı}}{\text{Orijinal örnekteki CaO miktarı}} \times 100$$

formülüyle hesaplanmıştır.

3.DENEL KISIM

Uleksit cevherinin karbondioksitle doyurulmuş amonyak çözeltilerindeki dönüşüm hızı üzerine; amonyak konsantrasyonunun, tane boyutunun, karıştırma hızının, reaksiyon sıcaklığının, katı/sıvı oranının, karbondioksit akış hızının ve kalsinasyon sıcaklığının etkileri incelenmiştir.

3.1. Amonyak Konsantrasyonunun Değiştirilmesi

Amonyak konsantrasyonunun dönüşüm hızı üzerine etkisi; 0.1, 0.5, 1 ve 2 M konsantrasyon değerlerinde incelenmiştir. Denemelerde katı örneğin -60+80 meş'lik fraksiyonu kullanılmış, karıştırma hızı 450 devir/dk, katı/sıvı oranı 1/100, reaksiyon sıcaklığı 25°C ve karbondioksit akış hızı ise 450 ml/dk' da sabit tutulmuştur.

Deneylerden elde edilen sonuçlar Tablo 3.1'de toplu halde verilmiştir. Tablo 3.1'deki değerler Şekil 3.1'de grafik edilmiştir.

Tablo ve grafikten görüldüğü gibi amonyak konsantrasyonunun değiştirilmesi dönüşüm hızı üzerine etki etmektedir. Amonyak konsantrasyonu arttıkça dönüşüm hızıda artmaktadır.

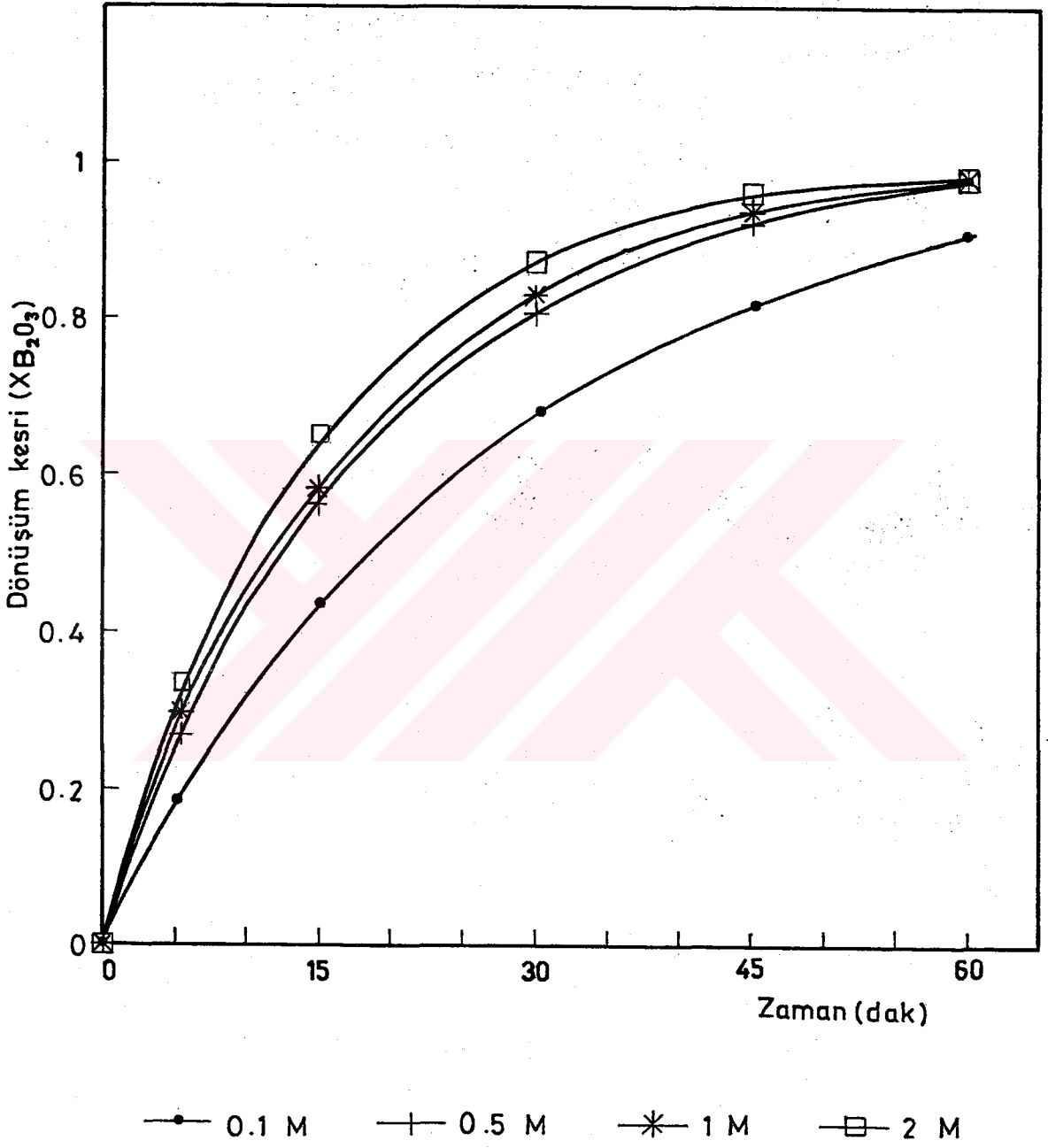
3.2. Tane Boyutunun Değiştirilmesi

Uleksit'in çözünme hızı üzerinde tane boyutunun etkisi orijinal örnekler kullanılarak -10+18, -18+40, -40+60, -60+80, -80+100 ve -100 meş'lik fraksiyonlar ile incelenmiştir. Denemelerde amonyak konsantrasyonu 2 M, reaksiyon sıcaklığı 25°C; karıştırma hızı 450 devir/dk, katı/sıvı oranı 1/100 ve karbondioksit akış hızı 450 ml/dk. olarak sabit tutulmuştur.

Tablo 3.1. Dönüşüm Hızı Üzerine Amonyak Konsantrasyonunun Etkisi

Tane boyutu : -60+80 meş
 Reaksiyon Sıcaklığı : 25 °C
 Karıştırma Hızı : 450 dev./dak.
 Katı/Sıvı Oranı : 1/100
 Karbondioksit Akış Hızı : 450 ml./dak.

| Konsantrasyon (M) | Zaman (dakika) | pH | Çözeltiyeye geçen B ₂ O ₃ (mg) | Çözünme kesri X _{B₂O₃} |
|-------------------|----------------|------|--|---|
| 0,1 | 5 | 6,89 | 183,055 | 0,1928 |
| | 15 | 6,96 | 384,78 | 0,4432 |
| | 30 | 6,93 | 663,62 | 0,7114 |
| | 45 | 6,95 | 788,82 | 0,8407 |
| | 60 | 6,97 | 835,45 | 0,9195 |
| 0,5 | 5 | 7,60 | 287,875 | 0,3032 |
| | 15 | 7,60 | 564,082 | 0,5949 |
| | 30 | 7,59 | 798,456 | 0,8432 |
| | 45 | 7,60 | 889,646 | 0,9395 |
| | 60 | 7,60 | 930,2 | 0,9812 |
| 1 | 5 | 7,88 | 298,342 | 0,3152 |
| | 15 | 7,87 | 588,024 | 0,6207 |
| | 30 | 7,84 | 802,194 | 0,8679 |
| | 45 | 7,87 | 882,896 | 0,9492 |
| | 60 | 7,89 | 935,252 | 0,9861 |
| 2 | 5 | 8,07 | 325,79 | 0,3442 |
| | 15 | 8,05 | 636,149 | 0,6722 |
| | 30 | 8,06 | 862,378 | 0,9103 |
| | 45 | 8,07 | 919,853 | 0,9714 |
| | 60 | 8,09 | 939,398 | 0,9926 |



Şekil 3.1. Dönüşüm Hızı Üzerine Amonyak Konsantrasyonunun Etkisi

Denemelerden elde edilen sonuçlar Tablo 3.2'de toplu halde verilmiştir. Tablo 3.2'deki değerler Şekil 3.2'de grafik edilmiştir. Tane boyutunun değiştirilmesi Tablo 3.2 ve Şekil 3.2'de görüldüğü gibi dönüşüm hızına etki etmekte; tane boyutu küçüldükçe dönüşüm hızı da artmaktadır.

Tane boyutunun -10+18, -18+40, -40+60, -60+80 ve -80+100 meş'lik fraksiyonları için elek numaralarına karşılık gelen elek açıklıkları arasındaki aritmetik ortalama değer alınarak (76) ve -100 meş'lik fraksiyon için de elek gözünün karşılık geldiği yarıçapın yarısı (77) alınarak, ortalama parçacık yarıçapları hesaplanmış olup bu değerler Tablo 3.3' de verilmiştir.

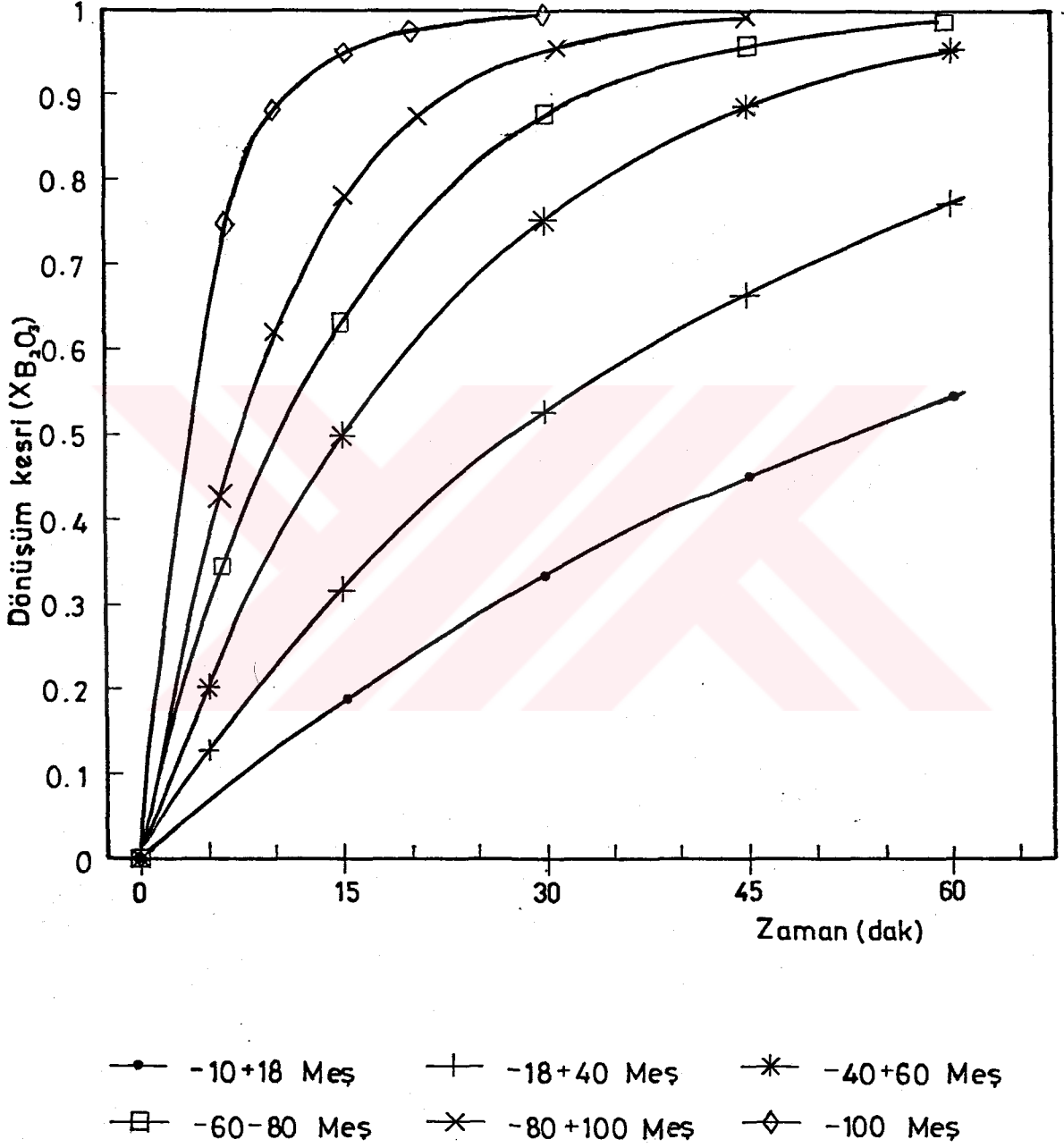
Tablo 3.3. Ortalama Parçacık Yarıçapları ve Elek Numaraları

| Tane Boyutu (meş) | Ortalama Tanecik Yarıçapı 10^6 (m) |
|-------------------|--------------------------------------|
| -10+18 | 1500 |
| -17+40 | 712,5 |
| -40+60 | 337,5 |
| -60+80 | 215 |
| -80+100 | 164 |
| -100 | 75 |

Tablo 3.2. Dönüşüm Hızı Üzerine Tane Boyutunun Etkisi

Amonyak Konsantrasyonu : 2M
 Reaksiyon Sıcaklığı : 25 °C
 Karıştırma Hızı : 450 dev./dak.
 Katı/Sıvı Oranı : 1/100
 Karbondioksit Akış Hızı : 450 ml./dak.

| Tane Boyutu (meş) | Zaman (dakika) | pH | Çözeltiyeye geçen B ₂ O ₃ (mg) | Çözünme kesri X _{B₂O₃} |
|-------------------|----------------|------|--|---|
| -10+18 | 15 | 8,05 | 190,165 | 0,201 |
| | 30 | 8,04 | 311,206 | 0,3385 |
| | 45 | 8,06 | 435,117 | 0,4595 |
| | 60 | 8,09 | 519,91 | 0,5488 |
| | 75 | 8,03 | 588,804 | 0,6218 |
| -18+40 | 5 | 8,06 | 124,75 | 0,1318 |
| | 15 | 8,07 | 296,959 | 0,3326 |
| | 30 | 8,04 | 519,34 | 0,5582 |
| | 45 | 8,06 | 638,62 | 0,695 |
| | 60 | 8,07 | 732,254 | 0,7995 |
| -40+60 | 5 | 8,08 | 220,913 | 0,2335 |
| | 15 | 8,07 | 489,12 | 0,5163 |
| | 30 | 8,04 | 744,48 | 0,7869 |
| | 45 | 8,08 | 861,144 | 0,9094 |
| | 60 | 8,07 | 906,738 | 0,9584 |
| -60+80 | 5 | 8,07 | 325,79 | 0,3442 |
| | 15 | 8,05 | 636,149 | 0,6722 |
| | 30 | 8,06 | 862,378 | 0,9103 |
| | 45 | 8,07 | 919,858 | 0,9714 |
| | 60 | 8,09 | 939,398 | 0,9926 |
| -80+100 | 5 | 8,06 | 391,574 | 0,4137 |
| | 10 | 8,04 | 588,308 | 0,621 |
| | 15 | 8,06 | 696,187 | 0,7852 |
| | 20 | 8,03 | 838,524 | 0,8863 |
| | 30 | 8,04 | 920,202 | 0,9722 |
| -100 | 5 | 8,08 | 732,089 | 0,7738 |
| | 10 | 8,06 | 835,103 | 0,8819 |
| | 15 | 8,07 | 904,062 | 0,9543 |
| | 20 | 8,05 | 931,854 | 0,9832 |
| | 30 | 8,04 | 940,647 | 0,9961 |



Şekil 3.2. Dönüşüm Hızı Üzerine Tane Boyutunun Etkisi

3.3. Karıştırma Hızının Değiştirilmesi

Karıştırma hızının dönüşüm hızı üzerindeki etkisi, 250, 350, 450 ve 550 devir/dk.lık karıştırma hızlarında incelenmiştir. Denemelerde amonyak konsantrasyonu 2 M, tane boyutu -60+80 meş, reaksiyon sıcaklığı 25°C, katı/sıvı oranı 1/100 ve karbon dioksit akış hızı 450 ml/dk.'da sabit tutulmuştur.

Denemelerden elde edilen sonuçlar Tablo 3.4'te toplu halde verilmiş olup, bu değerler Şekil 3.3'de grafik edilmiştir. Tablo değerlerinden ve grafikten görüldüğü gibi karıştırma hızının değiştirilmesi, dönüşüm hızını fazla etkilememektedir.

3.4. Reaksiyon Sıcaklığının Değiştirilmesi

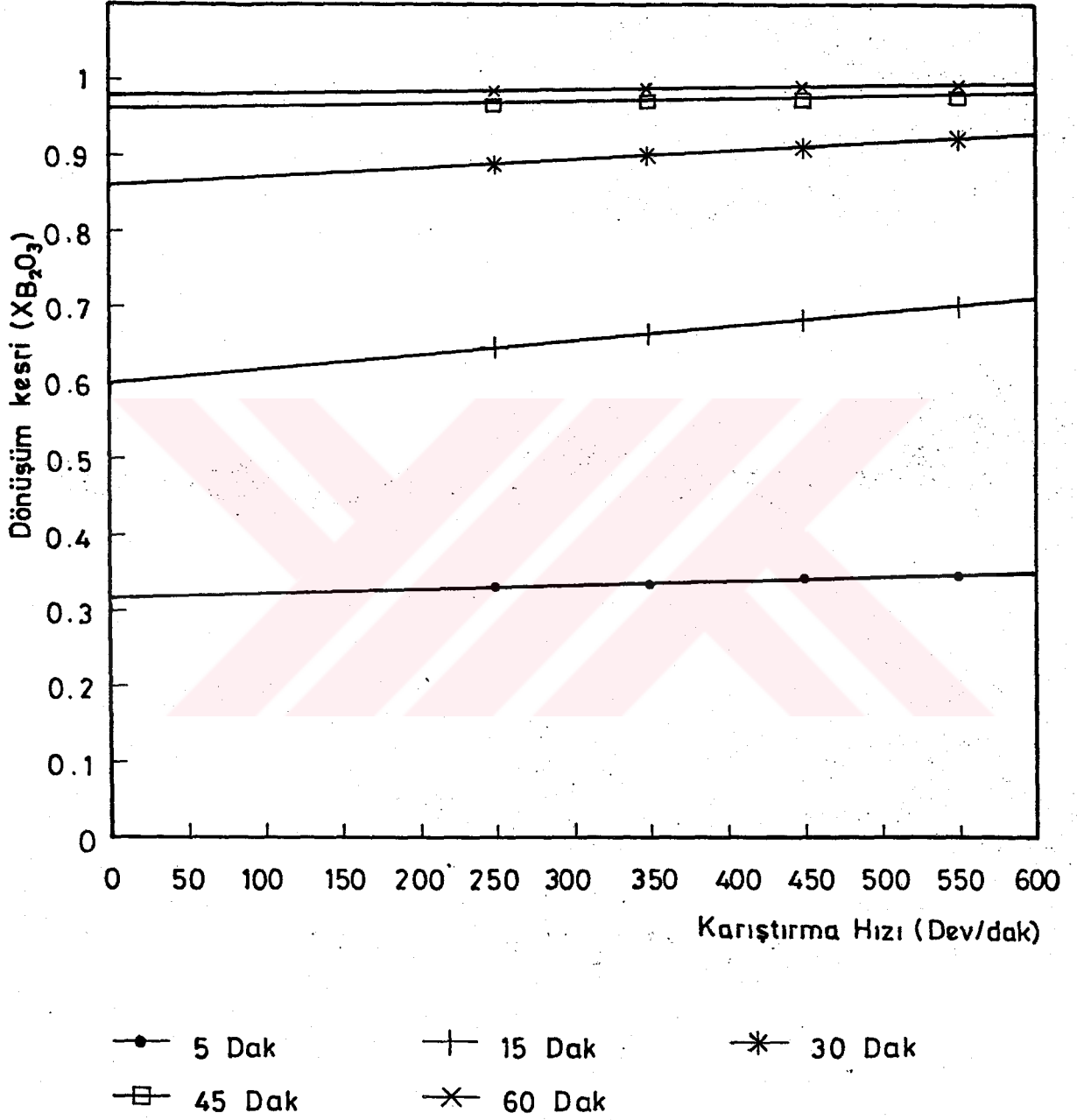
Uleksitin dönüşüm hızı üzerine sıcaklığın etkisi 15, 25, 32 ve 40°C'lerde incelenmiştir. Bu denemelerde orijinal cevher örneğinin -60+80 meş'lik fraksiyonu kullanılmış, amonyak konsantrasyonu 2 M, karıştırma hızı 450 devir/dk., katı/sıvı oranı 1/100 ve karbon dioksit akış hızı 450 ml/dk.'da sabit tutulmuştur.

Denemelerden elde edilen sonuçlar Tablo 3.5'de verilmiş olup, Şekil 3.4'de grafik edilmiştir. Tablo değerlerinin ve şeklinin incelenmesinden, reaksiyon sıcaklığındaki artış ile dönüşüm hızının arttığı görülmektedir.

Tablo 3.4. Dönüşüm Hızı Üzerine Karıştırma Hızının Etkisi

Amonyak Konsantrasyonu : 2M
 Reaksiyon Sıcaklığı : 25 °C
 Tane Boyutu : -60+80 meş
 Katı/Sıvı Oranı : 1/100
 Karbondioksit Akış Hızı : 450 ml./dak.

| Karıştırma hızı (dev./dak.) | Zaman (dakika) | pH | Çözeltiliye geçen B ₂ O ₃ (mg) | Çözünme kesri X _{B₂O₃} |
|--------------------------------|-------------------|------|---|--|
| 250 | 5 | 8,04 | 313,480 | 0,3309 |
| | 15 | 8,05 | 612,857 | 0,6472 |
| | 30 | 8,05 | 848,174 | 0,8965 |
| | 45 | 8,03 | 918,717 | 0,9702 |
| | 60 | 8,02 | 932,696 | 0,9854 |
| 350 | 5 | 8,07 | 315,375 | 0,3329 |
| | 15 | 8,06 | 629,719 | 0,6653 |
| | 30 | 8,09 | 841,547 | 0,8891 |
| | 45 | 8,07 | 929,417 | 0,9757 |
| | 60 | 8,07 | 938,129 | 0,9907 |
| 450 | 5 | 8,07 | 325,79 | 0,3442 |
| | 15 | 8,05 | 636,149 | 0,6722 |
| | 30 | 8,06 | 862,378 | 0,9103 |
| | 45 | 8,07 | 919,853 | 0,9714 |
| | 60 | 8,09 | 939,398 | 0,9926 |
| 550 | 5 | 8,06 | 326,882 | 0,3452 |
| | 15 | 8,09 | 667,956 | 0,7057 |
| | 30 | 8,08 | 678,757 | 0,928 |
| | 45 | 8,09 | 934,742 | 0,986 |
| | 60 | 8,09 | 937,997 | 0,994 |

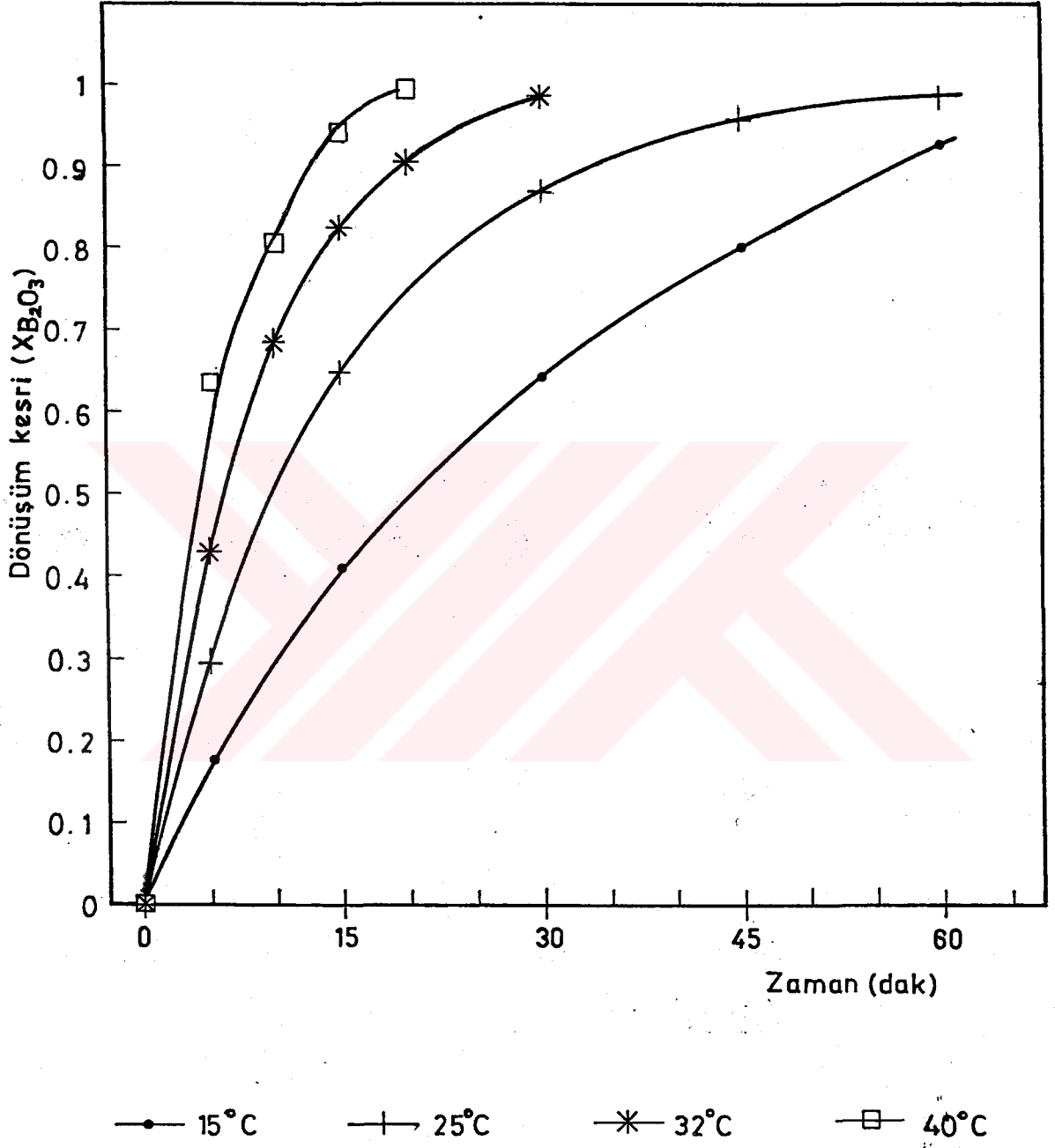


Şekil 3.3. Dönüşüm Hızı Üzerine Karıştırma Hızının Etkisi

Tablo 3.5.Dönüşüm Hızı Üzerine Reaksiyon Sıcaklığının Etkisi

Amonyak Konsantrasyonu : 2M
 Karıştırma Hızı : 450 dev./dak.
 Tane Boyutu : -60+80 meş
 Katı/Sıvı Oranı : 1/100
 Karbondioksit Akış Hızı : 450 ml./dak.

| Reaksiyon sıcaklığı(°C) | Zaman (dakika) | pH | Çözeltiliye geçen B ₂ O ₃ (mg) | Çözünme kesri X _{B₂O₃} |
|--------------------------|----------------|------|--|---|
| 15 | 5 | 8,07 | 177,739 | 0,1877 |
| | 15 | 8,09 | 390,643 | 0,4129 |
| | 30 | 8,08 | 629,149 | 0,6647 |
| | 45 | 8,07 | 757,601 | 0,7997 |
| | 60 | 8,09 | 875,158 | 0,9242 |
| 25 | 5 | 8,07 | 325,79 | 0,3442 |
| | 15 | 8,05 | 636,149 | 0,6722 |
| | 30 | 8,06 | 862,378 | 0,9103 |
| | 45 | 8,07 | 919,853 | 0,9714 |
| | 60 | 8,09 | 939,398 | 0,9926 |
| 32 | 5 | 8,06 | 419,682 | 0,4432 |
| | 10 | 8,08 | 666,619 | 0,7046 |
| | 15 | 8,09 | 812,3 | 0,8582 |
| | 20 | 8,11 | 868,624 | 0,9173 |
| | 30 | 8,10 | 935,514 | 0,9875 |
| 40 | 2,5 | 8,08 | 323,095 | 0,3412 |
| | 5 | 8,09 | 754,758 | 0,8057 |
| | 10 | 8,12 | 838,335 | 0,8997 |
| | 15 | 8,13 | 928,058 | 0,9805 |
| | 20 | 8,14 | 942,012 | 0,9948 |



Şekil 3.4. Dönüşüm Hızı Üzerine Reaksiyon Sıcaklığının Etkisi

3.5. Katı/Sıvı Oranının Değiştirilmesi

Dönüşüm hızı üzerine katı/sıvı oranının etkisi, 25° C sabit sıcaklıkta 0.5/100, 1/100, 2/100 ve 4/100 katı/sıvı oranlarında incelenmiştir. Denemelerde cevherin -60+80 meş'lik fraksiyonu kullanılmış, amonyak konsantrasyonu 2M, karıştırma hızı 450 devir/dk. ve karbondioksit akış hızı 450 ml/dk. değerinde sabit tutulmuştur.

Yapılan deneyler neticesinde elde edilen sonuçlar Tablo 3.6'da verilmiştir. Tablo 3.6'daki değerler Şekil 3.5'de grafik edilmiştir. Tablo ve grafikten görüldüğü gibi katı/sıvı oranının değiştirilmesi ile çözünme hızı da değişmekte ve bu oran küçüldükçe dönüşüm hızında artmaktadır.

3.6. Karbondioksit Akış Hızının Değiştirilmesi

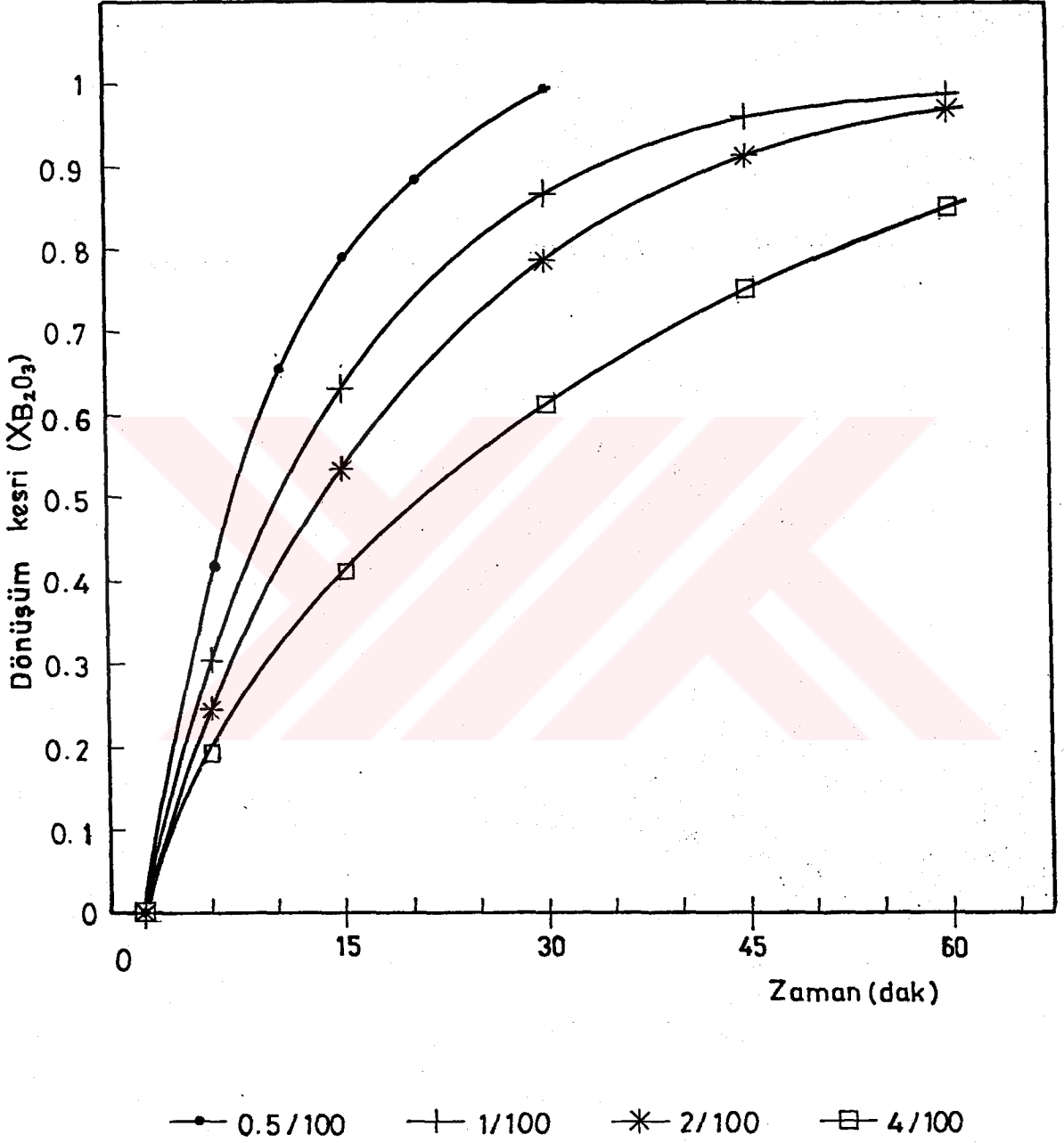
Karbondioksit akış hızı 25° C de, 150, 300 ve 450 ml/dk. akış hızları ile incelenmiştir. Denemelerde orijinal uleksit'in -60+80 meş'lik fraksiyonu kullanılmış ve amonyak konsantrasyonu 2M da, katı/sıvı oranı 1/100 de, karıştırma hızında 450 devir/dk da sabit tutulmuştur. Elde edilen sonuçlar Tablo 3.7'de verilmiş ve Şekil 3.6'da grafik edilmiştir.

Bu tablo ve grafikten karbondioksit akış hızının değiştirilmesinin, dönüşüm hızı üzerine etki etmediği görülmektedir.

Tablo 3.6.Dönüşüm Hızı Üzerine Katı/Sıvı Oranının Etkisi

Amonyak Konsantrasyonu : 2M
 Karıştırma Hızı : 450 dev./dak.
 Tane Boyutu : -60+80 meş
 Reaksiyon Sıcaklığı : 25 °C
 Karbondioksit Akış Hızı : 450 ml./dak.

| Katı/Sıvı oranı (g/g) | Zaman (dakika) | pH | Çözeltiliye geçen B ₂ O ₃ (mg) | Çözünme kesri X _{B₂O₃} |
|-----------------------|----------------|------|--|---|
| 0,5/100 | 5 | 8,05 | 203,875 | 0,4306 |
| | 10 | 8,06 | 315,19 | 0,666 |
| | 15 | 8,07 | 376,168 | 0,7952 |
| | 20 | 8,04 | 427,4 | 0,9023 |
| | 30 | 8,06 | 471,318 | 0,9959 |
| 1/100 | 5 | 8,07 | 325,79 | 0,3442 |
| | 15 | 8,05 | 636,149 | 0,6722 |
| | 30 | 8,06 | 862,378 | 0,9103 |
| | 45 | 8,07 | 919,853 | 0,9714 |
| | 60 | 8,09 | 939,398 | 0,9926 |
| 2/100 | 5 | 8,06 | 509,83 | 0,2692 |
| | 15 | 8,07 | 1121,69 | 0,5928 |
| | 30 | 8,06 | 1546,4 | 0,8162 |
| | 45 | 8,08 | 1774,148 | 0,9352 |
| | 60 | 8,07 | 1836,488 | 0,9697 |
| 4/100 | 5 | 8,05 | 911,736 | 0,2406 |
| | 15 | 8,07 | 1706 | 0,4506 |
| | 30 | 8,05 | 2410,52 | 0,6364 |
| | 45 | 8,03 | 2886,93 | 0,7615 |
| | 60 | 8,02 | 3228,588 | 0,852 |

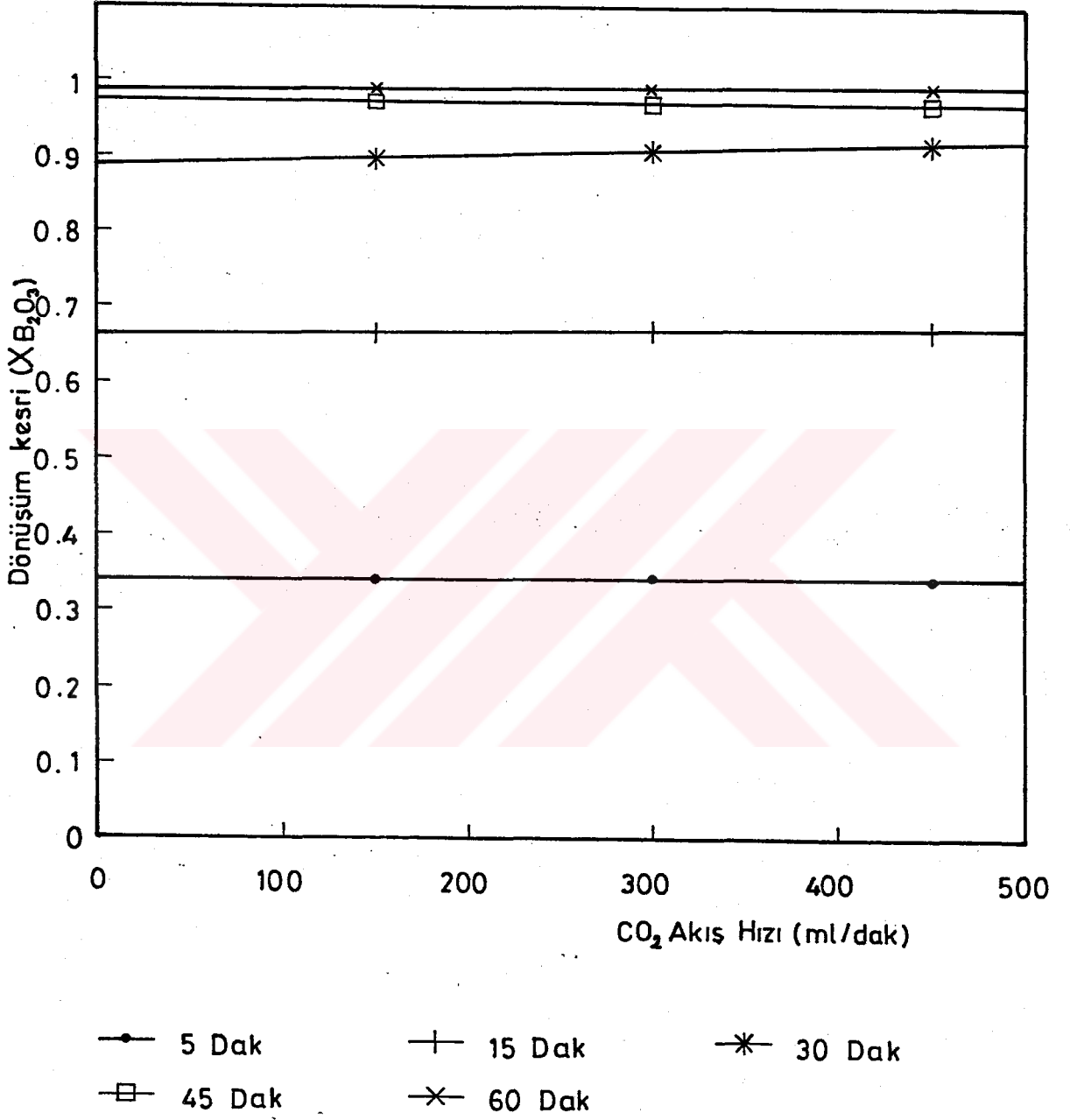


Şekil 3.5. Dönüşüm Hızı Üzerine Katı/Sıvı Oranının Etkisi

Tablo 3.7.Dönüşüm Hızı Üzerine Karbondioksit Akış Hızının Etkisi

Amonyak Konsantrasyonu : 2M
 Karıştırma Hızı : 450 (dev./dak.)
 Tane Boyutu : -60+80 meş
 Reaksiyon Sıcaklığı : 25 °C
 Katı/Sıvı Oranı : 1/100

| Karbondioksit akış hızı(ml/dak) | Zaman (dakika) | pH | Çözeltiliye geçen B ₂ O ₃ (mg) | Çözünme kesri X _{B₂O₃} |
|---------------------------------|----------------|------|--|---|
| 150 | 5 | 8,06 | 321,87 | 0,3404 |
| | 15 | 8,05 | 630,95 | 0,665 |
| | 30 | 8,06 | 860,413 | 0,897 |
| | 45 | 8,07 | 922,765 | 0,9736 |
| | 60 | 8,06 | 935,37 | 0,9895 |
| 300 | 5 | 8,05 | 323,79 | 0,3412 |
| | 15 | 8,06 | 635,679 | 0,6717 |
| | 30 | 8,06 | 868,252 | 0,9165 |
| | 45 | 8,08 | 917,902 | 0,9702 |
| | 60 | 8,07 | 941,987 | 0,993 |
| 450 | 5 | 8,07 | 325,79 | 0,3442 |
| | 15 | 8,05 | 636,149 | 0,6722 |
| | 30 | 8,06 | 862,378 | 0,9103 |
| | 45 | 8,07 | 919,853 | 0,9714 |
| | 60 | 8,09 | 939,398 | 0,9926 |



Şekil 3.6. Dönüşüm Hızı Üzerine Karbondioksit Akış Hızının Etkisi

3.7. Kalsinasyon Sıcaklığının Değiştirilmesi

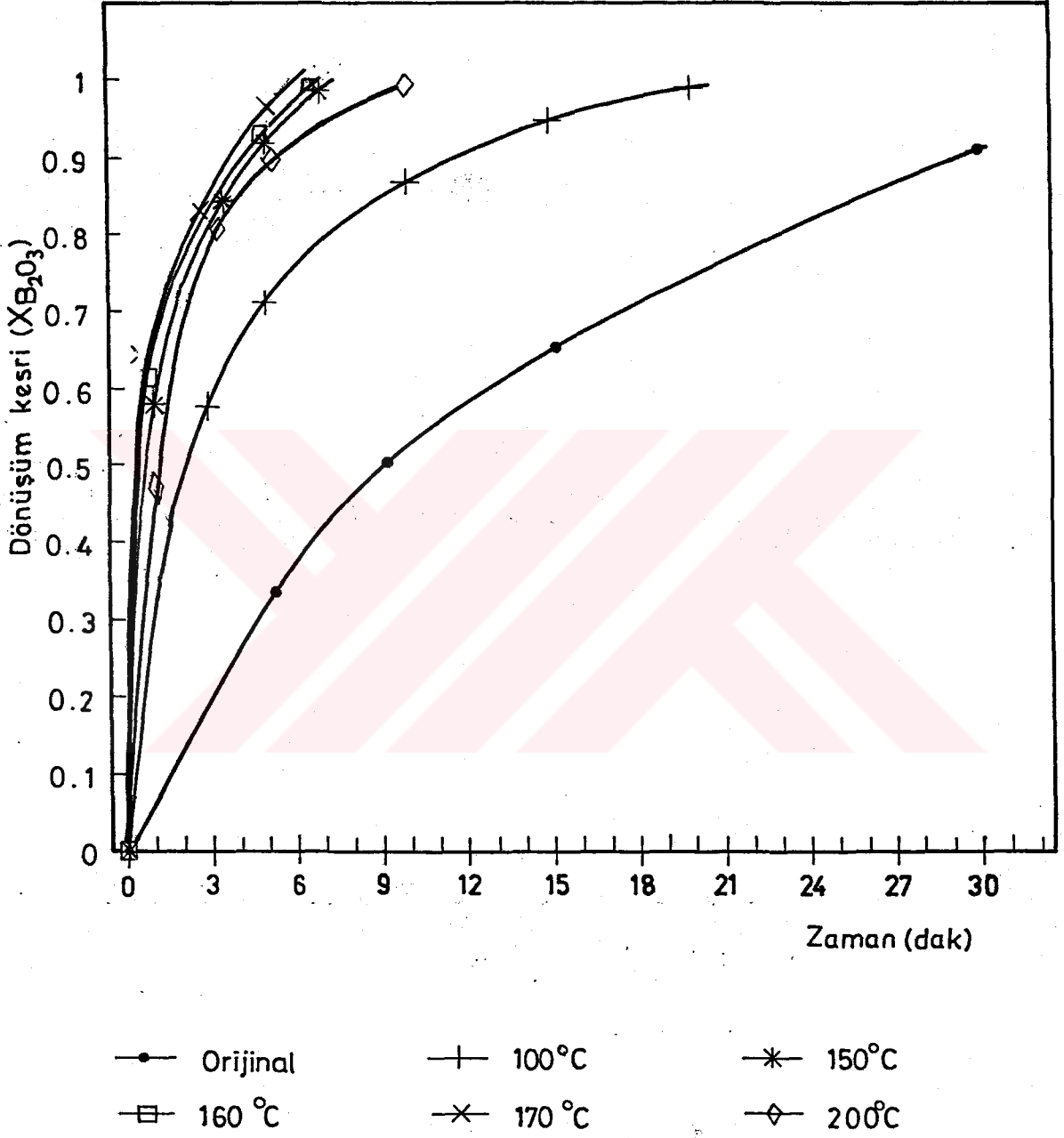
Kalsinasyon sıcaklığının etkisi, -60+80 meş'lik fraksiyonunun Bölüm 2.1.2'de anlatıldığı şekilde 100, 150, 160, 170 ve 200°C sıcaklıklarda kalsinasyon işlemine tabi tutulan örneklerle, orijinal örnekler kullanılarak incelenmiştir. Denemelerde amonyak konsantrasyonu 2M, reaksiyon sıcaklığı 25°C, katı/sıvı oranı 1/100, karıştırma hızı 450 devir/dk ve karbondioksit akış hızı 450 ml/dk. da sabit tutulmuştur.

Denemelerden elde edilen sonuçlar, Tablo 3.8'de verilmiştir. Bu değerler Şekil 3.7'de grafik edilmiştir. Tablo ve grafikten görüldüğü gibi kalsinasyon sıcaklığının değiştirilmesi ile dönüşüm hızı da değişmektedir. Dönüşüm hızındaki bu değişim 170 °C ye kadar sıcaklık arttıkça artmakta, daha sonraki sıcaklıklarda dönüşüm hızı bir miktar azalmaktadır.

Tablo 3.8. Dönüşüm Hızı Üzerine Kalsinasyon Sıcaklığının Etkisi

Amonyak konsantrasyonu : 2M
Tane Boyutu : -60+80 meş
Reaksiyon Sıcaklığı : 25 °C
Katı/Sıvı Oranı : 1/100
Karıştırma Hızı : 450 dev./dak.
Karbondioksit Akış Hızı : 450 ml/dak

| Kalsinasyon Sıcaklığı(°C) | Zaman (dakika) | pH | Ağırlık kaybı (%) | Çözeltiliye geçen B ₂ O ₃ | Çözünme kesri XB ₂ O ₃ |
|---------------------------|----------------|------|-------------------|---|--|
| Orijinal | 5 | 8,07 | - | 325,79 | 0,3442 |
| | 15 | 8,05 | | 636,149 | 0,6722 |
| | 30 | 8,06 | | 862,378 | 0,9103 |
| | 45 | 8,07 | | 919,853 | 0,9714 |
| | 60 | 8,09 | | 939,398 | 0,9926 |
| 100 | 1 | 8,04 | 7,82 | 422,62 | 0,4085 |
| | 3 | 8,05 | | 577,49 | 0,5582 |
| | 5 | 8,04 | | 802,09 | 0,7753 |
| | 10 | 8,06 | | 910,83 | 0,8804 |
| | 15 | 8,05 | | 992,97 | 0,9598 |
| | 20 | 8,04 | | 1025,35 | 0,9911 |
| 150 | 1 | 8,05 | 14,75 | 681,18 | 0,5949 |
| | 3 | 8,08 | | 966,25 | 0,8465 |
| | 5 | 8,06 | | 1077,14 | 0,9428 |
| | 7 | 8,05 | | 1118,18 | 0,99187 |
| 160 | 1 | 8,04 | 20,22 | 738,04 | 0,6242 |
| | 2 | 8,05 | | 1010,69 | 0,8548 |
| | 5 | 8,03 | | 1135,43 | 0,9603 |
| | 7 | 8,04 | | 1173,62 | 0,9929 |
| 170 | 1 | 8,05 | 26,30 | 814,19 | 0,6303 |
| | 2 | 8,05 | | 1117,1 | 0,8648 |
| | 5 | 8,07 | | 1259,71 | 0,9752 |
| | 7 | 8,06 | | 1283,74 | 0,9938 |
| 200 | 1 | 8,06 | 28,38 | 632,26 | 0,4787 |
| | 3 | 8,05 | | 1087,59 | 0,8238 |
| | 5 | 8,04 | | 1229,25 | 0,9311 |
| | 10 | 8,05 | | 1310,57 | 0,9917 |



Şekil 3.7. Dönüşüm Hızı Üzerine Kalsinasyon Sıcaklığının Etkisi

4. TARTIŞMA VE SONUÇ

4.1. Parametrelerin Değerlendirilmesi

Denemelerde amonyak konsantrasyonunun, tane boyutunun, katı/sıvı oranının, karıştırma hızının, reaksiyon sıcaklığının, karbondioksit akış hızının ve kalsinasyon sıcaklığının uleksit'in dönüşüm hızı üzerine etkileri incelenmiştir.

4.1.1. Amonyak Konsantrasyonunun Etkisi

Dönüşüm hızı üzerine amonyak konsantrasyonunun etkisi; 0.1, 0.5, 1 ve 2 M'lık çözeltiler kullanılarak incelenmiştir. Şekil 3.1'de görüldüğü gibi amonyak konsantrasyonunun artması ile dönüşüm hızı da artmaktadır. Karbondioksitle doyurulmuş amonyak çözeltilerinin amonyak konsantrasyonunun artmasıyla ortamdaki karbonat iyonları artmaktadır. Bu iyonlar da uleksit'in çözünmesinde etkin olduğundan dönüşüm hızının artması normal bir sonuçtur.

4.1.2. Tane Boyutunun Etkisi

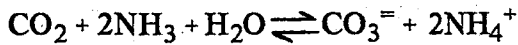
Dönüşüm hızı üzerine tane boyutunun etkisi; -10+18, -18+40, -40+60, -60+80, -80+100 ve 100 meş'lik fraksiyonlar kullanılarak incelenmiştir. Şekil 3.2'de görüldüğü gibi tane iriliği küçüldükçe dönüşüm hızı artmaktadır. Tane iriliğinin küçülmesi ile birim ağırlık başına düşen tanecik sayısı ve dolayısıyla yüzey alanı artmaktadır. Yüzey alanının artması da dönüşüm hızıyla doğru orantılı olduğundan dönüşüm hızının artması beklenen bir sonuçtur.

4.1.3. Karıştırma Hızının Etkisi

Karıştırma hızının etkisi ; 250, 350, 450 ve 550 devir/dak. hızlarda incelenmiştir. Şekil 3.3 incelendiğinde karıştırma hızının, dönüşüm hızı üzerine çok az etki ettiği görülmektedir. Film difüzyonu ile kontrol edilen bir sistemde karıştırma hızının artırılması ile film kalınlığı azalmaktadır. Uleksit cevherinin çözünmesi esnasındaki reaksiyonların hızlı olması ve belirli bir karıştırma hızından sonra oluşan ince bir film tabakasının karıştırma hızından fazla etkilenmemesi nedeniyle karıştırma hızının artırılması ile dönüşüm hızında fazla bir değişimin olmadığı düşünülmüştür.

4.1.4. Reaksiyon Sıcaklığının Etkisi

Dönüşüm hızı üzerine reaksiyon sıcaklığının etkisi 15, 25, 32 ve 40°C' lerde incelenmiştir. Şekil 3.4'de görüldüğü gibi sıcaklık artışına bağlı olarak dönüşüm hızında hızlı bir şekilde artmaktadır. Elde edilen sonuçlara göre sıcaklığın etkin bir parametre olduğu görülmektedir. Bu durum, sıcaklık arttıkça mineralin çözünmesinin artışına ve



dengesine göre karbonat iyonlarındaki artışa atfedilmiştir.

4.1.5. Katı/Sıvı Oranının Etkisi

Dönüşüm hızı üzerine katı/sıvı oranının etkisi 0.5/100, 1/100, 2/100 ve 4/100 oranlarında yapılan denemelerle incelenmiştir. Şekil 3.5'de görüldüğü gibi katı/sıvı oranının artması ile dönüşüm hızı azalmaktadır. Katı/sıvı oranının artması ile ortamdaki katı miktarı artacak, bu nedenle birim miktar katıya düşen sıvı miktarı azalmakta olduğundan dönüşüm hızının azalması beklenen bir sonuçtur.

4.1.6. Karbondioksit Akış Hızının Etkisi

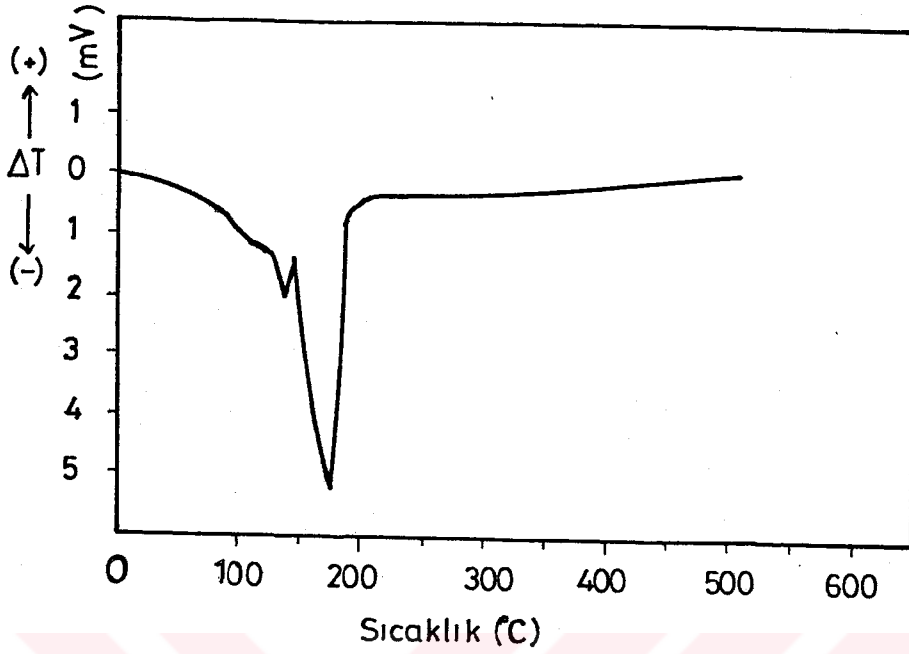
Karbondioksit akış hızının etkisi ; 150, 300 ve 450 ml/dak. hızlarda incelenmiştir. Karbondioksit akış hızının dönüşüm hızı üzerinde etkin olmadığı Şekil 3.6'da görülmektedir. Denemeler süresince amonyanın karbondioksitle doyurulmuş çözeltileri kullanılmaktadır. Bu esnada karbondioksitin belirli bir miktarı amonyakta çözünecek ve çözelti doygun hale geldikten sonra reaksiyon ortamına verilen karbondioksit çözeltiyi terk edecektir. Böylece reaksiyona giren $\text{CO}_3^{=}$ iyonlarına tekabül eden miktarın üzerinde olmak şartıyla, karbondioksit akış hızlarındaki değişmelerin dönüşüm hızı üzerinde etkin olmaması normal bir sonuçtur.

4.1.7. Kalsinasyon Sıcaklığının Etkisi

Kalsinasyon sıcaklığının etkisi, cevherin -60+ 80 meş'lik fraksiyonun 100, 150, 160, 170 ve 200 °C sıcaklıklarda kalsine edilmiş örneklerinin çözme işlemine tabi tutulmasıyla incelenmiştir.

Şekil 3.7 incelendiğinde 100, 150, 160 ve 170 °C da kalsine edilmiş örneklerde dönüşüm hızının sıcaklık arttıkça arttığı, bu değerlerin üzerindeki sıcaklıklarda dönüşüm hızında bir azalmanın olduğu görülmektedir. Dönüşüm hızındaki bu değişim Şekil 4.1'deki uleksit'in DTA eğrisinden faydalınalarak açıklanabilir. 100 °C den itibaren mineral yapısının değişime uğradığı ve 170 °C civarında bu değişimin daha da şiddetlendiği görülmektedir. 170 °C da kalsine edilmiş örneğin entalpisi arttığında daha aktif hale gelmekte ve daha hızlı bir şekilde reaksiyona girmektedir. 200 °C den itibaren yapıdaki değişimler daha kararlı olmakta ve bu kararlı ürünler daha düşük hızlarda çözünmektedirler.

Mineralin XR difraktogramları (Şekil 4.2, 4.3, 4.4, 4.5) incelendiğinde kalsinasyon

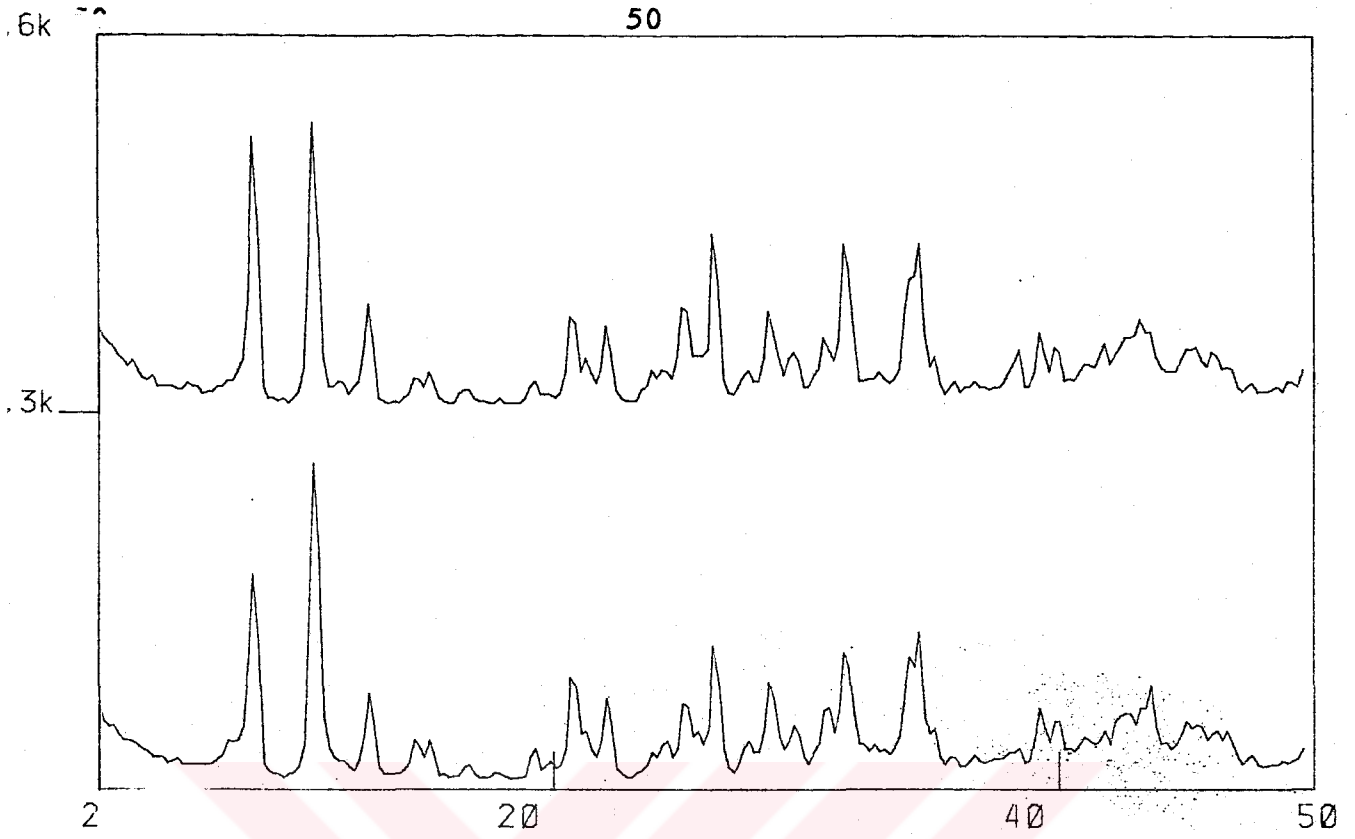


Şekil 4.1. Uleksitin DTA Eğrisi

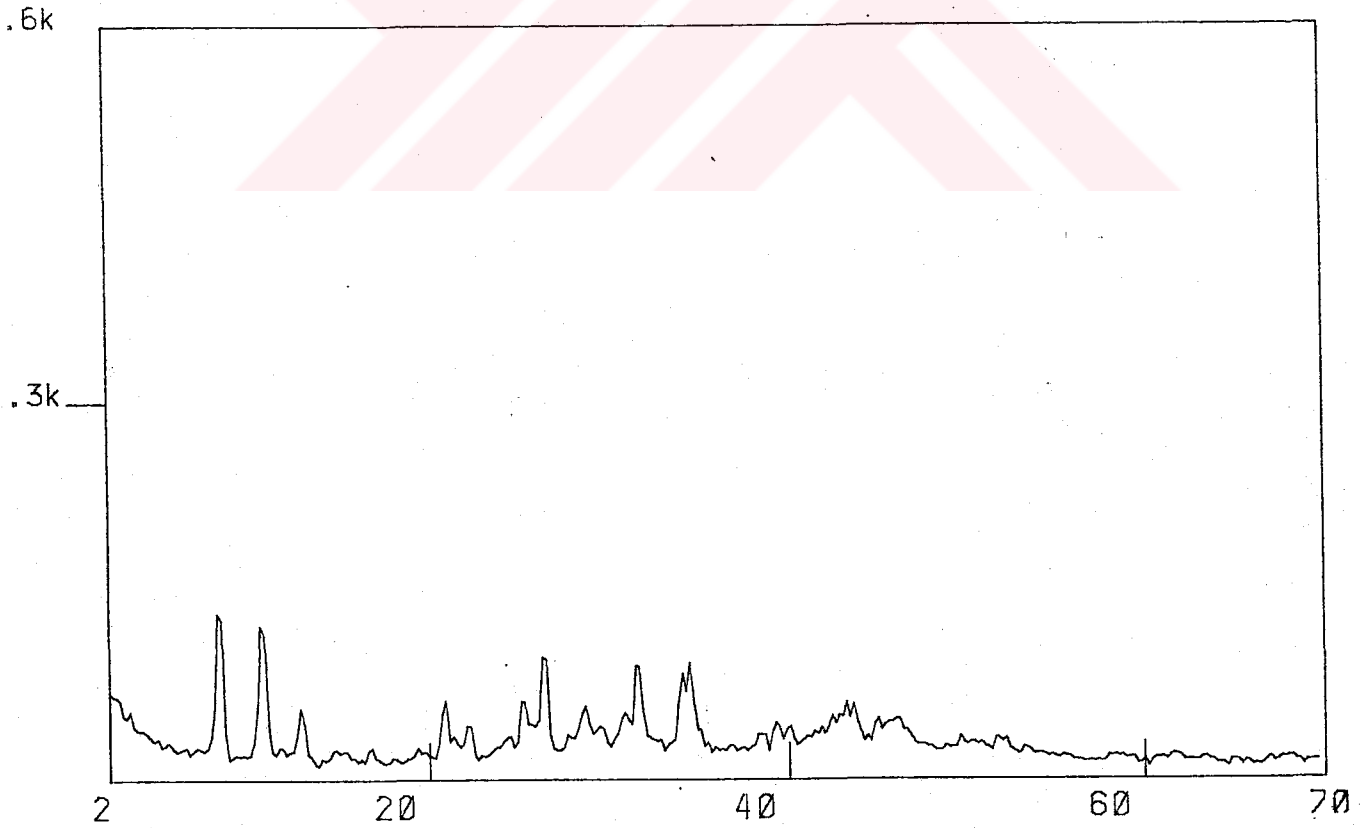
sıcaklığı arttıkça elde edilen piklerin küçüldüğü ve en nihayet 170°C da bir eğriye dönüştüğü anlaşılmaktadır. Bu noktada mineralin kristal yapısının amorfaya dönüştüğü görülmektedir. Bu noktaya yani 170°C ye kadar mineralin por hacminde bir artış olmaktadır. Bu noktadan sonra ise mineralin poroz yapısı sinterleşmenin başlamasından dolayı bozulmakta, porların bir çoğu tıkanmakta ve dönüşüm hızı da buna paralel olarak 170°C ye kadar olan kalsinasyon sıcaklıklarında; kalsinasyon sıcaklığı arttıkça artmakta, 170°C dan sonra ise sıcaklık arttıkça azalmaktadır.

4.2. Uleksitin Çözünme Reaksiyonları

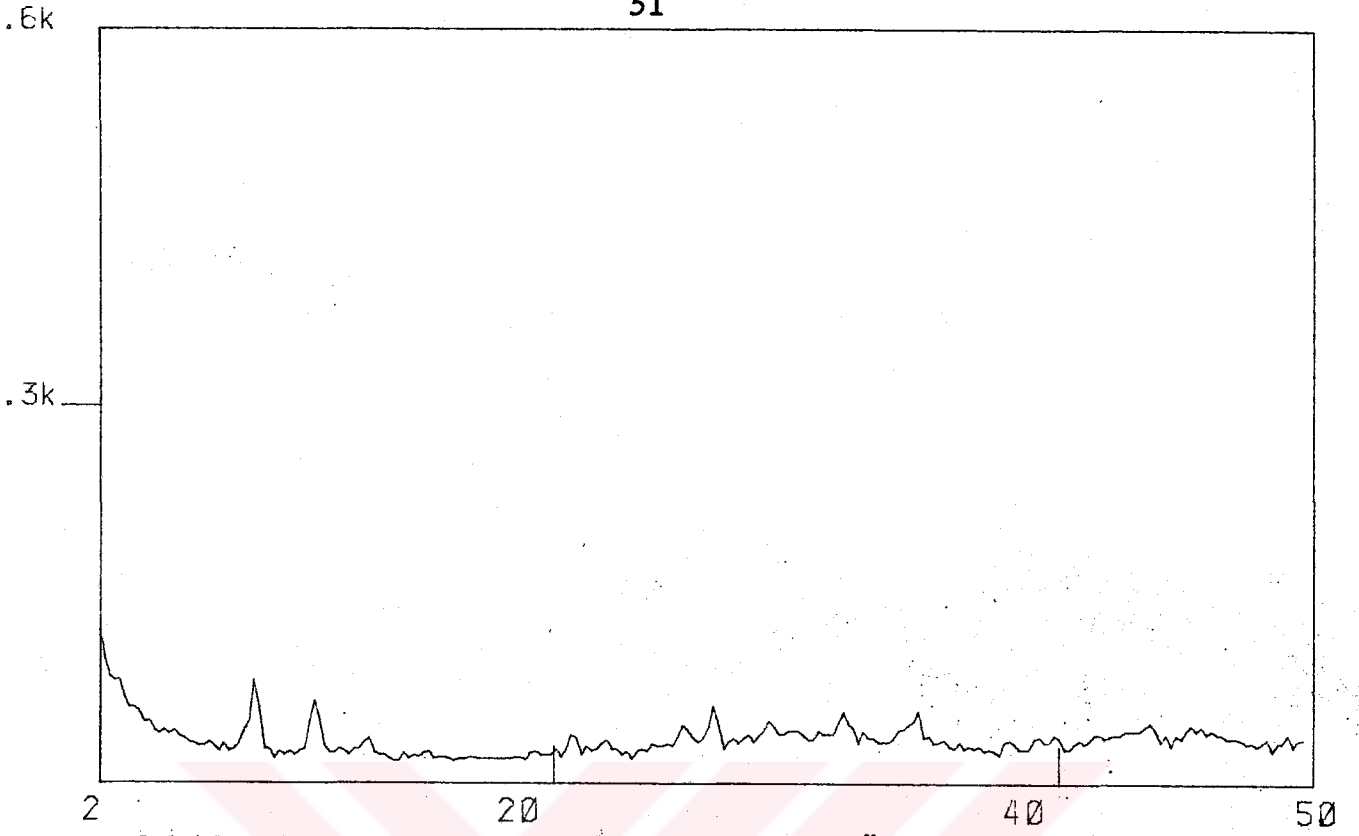
Çözme işlemleri amonyakın karbondioksitle doyurulmuş çözeltileri kullanılarak yapılmıştır. Her denemeye başlamadan önce ve denemeler süresince pH ölçümleri yapılmıştır. Amonyak konsantrasyonunun 2 M olduğu çözeltilerde pH değeri yaklaşık olarak 8 civarında ölçülmüş olup buradaki reaksiyon



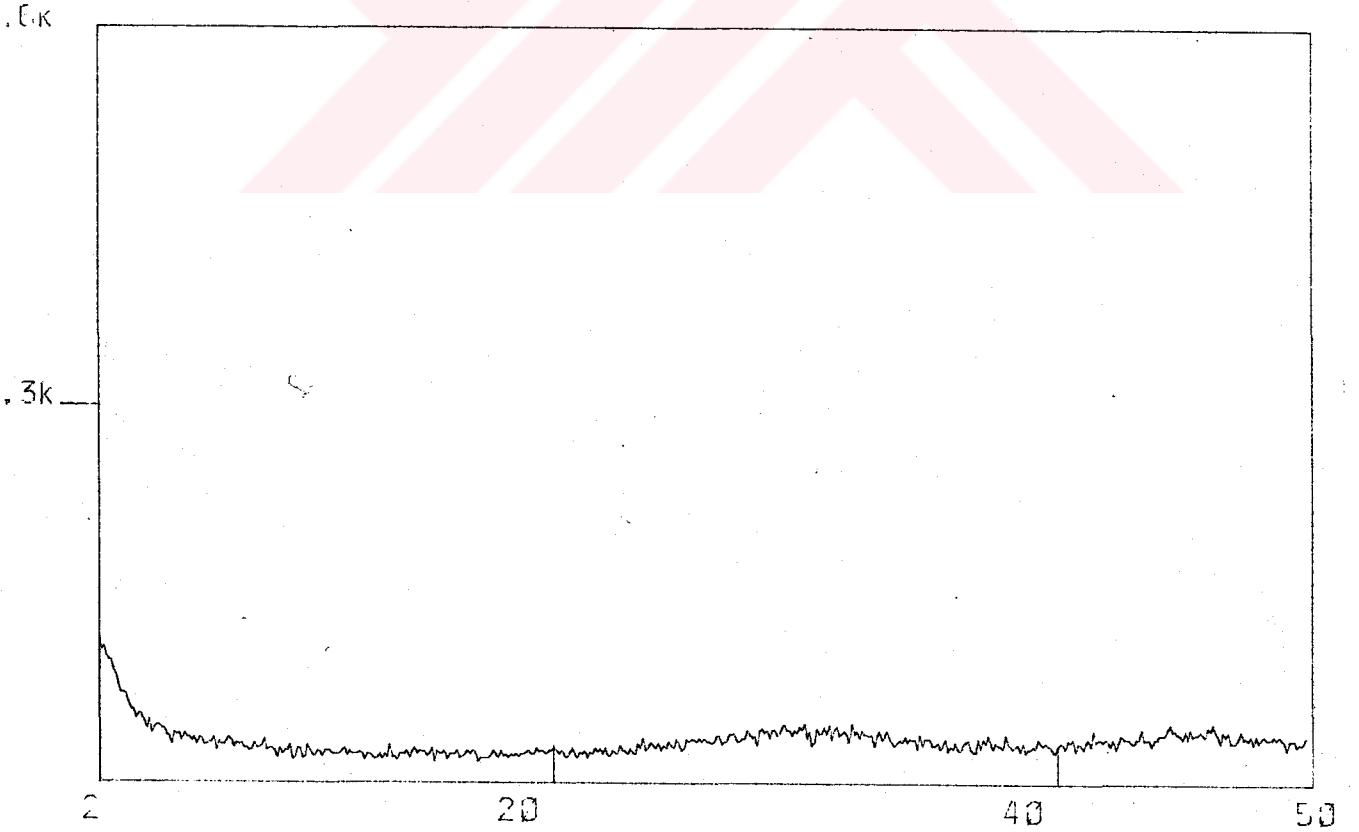
Şekil 4.2. Uleksit Cevherinin 100- 120°C lerde Kalsine Edilmiş Örneklerin X Işınları Difraktogramı



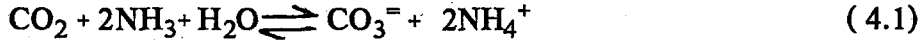
Şekil 4.3. Uleksit Cevherinin 150°C da Kalsine Edilmiş Örneğinin X Işınları Difraktogramı



Şekil 4.4. Ulexit Cevherinin 165°C da Kalsine Edilmiş Örneğinin X Işınları Difraktogramı

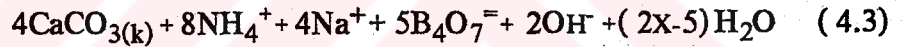
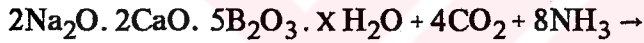
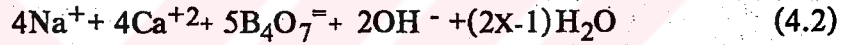
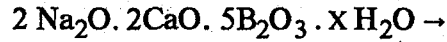


Şekil 4.5. Ulexit Cevherinin 170°C da Kalsine Edilmiş Örneğinin X Işınları Difraktogramı



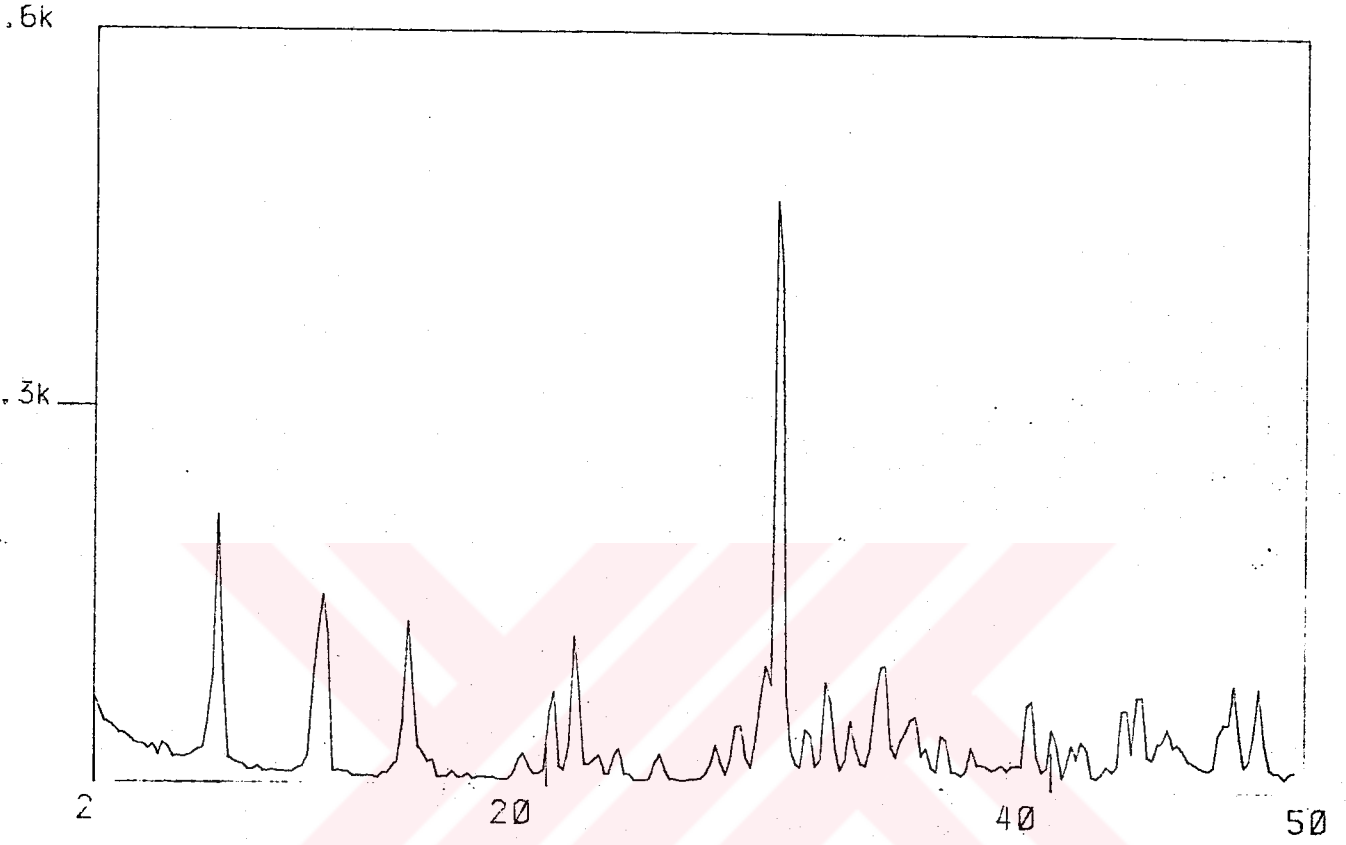
şeklindedir. Bu reaksiyonun denge sabiti Ek Açıklamalar A'da belirtildiği şekilde 24.1 değerine sahiptir.

Bu çözeltiye mineral ilave edildiği zaman oluşacak reaksiyonların ise aşağıdaki şekilde olduğu düşünülmüştür.



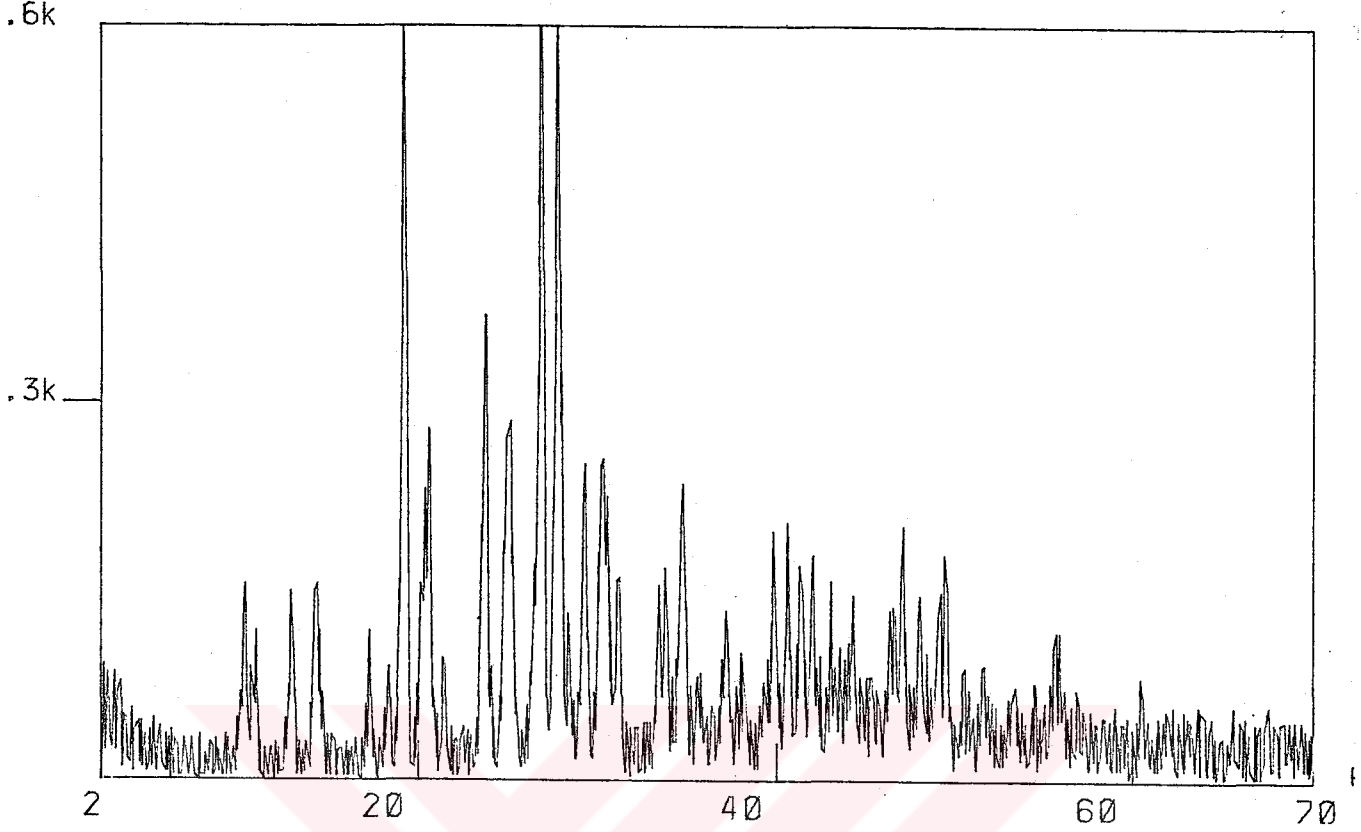
Çözme işlemleri yapıldıktan sonra çökelek ve çözeltinin yapısının aydınlatılmasında XR difraktometre cihazı kullanılmıştır. Cevher karbondioksitle doyurulmuş amonyak çözeltilerinde çözününceye kadar işleme tabi tutulmuş, cevher çözündükten sonra çökelek ve çözelti birbirinden ayrılmıştır.

Çökelek etüvde 105°C da kurutulmuş ve yapısı tayin edilmeye çalışılmıştır. XR difraktometreyle kalitatif taraması yapılmış ve elde edilen sonuca göre çökeleğin yalnızca kalsiyum karbonattan ibaret olduğu tesbit edilmiştir. Taramaya ait difraktogramlar Şekil 4.6'da verilmiştir. Ayrıca çözeltide kalsiyum bulunup bulunmadığı volumetrik yöntemle kontrol edilmiştir. Bu işlemin sonucunda da çözeltide kalsiyum iyonuna rastlanmamıştır. Böylece kalsiyum iyonunun kalsiyum karbonat halinde çöktüğü hem volümetrik, hem de XR difraktometre ile gözlenmiştir.

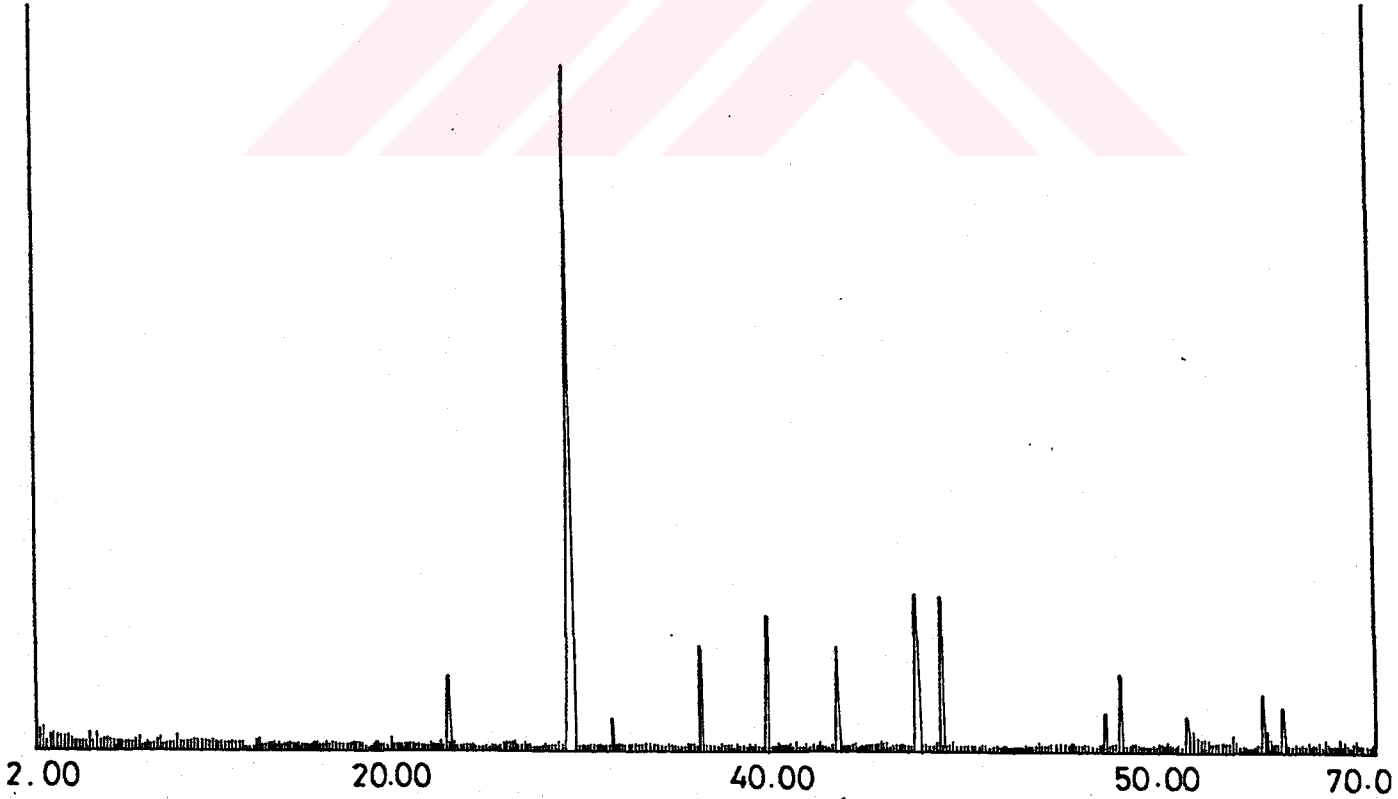


Şekil 4.6. Uleksit Cevherinin Tümünün Çözünürleştirilmesinden Sonra Elde Edilen Çökeleğin X Işınları Difraktogramı

Her bir denemede elde edilen çözelti ısıtılmak suretiyle konsantre çözelti haline getirilmiş daha sonra soğutularak kristallendirilmiştir. Bu işlem esnasında çözeltideki amonyum, amonyak ve karbonatın hepsi buharlaşıp çözüldüğüden ayrılmaktadır. Elde edilen kristaller 50° C civarında kurutulmuş ve öğütüldükten sonra yapısı XR difraktometre ile tayin edilmiştir. Bu kristallerin sodyum pentaborat pentahidrat'tan ibaret olduğu tesbit edilmiştir. Buna ait difraktogramlar Şekil 4.7'de verilmiştir. Ayrıca cevherin % 50 si çözüldükten sonra katı kısım alınmış ve XR difraktometreyle yapısı tayin edilmiş ve çökeleğin kalsiyum karbonat ve uleksit'ten ibaret olduğu bulunmuştur. Taramaya ait difraktogramlar Şekil 4.8'de görülmektedir.



Şekil 4.7. Ulexit Cevherinin Tümünün Çözünürleştirilmesinden Sonra Elde Edilen Çözeltilinin Kristallendirilmesinden Oluşan Katının X Işınları Difraktogramı

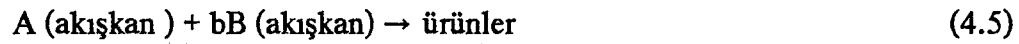


Şekil 4.8. Ulexit Cevherinin %50 sinin Çözünürleştirilmesinden Sonra Elde Edilen Çökeleğin X Işınları Difraktogramı

4.3. Kinetik

4.3.1.Heterojen Reaksiyonların Kinetiği Hakkında Genel Bilgi

Heterojen reaksiyonlar



şeklinde akışkan-katı ve akışkan-akışkan reaksiyonlar olmak üzere iki kategoriye ayrılabilir. Bir A akışkanı ile bir B katısı arasındaki reaksiyonlarda genel olarak iki model kabul edilir.

- a) Büzülen Tanecik Modeli
- b) Homojen Reaksiyon Modeli

4.3.1.a. Büzülen Tanecik Modeli

Bu modele göre, reaksiyonun katının dış yüzeyinde meydana geldiği ve reaksiyon ilerledikçe bu yüzeyin merkeze doğru büzüldüğü düşünülür. Reaksiyon anında, birbiri ardısıra beş basamağın meydana geldiği kabul edilir.

- 1- Akışkanın, taneciğin etrafını saran filminden katı yüzeyine difüzyonu,
- 2- Akışkanın, reaksiyon anında tanecik yüzeyinde meydana gelen kül veya ürün tabakasından katı reaktant yüzeyine difüzyonu,
- 3- Bu reaksiyon yüzeyinde, akışkan ile katı arasındaki reaksiyon,
- 4- Akışkan ürünlerin külden geçerek katı yüzeyine difüzyonu,
- 5- Akışkan ürünlerin akışkan filminden geçerek akışkan reaktant içine difüzyonu.

Bu basamakların reaksiyona karşı dirençleri genellikle birbirinden farklıdır. Böyle hallerde, direnci en yüksek basamak, hızı kontrol eden basamak olarak kabul edilir. Çoğu kez 4. ve 5. basamaklar reaksiyona karşı gösterilen dirence katkıda bulunmazlar ve bu nedenle hesaplamalarda dikkate alınmazlar. Bu durumda bir reaksiyonda bu basamaklardan en yavaş olanı birinci basamak ise, bu reaksiyon akışkan filminden difüzyon kontrollü, ikinci basamak ise kül (veya ürün) filminden difüzyon kontrollü, üçüncü basamak ise kimyasal reaksiyon kontrollü olarak tanımlanır. Bu basamaklardan herhangi birinin hızı kontrol etmesi için türetilen integre hız denklemleri Tablo 4.1'de verilmiştir.

4.11 denklemiyle gösterilen bir reaksiyonunun hız kontrol basamağını belirtmek için, en iyi yöntem deneysel sonuçlara göre tabloda verilen t/t^* değerlerini t 'ye karşı grafik etmektir. Hangi basamağa ait t/t^* değerleri ile orijinden geçen en uygun doğru elde edilirse, reaksiyon hızının bu basamak tarafından kontrol edildiği sonucuna varılır.

4.3.1.b. Homojen Reaksiyon Modeli

Katı reaktantın gözenekli olduğu ve akışkanın taneciğinin içine kolayca nüfuz edebildiği hallerde, akışkan ve katı arasındaki reaksiyonun katı faz içinde homojen şekilde meydana geldiği ve homojen reaksiyonun hızı kontrol ettiği düşünülebilir. Böyle reaksiyonların hızı homojen reaksiyonlar için kullanılan hız denklemleriyle ifade edilir.

4.3.1.c. Akışkan-Akışkan Heterojen Reaksiyonlar

Akışkan-akışkan reaksiyonlar istenmeyen bir ürünü bir akışkandan uzaklaştırmak için yapılabileceği gibi çeşitli kimyasal ürünlerin üretimi içinde kullanılabilir. Bu tür sistemlerin kullanılmasının nedenlerinden biri de tek fazda gerçekleştirilen homojen reaksiyonlara göre daha iyi bir ürün dağılımı elde edilebilmesidir.

A bileşeni içeren bir gaz fazı ve B bileşeni içeren sıvı fazından ibaret bir sistemde A

Tablo 4.1 Büzülenen Tanecik Modelinde İntegre hız Denklemleri

| Hız Kontrol Basamağı | İntegre Hız Denklemi | $X_B=1$ İçin Gerekli Süre (t^*) | 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 | $t = \frac{d_B R^2}{6 b D_e C_A M_B} [1 - 3(1 - X_B)^{2/3} + 2(1 - X_B)]$ | $t^* = \frac{d_B R^2}{6 b D_e C_A M_B}$ | $\frac{[1 - 3(1 - X_B)^{2/3} + 2(1 - X_B)]}{+2(1 - X_B)}$ |
| Kimyasal Reaksiyon | $t = \frac{d_B R}{b k_s C_A M_B} [1 - (1 - X_B)^{1/3}]$ | $t^* = \frac{d_B R}{b k_s C_A M_B}$ | $1 - (1 - X_B)^{1/3}$ |

Bu denklemlerde; t , zaman; X_B , katının dönüşme kesri; d_B , katının yoğunluğu; R , tanecik yarı çapı; b , 1 mol A ile reaksiyona giren katının mol sayısı; C_A , akışkanın konsantrasyonu; M_B , katının molekül ağırlığı; k_g , Akışkan ve tanecik arasındaki kütle transfer katsayısı; k_s yüzey reaksiyonu için hız sabiti; D_e , difüzyon katsayısıdır.

gazının sıvı fazda çözünebildiğini, fakat B'nin gaz fazına geçmediği kabul edilirse, A gazının reaksiyondan önce B fazına girmesi ve bu sıvı faz içinde hareket etmesi gerekir. Reaksiyon bu prosesi takip eder.

Bu sistem için tam hız ifadesinde, reaksiyonları bir araya getiren "kütle iletimi" direnci ile kimyasal reaksiyon direncini birlikte göz önüne alınması gerekir. Bu iki direncin birbirine göre büyüklüğü muhtemel her bir hal için çok değişeceğinden ve her bir hal için analiz gerektirdiğinden burada gözönünde bulundurulması gereken ilk husus kinetik rejimleri ifade etmek ve bunlar içinde verilen hale uygun olanını seçmektir.

4.3.2. Uleksitin Dönüşüm Kinetiği

Dönüşüm kinetiği cevherin orijinal örnekleri kullanılarak incelenmiştir. Uleksitin dönüşüm hızına ait veriler; akışkan-katı reaksiyon modellerinden büzülen tanecik modelleri dikkate alınarak kinetik analizler yapılmaya çalışılmıştır. Ancak modellerin uygun olmadığı istatistiki olarak tesbit edilmiştir (Bkz.Ek.B). Dönüşüm reaksiyonunun homojen reaksiyon modeline göre;

$$\frac{dx}{dt} = k(1-X_B) \quad (4.6)$$

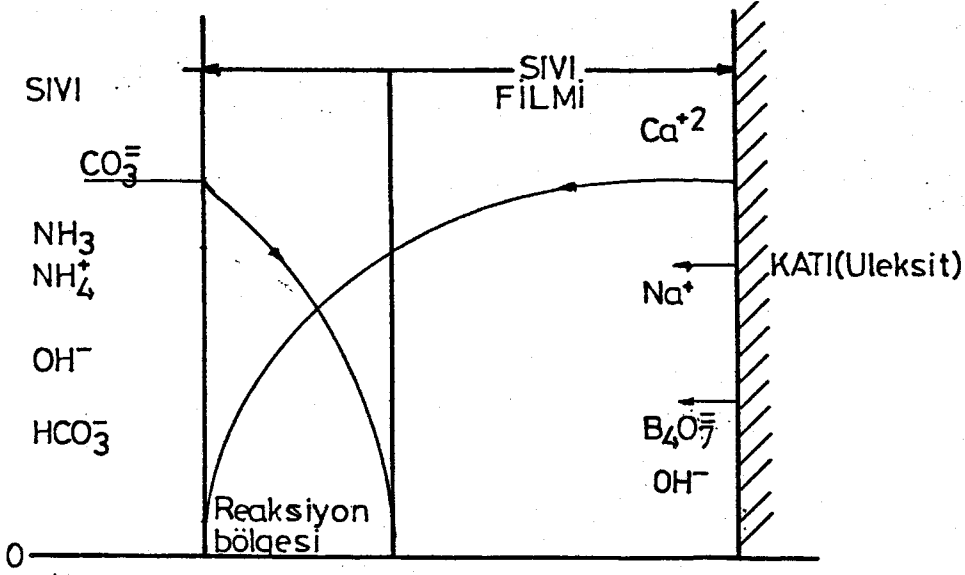
şeklinde ifade edilebileceği tesbit edilmiştir. Denklemden X_B , katı maddenin t anındaki dönüşüm kesri; k, reaksiyon hız sabitidir. Bu denklem integre edildiğinde;

$$-\ln(1-X_B) = k \cdot t \quad (4.7)$$

denklemini elde edilir. Gerek deneysel verilerin böyle bir modele uygunluğu ve gerekse çeşitli parametrelerin etkileri gözönüne alındığında dönüşüm ile ilgili;



reaksiyonunun katıyı çevreleyen sıvı filmi tarafında meydana geldiği kanaatine



Şekil. 4.9. $\text{Ca}^{+2} + \text{CO}_3^{=} \rightarrow \text{Ca CO}_3$ reaksiyonu ile ilgili konsantrasyon profili

varılmıştır. Bu reaksiyon ile ilgili konsantrasyon profili Şekil 4.9'da verilmiştir.

4.3.2.a. Amonyak Konsantrasyonuna Bağlılık

Dönüşüm hızı üzerine amonyak konsantrasyonunun etkisine ait sonuçlar (Tablo 3.1) kullanılarak, $-\ln(1-X_B)$ değerleri t 'ye karşı grafik edilmiştir (Şekil 4.10). Şekil 4.10'daki doğrulardan her bir konsantrasyon için hız sabitleri (k_1) hesaplanmış olup, bulunan değerler ve karşılık gelen konsantrasyonlar Tablo 4.2'de verilmiştir.

Başlangıç hızı ile amonyak konsantrasyonu arasındaki bağıntının

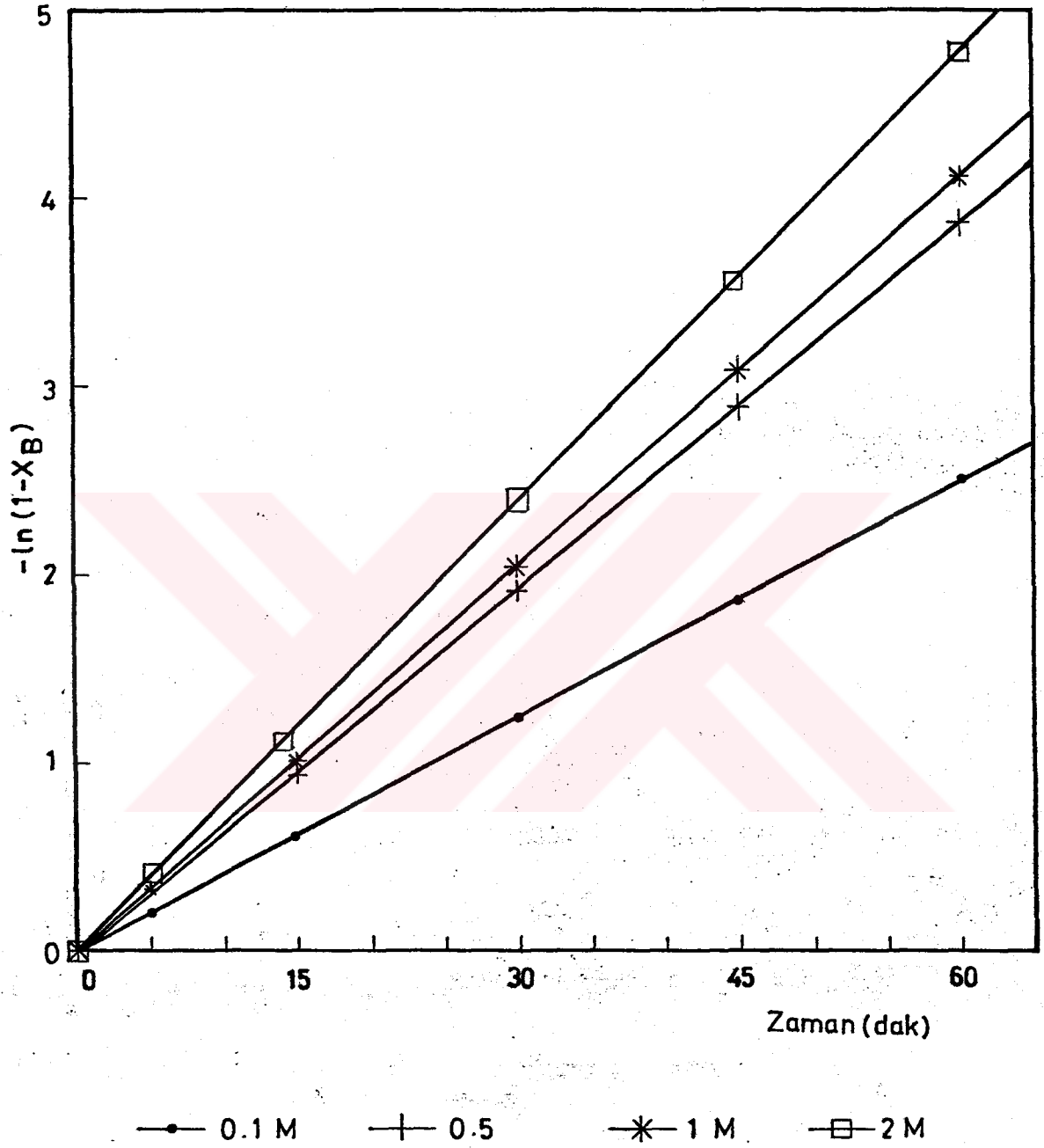
$$k = k' (C_A)^a \quad (4.9)$$

şeklinde olduğu kabul edilerek, $\ln k_1$ değerlerine karşılık $\ln C_A$ değerleri grafik edilmiş (Şekil 4.11) ve elde edilen doğrunun eğiminden $a = 0,2223$ olarak bulunmuştur. hesaplanan değerler Tablo 4.3'te verilmektedir. Buna göre;

$$k = k' (C_A)^{0,2223} \text{ yazılabilir.} \quad (4.10)$$

Tablo 4.2.Çeşitli Amonyak Konsantrasyonları İçin $-\ln(1-X_B)$ ve Hesaplanmış Hız Sabiti Değerleri

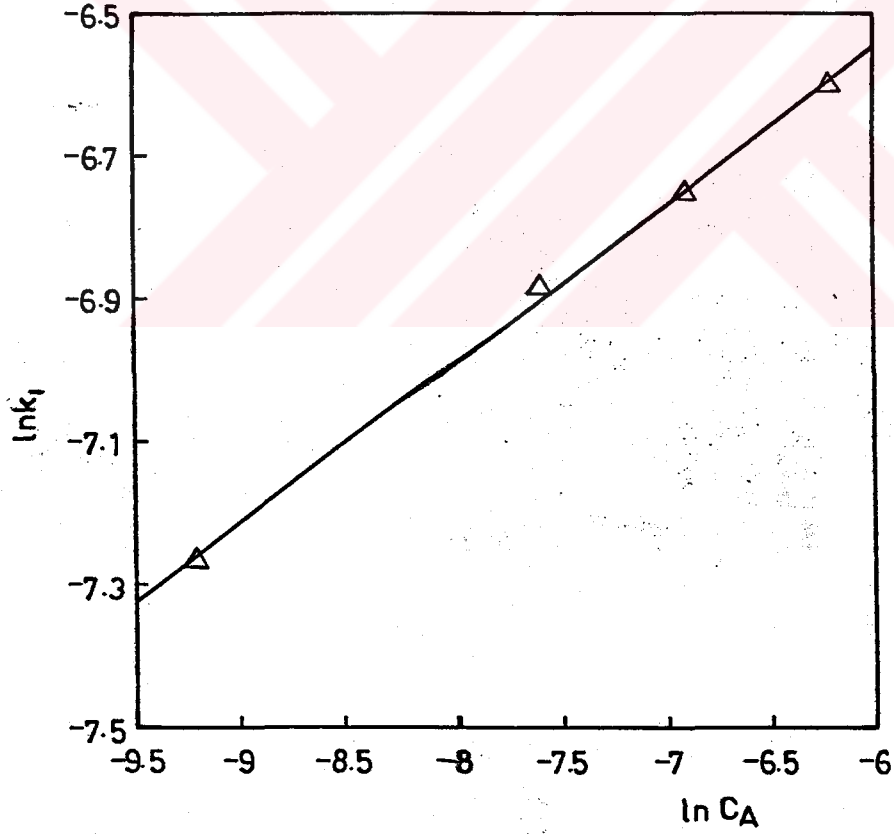
| $C_A \cdot 10^3$ (mol/cm ³) | Zaman (dakika) | $-\ln(1-X_B)$ | $k_1 \cdot 10^4$ | r |
|--|-------------------|---------------|------------------|-------|
| 0,1 | 5 | 0,2142 | 6,98 | 0,999 |
| | 15 | 0,5855 | | |
| | 30 | 1,2427 | | |
| | 45 | 1,8369 | | |
| | 60 | 2,5195 | | |
| 0,5 | 5 | 0,3613 | 10,25 | 0,998 |
| | 15 | 0,9036 | | |
| | 30 | 1,8528 | | |
| | 45 | 2,8051 | | |
| | 60 | 4,0864 | | |
| 1 | 5 | 0,3786 | 11,704 | 0,998 |
| | 15 | 0,9694 | | |
| | 30 | 2,0242 | | |
| | 45 | 2,9798 | | |
| | 60 | 4,2759 | | |
| 2 | 5 | 0,4219 | 13,605 | 0,999 |
| | 15 | 1,1154 | | |
| | 30 | 2,4113 | | |
| | 45 | 3,5543 | | |
| | 60 | 4,9063 | | |



Şekil 4.10. Çeşitli Amonyak Konsantrasyonlarında Elde Edilen $-\ln(1-X_B)$ Değerlerinin Zamanla Değişim Grafiği

Tablo 4.3. Çeşitli Konsantrasyonlarda Elde Edilen k_1 Değerleri

| $C_A \cdot 10^3$ | $k_1 \cdot 10^4$ | $\ln C_A$ | $\ln k_1$ | r |
|------------------|------------------|-----------|-----------|-------|
| 0,1 | 6,98 | -9,21 | -7,267 | 0,999 |
| 0,5 | 10,25 | -7,60 | -6,883 | |
| 1 | 11,704 | -6,908 | -6,75 | |
| 2 | 13,605 | -6,215 | -6,6 | |

Şekil 4.11. $\ln k_1$ in $\ln C_A$ ile Değişim Grafiği

4.3.2.b. Tane Boyutuna Bağımlılık

Dönüşüm hızı değişiminin; -10+18, -18+40, -40+60, -60+80, -80+100 ve 100 meş'lik tane boyutları ile yapılan denemelere ait sonuçlardan (Tablo 3.2) yararlanarak $-\ln(1-X_B)$ değerleri t 'ye karşı grafik edilmiştir (Şekil.4.12). Şekil 4.12'deki doğrulardan her fraksiyon için görünür hız sabitleri (k_2) hesaplanmış olup, bulunan değerlere karşılık gelen tane boyutları Tablo 4.4'te verilmiştir. Tablo 4.4'teki değerler ve (4.10) eşitliği kullanılarak konsantrasyondan bağımsız k' değerleri hesaplanmış ve bu değerler Tablo 4.5'de verilmiştir. Bu değerlerden yararlanılarak ve reaksiyon hız sabitini tane boyutu ile değişiminin

$$k' = k'' (D)^b \quad (4.11)$$

şeklinde olduğu kabul edilerek, $\ln k'$ değerlerine karşılık $\ln D$ değerleri grafik edilmiş (Şekil 4.13) ve elde edilen doğrunun eğiminden $b = -0,918$ olarak bulunmuştur. Buna göre;

$$k' = k'' (C_A)^{0,2223} (D)^{-0,918} \text{ yazılabilir.} \quad (4.12)$$

4.3.2.c. Katı/Sıvı Oranına Bağımlılık

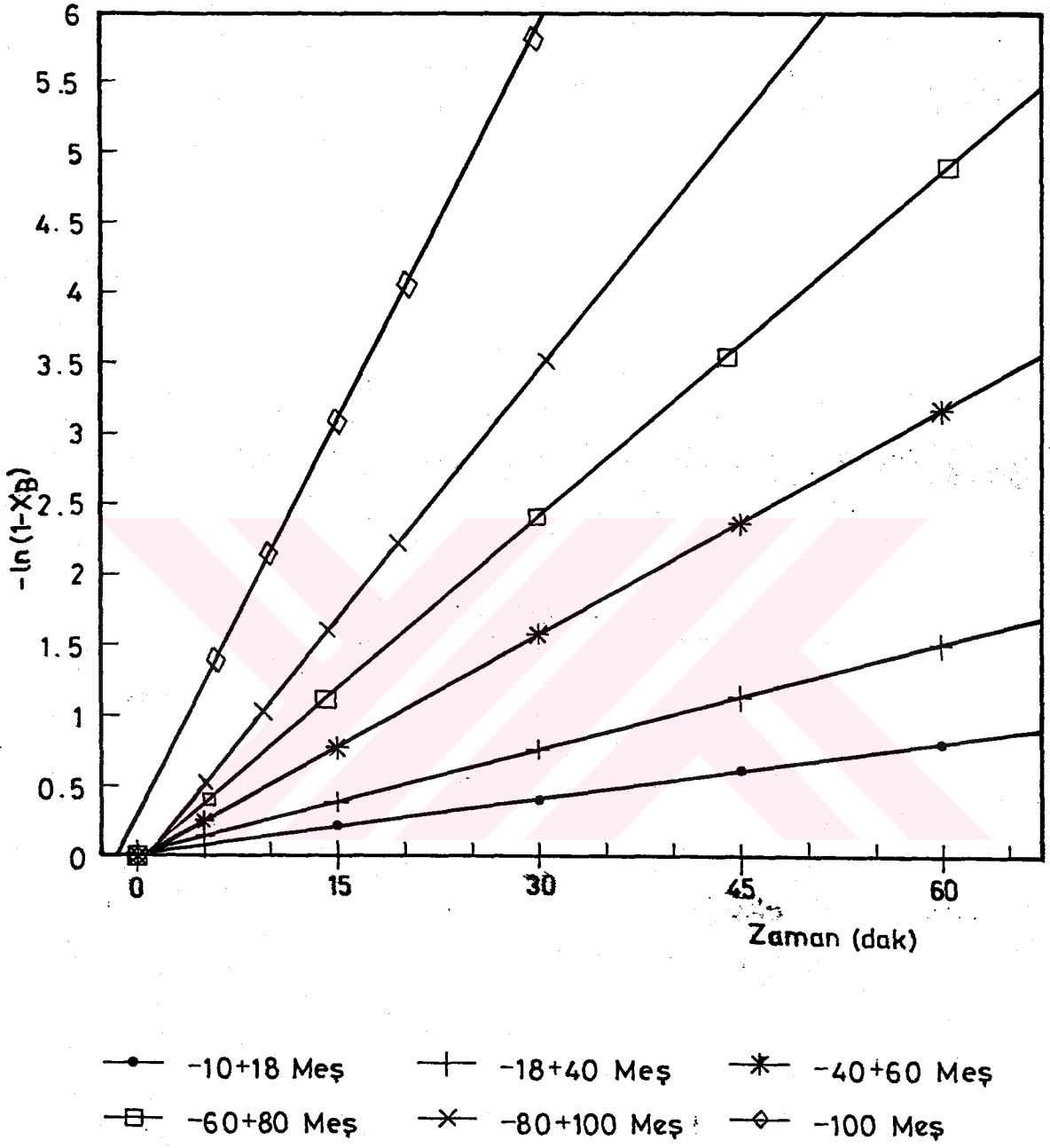
Dönüşüm hızı üzerine; 0.5/100, 1/100, 2/100 ve 4/100 katı/sıvı oranlarında yapılan denemelerden elde edilen verilere (Tablo 3.6) göre, $-\ln(1-X_B)$ değerleri t 'ye karşı grafik edilmiştir (Şekil.4.14). Şekil 4.14'deki doğruların eğiminden her katı/sıvı oranı için görünür hız sabitleri hesaplanmış (k_3), bu değerlere karşılık gelen katı/sıvı oranları Tablo 4.6'da verilmiştir. Tablo 4.6'daki değerler ve (4.12) eşitliği kullanılarak konsantrasyon ve tane boyutundan bağımsız k'' değerleri hesaplanmış ve Tablo 4.7'de verilmiştir. Bulunan değerlerden yararlanılarak hız sabitinin katı/sıvı oranı ile değişiminin

$$k'' = k''' (K/S)^c \quad (4.13)$$

şeklinde olduğu kabul edilerek $\ln k''$ değerlerine karşılık gelen $\ln (K/S)$ değerleri grafik

Tablo 4.4.Çeşitli Tane Boyutları İçin $-\ln(1-X_B)$ ve Hesaplanmış Hız Sabiti Değerleri

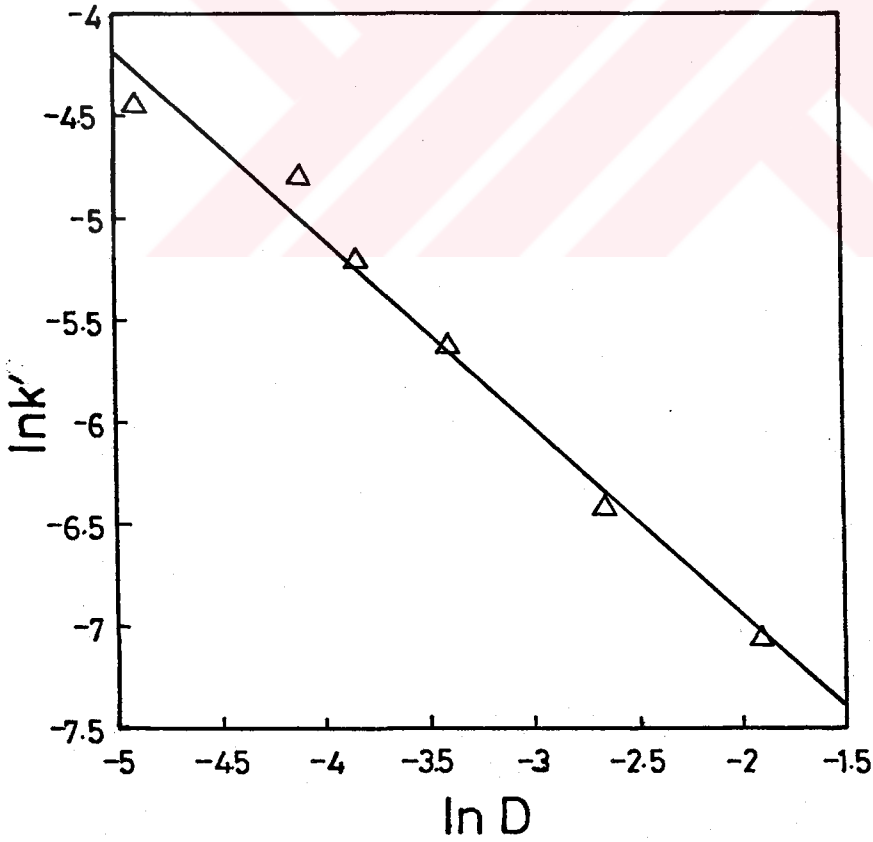
| Tane Boyutu (meş) | Zaman (dakika) | $-\ln(1-X_B)$ | $k_2 \cdot 10^4$ | r |
|----------------------|-------------------|---------------|------------------|-------|
| -10+18 | 15 | 0,2242 | 2,15 | 0,997 |
| | 30 | 0,3982 | | |
| | 45 | 0,6153 | | |
| | 60 | 0,7958 | | |
| | 75 | 0,9723 | | |
| -18+40 | 5 | 0,1413 | 4,09 | 0,99 |
| | 15 | 0,3763 | | |
| | 30 | 0,7945 | | |
| | 45 | 1,1239 | | |
| | 60 | 1,4872 | | |
| -40+60 | 5 | 0,2659 | 8,95 | 0,996 |
| | 15 | 0,7263 | | |
| | 30 | 1,546 | | |
| | 45 | 2,4013 | | |
| | 60 | 3,1796 | | |
| -60+80 | 5 | 0,4219 | 13,605 | 0,997 |
| | 15 | 1,1154 | | |
| | 30 | 2,4113 | | |
| | 45 | 3,5543 | | |
| | 60 | 4,9062 | | |
| -80+100 | 5 | 0,5339 | 20,55 | 0,996 |
| | 10 | 0,9702 | | |
| | 15 | 1,538 | | |
| | 20 | 2,742 | | |
| | 30 | 3,5827 | | |
| -100 | 5 | 1,4867 | 29,26 | 0,998 |
| | 10 | 2,1362 | | |
| | 15 | 3,0856 | | |
| | 20 | 4,0864 | | |
| | 30 | 5,7763 | | |



Şekil 4.12. Çeşitli Tane Boyutlarında Elde Edilen $-\ln(1-X_B)$ Değerlerinin Zamanla Değişim Grafiği

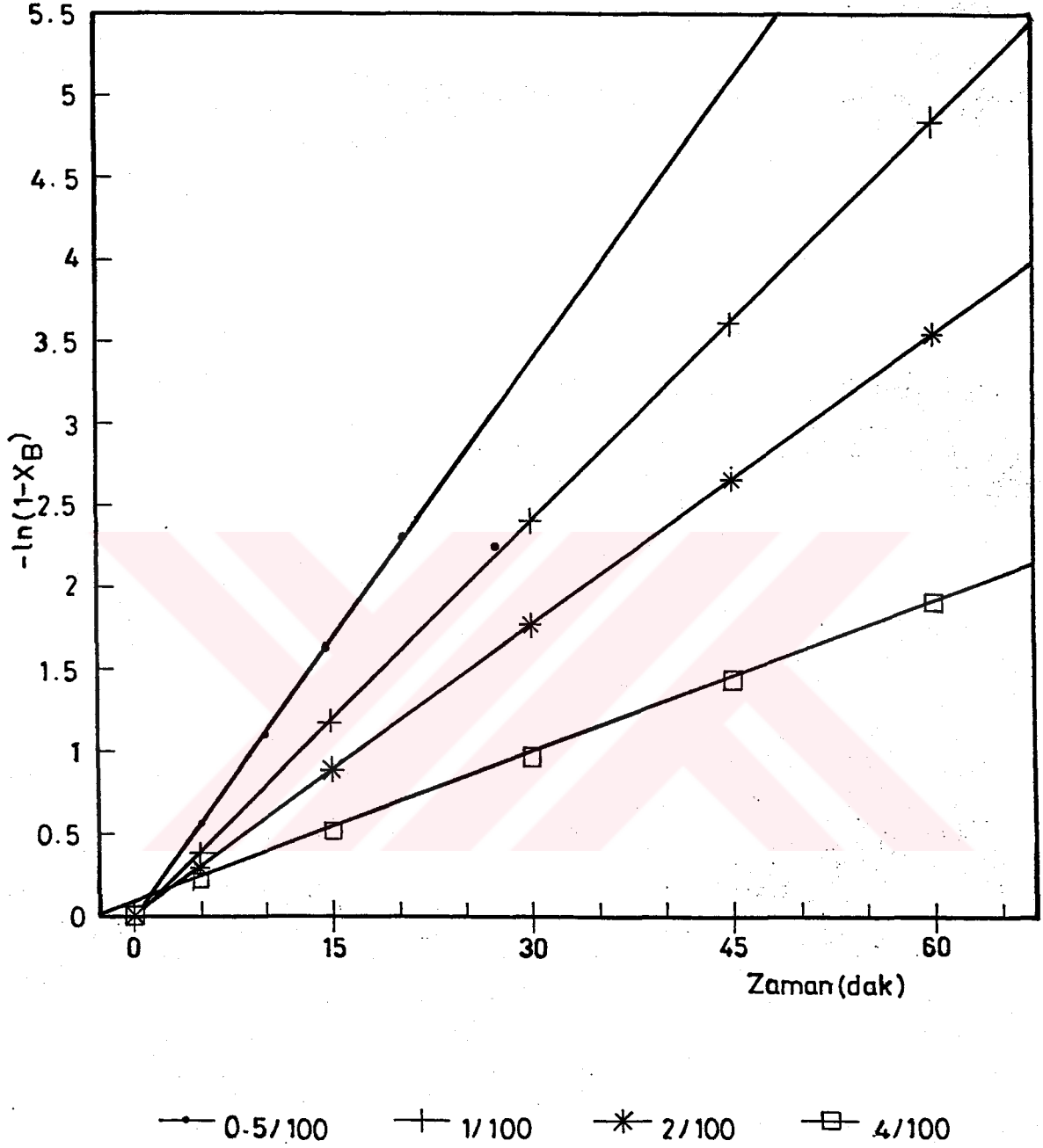
Tablo 4.5. Değişik Tane Boyutlarında Elde Edilen k' Değerleri

| $D \cdot 10^4 (\text{cm.})$ | $k_2 \cdot 10^4$ | $k' \cdot 10^4$ | $\ln D$ | $\ln k'$ | r |
|-----------------------------|------------------|-----------------|---------|----------|-------|
| 1500 | 2,15 | 8,559 | -1,897 | -7,063 | |
| 712,5 | 4,09 | 16,28 | -2,64 | -6,42 | |
| 337,5 | 8,95 | 35,63 | -3,389 | -5,637 | 0,992 |
| 215 | 13,605 | 54,16 | -3,84 | -5,218 | |
| 165 | 20,55 | 81,81 | -4,104 | -4,806 | |
| 75 | 29,26 | 116,48 | -4,893 | -4,452 | |

Şekil 4.13. $\ln k'$ nün $\ln D$ ile Değişim Grafiği

Tablo 4.6.Çeşitli katı/Sıvı Oranları İçin $-\ln(1-X_B)$ ve Hesaplanmış Hız Sabiti Değerleri

| Katı/Sıvı Oranı (g/g) | Zaman (dakika) | $-\ln(1-X_B)$ | $k_3 \cdot 10^4$ | r |
|--------------------------|-------------------|---------------|------------------|-------|
| 0,5/100 | 5 | 0,5632 | 19,36 | 0,997 |
| | 10 | 1,0966 | | |
| | 15 | 1,5857 | | |
| | 20 | 2,3358 | | |
| | 30 | 5,4968 | | |
| 1/100 | 5 | 0,4219 | 13,605 | 0,997 |
| | 15 | 1,1154 | | |
| | 30 | 2,4113 | | |
| | 45 | 3,5543 | | |
| | 60 | 4,9062 | | |
| 2/100 | 5 | 0,3136 | 9,81 | 0,998 |
| | 15 | 0,8985 | | |
| | 30 | 1,6928 | | |
| | 45 | 2,766 | | |
| | 60 | 3,4966 | | |
| 4/100 | 5 | 0,2752 | 4,885 | 0,999 |
| | 15 | 0,598 | | |
| | 30 | 1,0117 | | |
| | 45 | 1,4334 | | |
| | 60 | 1,9105 | | |



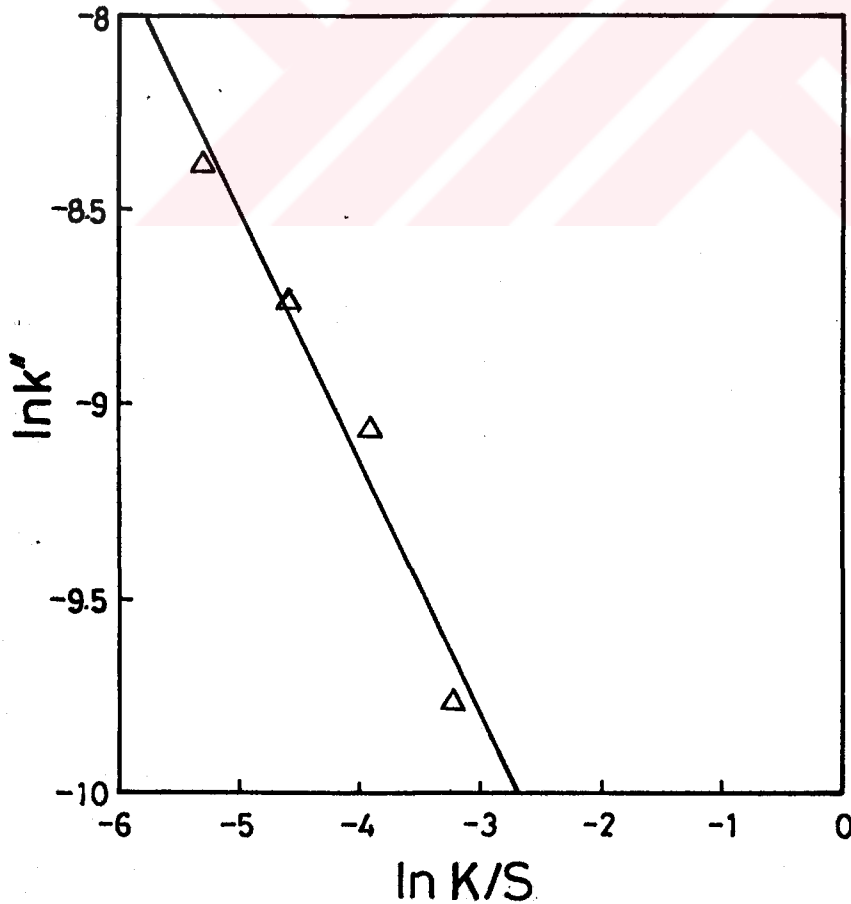
Şekil 4.14. Çeşitli Katı/Sıvı Oranlarında Elde Edilen $-\ln(1-X_B)$ Değerlerinin Zamanla Değişim Grafiği

edilmiş (Şekil 4.15) ve elde edilen doğrunun eğiminden $c = -0,643$ olarak bulunmuştur. Buna göre;

$$k' = k'' (C_A)^{0,2223} \cdot (D)^{-0,918} \cdot (K/S)^{-0,643} \text{ yazılabilir.} \quad (4.14)$$

Tablo 4.7. Değişik Katı/Sıvı Oranlarında Elde Edilmiş k'' Değerleri

| K/S | $k_3 \cdot 10^4$ | $k'' \cdot 10^4$ | $\ln K/S$ | $\ln k''$ | r |
|-------|------------------|------------------|-----------|-----------|------|
| 0,005 | 19,36 | 2,274 | -5,298 | -8,389 | |
| 0,01 | 13,605 | 1,598 | -4,605 | -8,74 | 0,98 |
| 0,02 | 9,81 | 1,1525 | -3,912 | -9,068 | |
| 0,04 | 4,885 | 0,574 | -3,219 | -9,776 | |



Şekil 4.15. $\ln k''$ nün $\ln K/S$ ile Değişim Grafiği

4.3.2.d. Reaksiyon Sıcaklığına Bağımlılık

Dönüşüm hızı değişiminin; 15, 25, 32 ve 40 °C sıcaklıklarda elde edilmiş sonuçlarına (Tablo 3.5) göre, $-\ln(1-X_B)$ değerleri t'ye karşı grafik edilmiştir (Şekil 4.16). Şekil 4.16'da elde edilen doğruların eğiminden her sıcaklık için görünür hız sabiti (k_4) hesaplanmış olup, bulunan değerler ve karşılık gelen sıcaklıklar Tablo 4.8'de verilmiştir. Tablo 4.8'deki değerler kullanılarak konsantrasyon, tane boyutu ve katı/sıvı oranından bağımsız k''' değerleri hesaplanmış ve bu değerler Tablo 4.9'da verilmiştir. Sıcaklık değişiminin, hız sabiti ile değişimini veren Arrhenius denklemi

$$k = A \cdot e^{-E/RT} \quad (4.15)$$

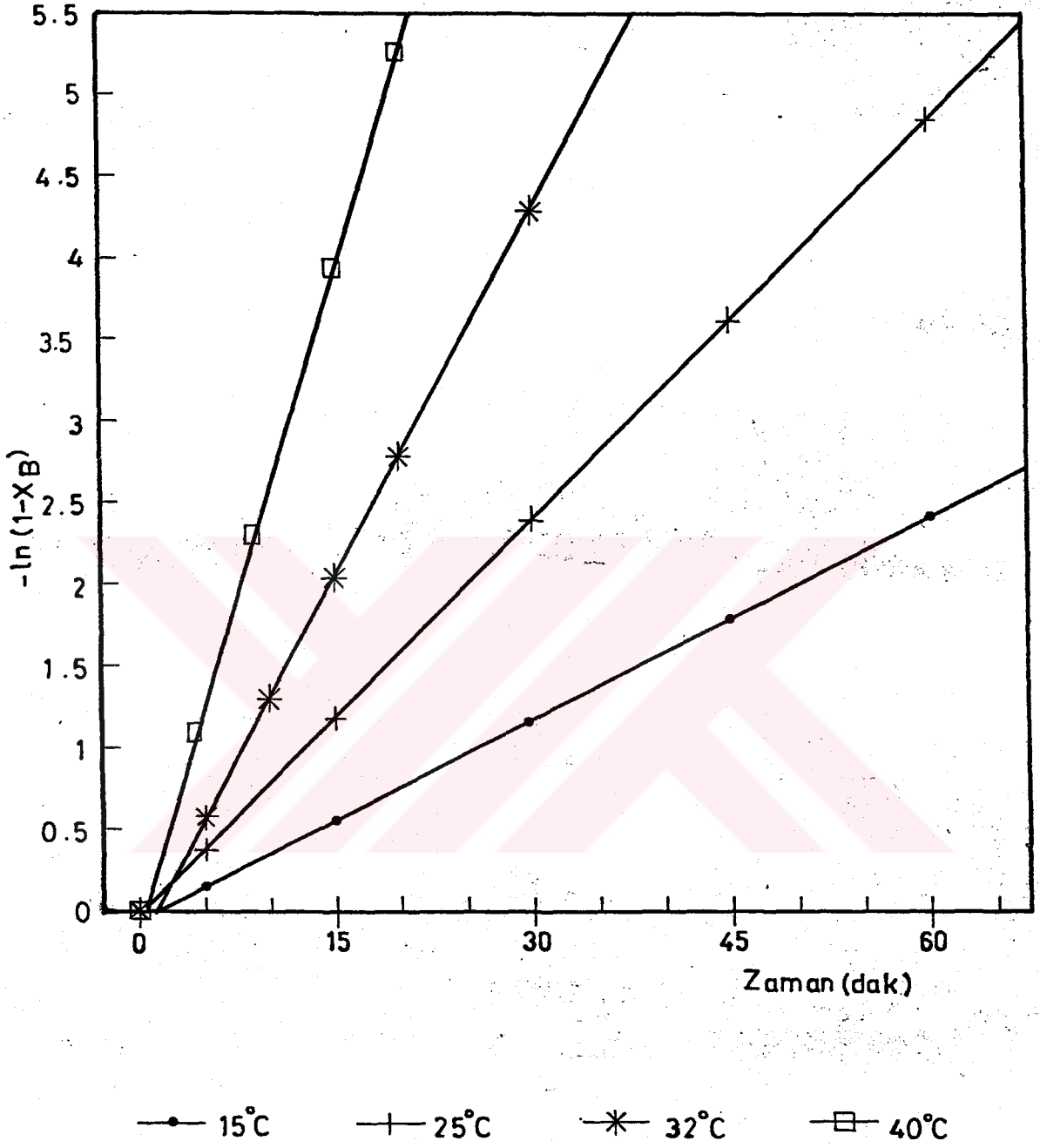
şeklinde dir. Hız sabiti sıcaklık ile üstel olarak değiştiğinden; Arrhenius sabiti ve aktivasyon enerjisi değerlerini bulmak için $\ln k'''$ değerleri $1/T$ ye karşı grafik edilmiş (Şekil 4.17) elde edilen doğrunun eğiminden Arrhenius sabiti 55343 ve aktivasyon enerjisi 13366 kal/mol olarak hesaplanmıştır.

Tablo 4.9. Değişik Sıcaklıklarda Elde Edilmiş k''' Değerleri

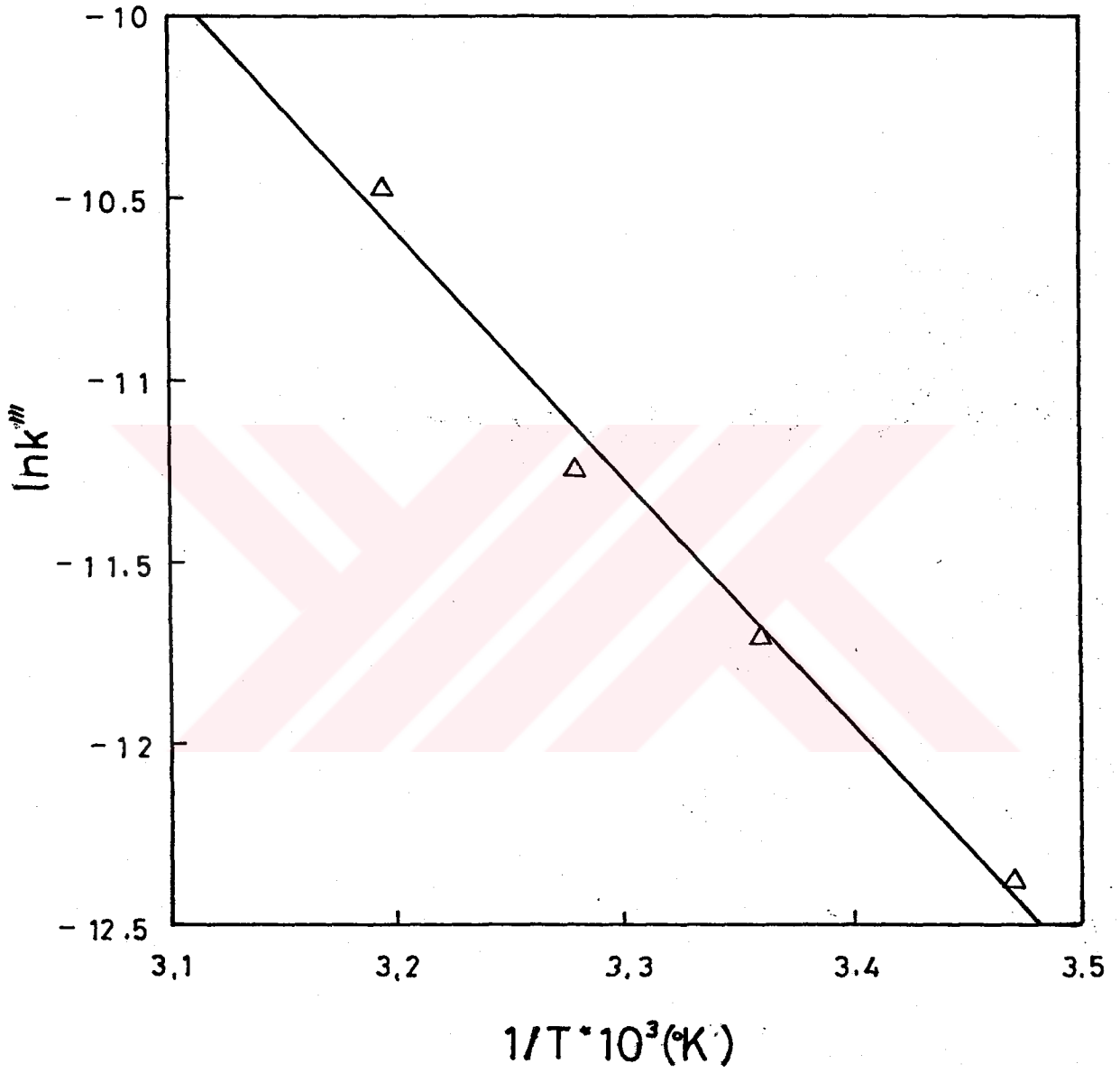
| T(°K) | $k_4 \cdot 10^4$ | $k''' \cdot 10^6$ | $1/T \cdot 10^3$ | $\ln k'''$ | r |
|-------|------------------|-------------------|------------------|------------|-------|
| 288 | 6,963 | 4,234 | 3,47 | -12,372 | |
| 298 | 13,605 | 8,273 | 3,36 | -11,702 | 0,993 |
| 305 | 21,54 | 13,098 | 3,279 | -11,243 | |
| 313 | 46,59 | 28,33 | 3,195 | -10,472 | |

Tablo 4.8.Çeşitli Sıcaklıklar İçin $-\ln(1-X_B)$ ve Hesaplanmış Hız Sabiti Değerleri

| Sıcaklık (°C) | Zaman (dakika) | $-\ln(1-X_B)$ | $k_4 \cdot 10^4$ | r |
|---------------|----------------|---------------|------------------|-------|
| 15 | 5 | 0,2079 | 6,963 | 0,989 |
| | 15 | 0,5326 | | |
| | 30 | 1,0927 | | |
| | 45 | 1,6079 | | |
| | 60 | 2,5797 | | |
| 25 | 5 | 0,4219 | 13,605 | 0,997 |
| | 15 | 1,1154 | | |
| | 30 | 2,4113 | | |
| | 45 | 3,5543 | | |
| | 60 | 4,9062 | | |
| 32 | 5 | 0,5855 | 21,54 | 0,998 |
| | 10 | 1,2194 | | |
| | 15 | 1,9533 | | |
| | 20 | 2,4925 | | |
| | 30 | 4,5564 | | |
| 40 | 2,5 | 0,4008 | 46,59 | 0,998 |
| | 5 | 1,093 | | |
| | 10 | 2,299 | | |
| | 15 | 3,9373 | | |
| | 20 | 5,259 | | |



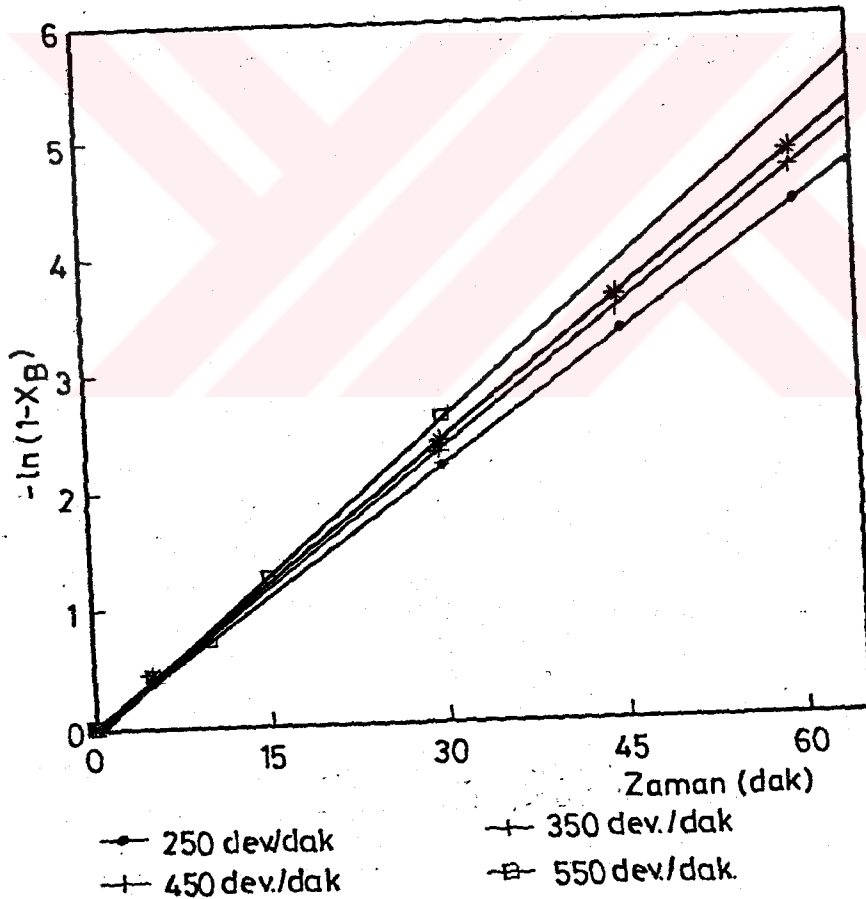
Şekil 4.16. Çeşitli Reaksiyon Sıcaklıklarında Elde Edilen $-\ln(1-X_B)$ Değerlerinin Zamanla Değişim Grafiği



Şekil 4.17. $\ln k'''$ nün $1/T$ ile Değişim Grafiği

4.3.2.e. Karıştırma Hızına Bağımlılık

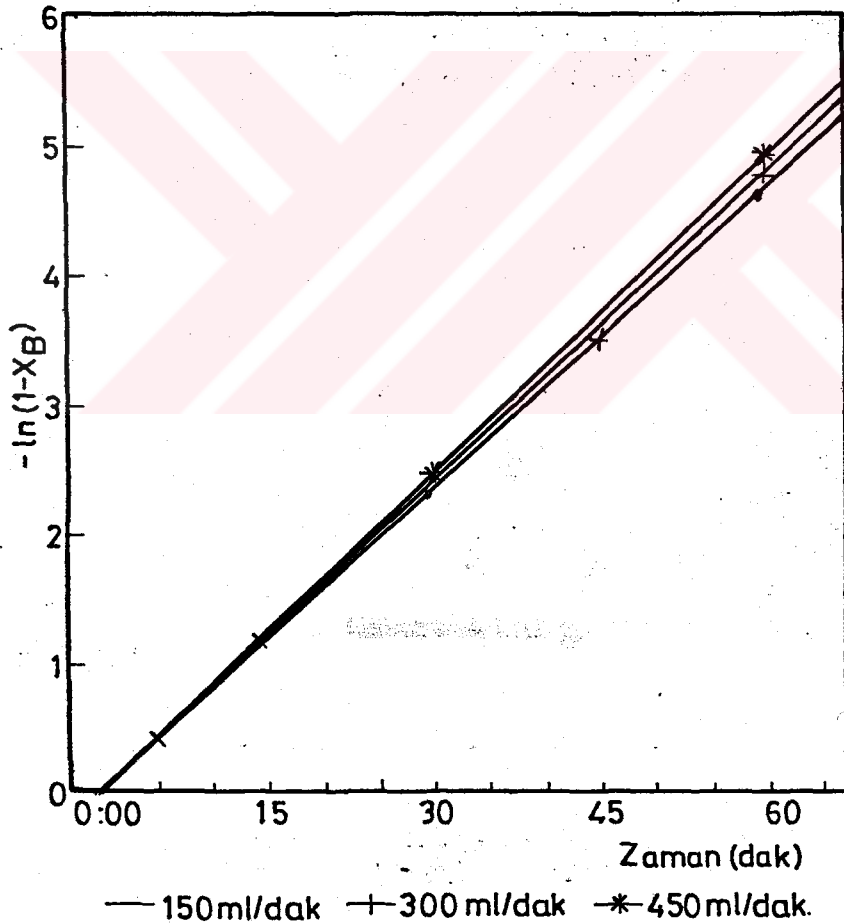
Değişik karıştırma hızlarında yapılan denemelerden elde edilen sonuçlar (Tablo 3.4) kullanılarak, $-\ln(1-X_B)$ değerleri t'ye karşı grafik edilmiştir (Şekil 4.18). Şekil 4.18 incelendiğinde karıştırma hızının değiştirilmesinin dönüşüm hızını çok az değiştirdiği görülmektedir. Bu nedenle tüm karıştırma hızları için hesaplanan görünür hız sabiti değerleri yaklaşık olarak birbirine eşittir.



Şekil 4.18.Çeşitli Karıştırma Hızlarında $-\ln(1-X_B)$ Değerlerinin Zamanla Değişim Grafiği

4.3.2.f. Karbondioksit Akış Hızına Bağlılık

Değişik karbondioksit akış hızlarında yapılan denemelerden elde edilen sonuçlara (Tablo 3.7) göre, $-\ln(1-X_B)$ değerleri t 'ye karşı grafik edildiğinde üç akış hızında da yaklaşık olarak eğimleri birbirine eşit doğrular elde edilmiştir (Şekil 4.19). Bu nedenle her üç akış hızında da hesaplanan görünür hız sabitleri yaklaşık olarak birbirine eşittir.

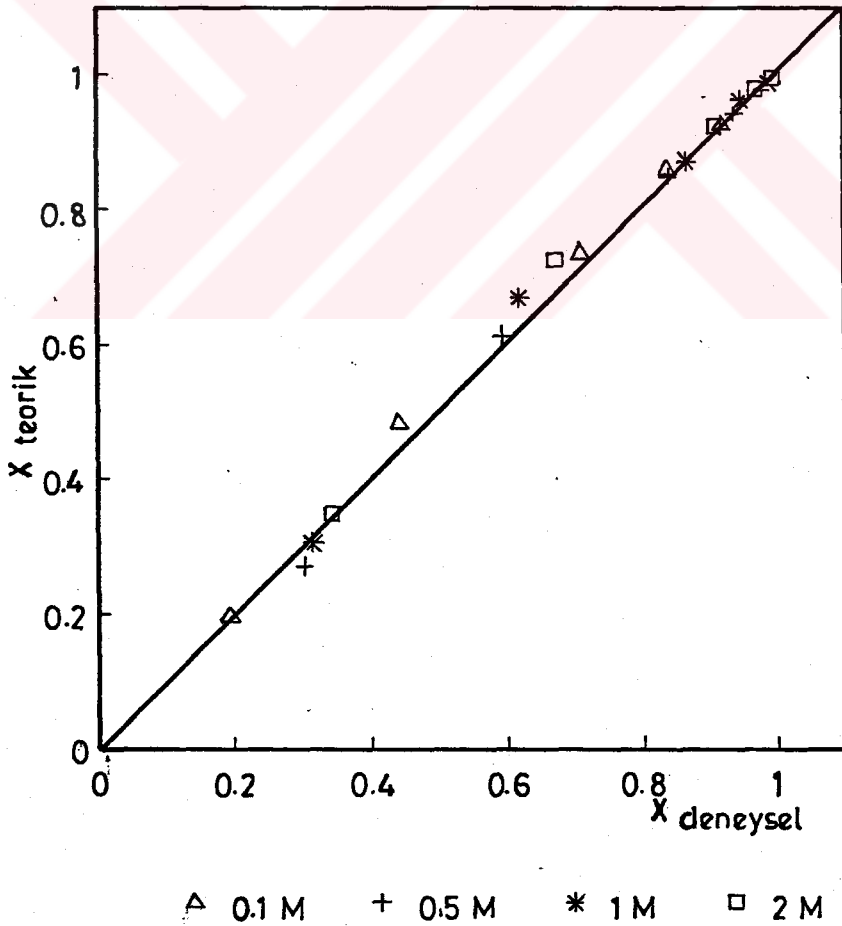


Şekil 4.19.Çeşitli Karbondioksit Akış Hızlarında $-\ln(1-X_B)$ Değerlerinin Zamanla Değişim Grafiği

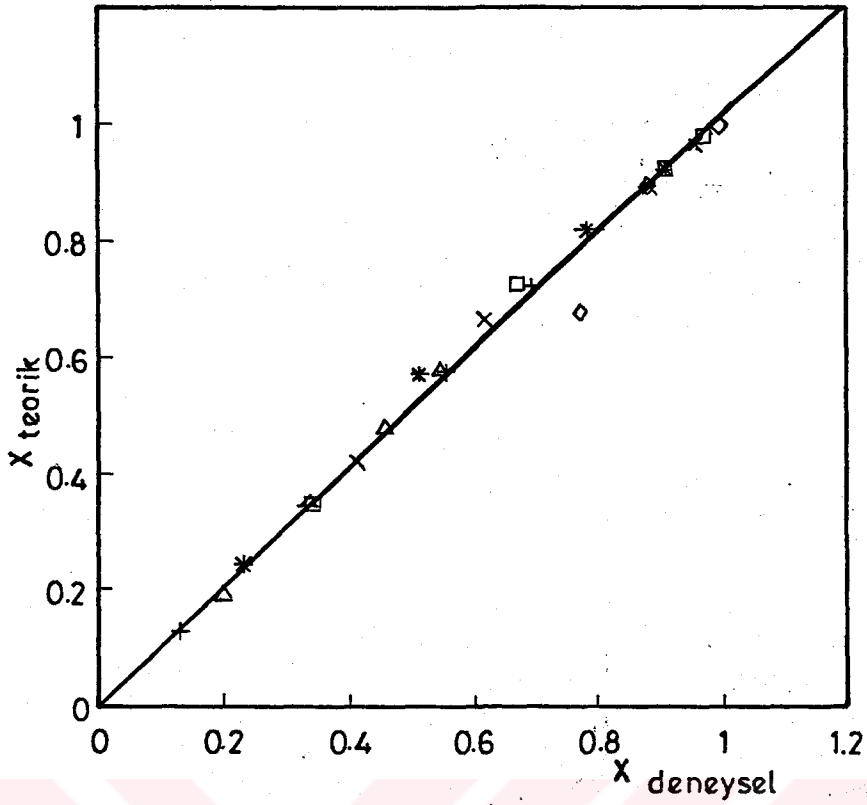
Bu sonuçlara göre uleksit'in karbondioksitle doyurulmuş amonyak çözeltilerindeki dönüşümü için

$$-\ln(1-X) = 55343 (C_A)^{0,2223} (D)^{-0,918} (K/S)^{-0,643} \cdot e^{-6726,7/T} \cdot t$$

şeklinde bir matematiksel model elde edilmiştir. Bu modelin deneysel değerlerle ne derece uyumlu olduğunu saptamak için deneysel olarak bulunan dönüşüm değerleri modelle bulunan dönüşüm değerlerine karşı [konsantrasyon için (Şekil 4.20), tane boyutu için (Şekil 4.21), katı/sıvı oranı için (Şekil 4.22) ve reaksiyon sıcaklığı için (Şekil 4.23)] grafik edilmiştir. Şekil 4.20, 4.21, 4.22 ve 4.23'deki grafiklerden görüleceği gibi önerilen matematiksel modelin deneysel sonuçlarla uyduğu anlaşılmaktadır.

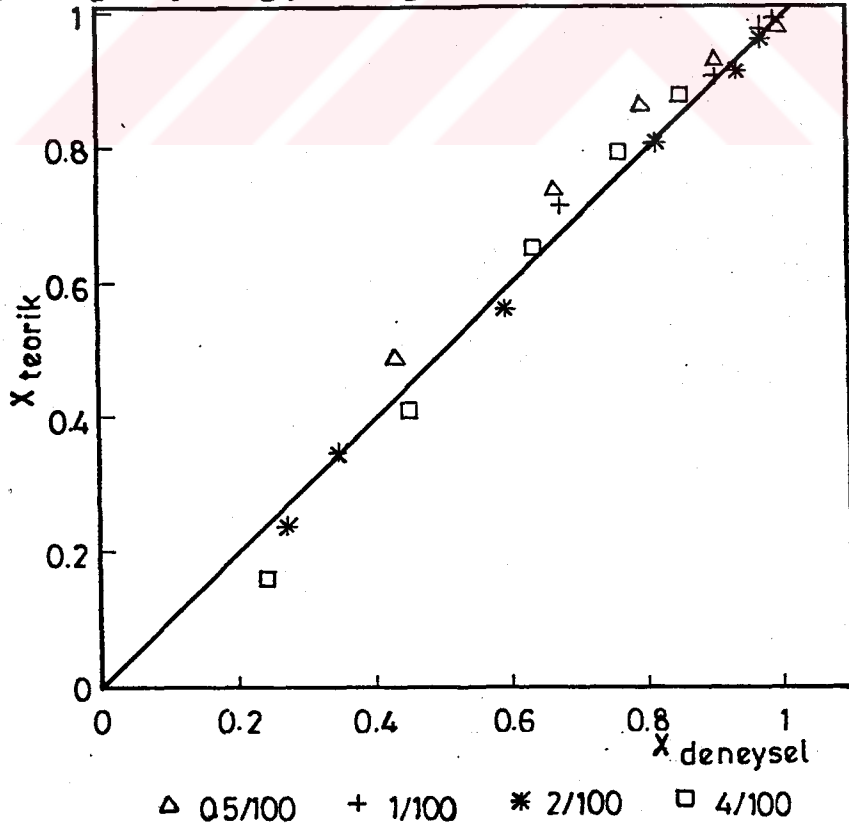


Şekil 4.20.Çeşitli Amonyak Konsantrasyonları İçin Deneysel Dönüşüm Değerlerinin Teorik Dönüşüm Değerleriyle Değişim Grafiği



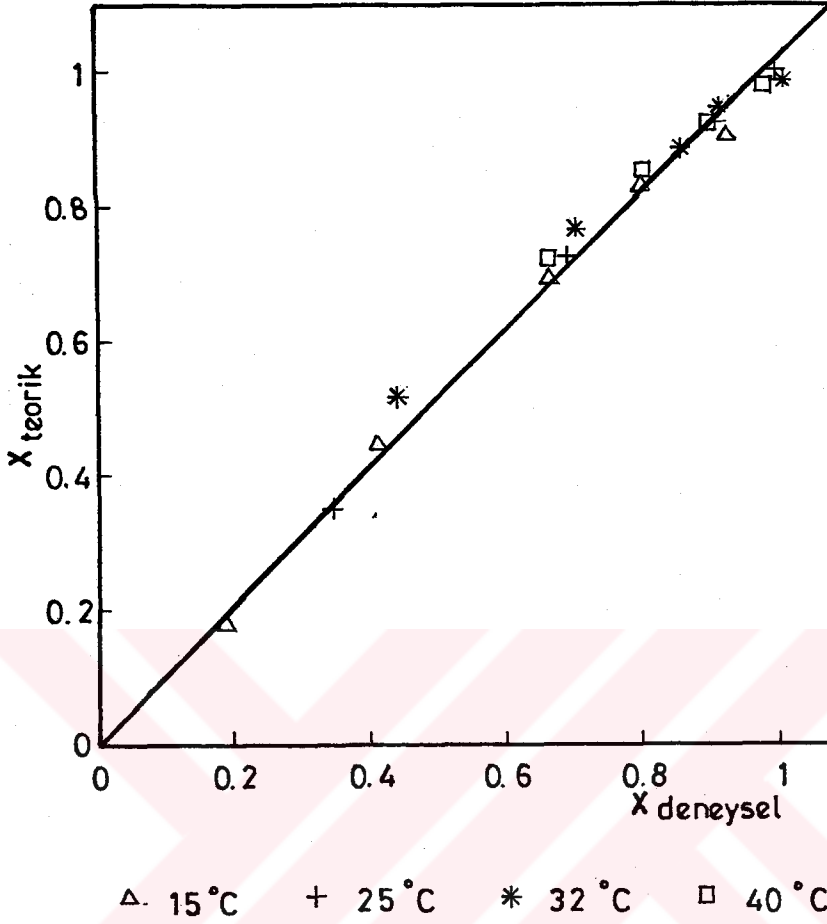
Δ -10+18 Meş + -18+40 Meş * -40+60 Meş
 \square -60+80 Meş \times -80+100 Meş \diamond -100 Meş

Şekil 4.21. Çeşitli Tane Boyutları İçin Deneysel Dönüşüm Değerlerinin Teorik Dönüşüm Değerleriyle Değişim Grafiği



Δ 0.5/100 + 1/100 * 2/100 \square 4/100

Şekil 4.22. Çeşitli Katı/Sıvı Oranları İçin Deneysel Dönüşüm Değerlerinin Teorik Dönüşüm Değerleriyle Değişim Grafiği



Şekil 4.22. Çeşitli Reaksiyon Sıcaklıkları İçin Deneysel Dönüşüm Değerlerinin Teorik Dönüşüm Değerleriyle Değişim Grafiği

4.4. Sonuç

Uleksitin, karbondioksitle doyurulmuş amonyak çözeltilerinde kalsine edilmemiş orijinal örneklerle düşük sıcaklıklarda uzun sürelerde dönüştüğü, 150-170°C arasında kalsine edilmiş örneklerle veya yüksek reaksiyon sıcaklıklarında kısa sürelerde tamamen dönüştüğü tespit edilmiştir.

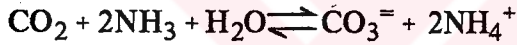
Dönüşüm hızı; tane boyutunun küçülmesi, amonyak konsantrasyonunun artması, reaksiyon sıcaklığının artması, katı/sıvı oranının küçülmesi ve cevherin kalsinasyon

işlemine tabi tutulmasıyla artmış olup, karıştırma hızı ve karbondioksit akış hızının dönüşüm hızı üzerinde etkisi olmamıştır.

Uleksitin dönüşüm hızı yalancı homojen reaksiyon modeline uymaktadır. Denemelerde reaksiyon esnasında pH'nın 0.1 M NH₃ konsantrasyonunda 6.89-6.97, 0.5 M NH₃ konsantrasyonunda 7.59-7.60, 1 M NH₃ konsantrasyonunda 7.84-7.89 ve 2 M NH₃ konsantrasyonunda 8.06- 8.14 arasında değiştiği görülmektedir (Tablo 3.1, 3.2, 3.4, 3.5, 3.6, 3.7, 3.8). 0.1 M NH₃ kullanılan denemelerde pH nötral iken, çalışılan daha yüksek amonyak konsantrasyonlarında baziktir. Çözeltinin OH⁻ konsantrasyonu bu pH değerlerine göre 10⁻⁷-10⁻⁸ arasında değişmektedir. Bu konsantrasyon çözelti ortamındaki kalsiyumu, kalsiyum hidroksit halinde çöktürmeye yetmez, fakat bu OH⁻ konsantrasyonun oluşturacağı karbonat iyonları ortamdaki kalsiyumun kalsiyum karbonat halinde çökmesi için yeterlidir. Böylece denemelerde kalsiyum karbonat çökmesine uygun bir ortam mevcuttur. Uleksitin -60+80 meş'lik fraksiyonunun, 25°C da, katı/sıvı oranınının 1/100, karıştırma hızınının 450 dev./dak, karbondioksit akış hızınının 450 ml./dak ve amonyak konsantrasyonunun 2 M olduğu şartlarda kısmen dönüşüme ve tamamen dönüşüme uğramış katı numunelerinin XR difraktoğramları da (Şekil 4.6, 4.8) bunu doğrulamaktadır.

Orijinal kolemanit kullanılarak daha önce karbondioksit ile doyurulmuş NaOH çözeltileri ile 50°C ve 2 saat sürede yapılan çalışmalarda mineralin ancak %44'ünün dönüştüğü, buna karşılık karbondioksit içermeyen NaOH çözeltilerinde bu dönüşümün ancak %15 olduğu bulunmuştur (66). Diğer taraftan orijinal uleksit ile çeşitli bazik ortamlarda (NaOH, NH₃, Na₂CO₃, Na₂CO₃ + NaHCO₃ çözeltileri) 20-25 °C da, 45 dakikalık sürelerde yapılan çalışmalarda (57) 0.5 N NH₃ ile mineralin % 38'inin , 2 N NH₃ ile % 58'inin, 5 N NH₃ ile % 44'ünün dönüştürüldüğü, bu değerlerin 0.5 N, 2 N ve 5 N NaOH çözeltileri için % 47, %66 ve %74, ayrıca 0.5 N Na₂CO₃ da %38 0.5 N Na₂CO₃ +0.5 N NaHCO₃ da ise %57 olduğu tesbit edilmiştir. Bu sonuçlara göre baz

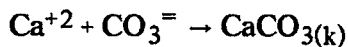
konsantrasyonu arttıkça dönüşüm artmaktadır. Sadece 5 N NH_3 çözeltilerindeki dönüşümde bir azalma meydana gelmekte ve bununda amonyum boratların teşekkülünden ileri geldiği iddia edilmektedir. Yani bu görüşe göre buradaki dönüşüm; 5 N NH_3 çözeltilerinde ürün filminden difüzyon ile kontrol edilmektedir. Oysa uleksitin saf sudaki çözünürlüğü (66) oldukça fazla olup 0.34 g/100 ml.dir. Buna göre dönüşüm esnasında sıvı filmde Ca^{+2} konsantrasyonu $8.4 \cdot 10^{-4}$ mol/l civarında bir değere sahip olup bunun CaCO_3 halinde çökebilmesi için CO_3^- konsantrasyonunun $5.6 \cdot 10^{-6}$ mol/l olması yeterlidir. Karbondioksitsiz ortamda 0.1, 0.5, 1 ve 2 M NH_3 çözeltileri için OH^- konsantrasyonu sırası ile $1.34 \cdot 10^{-3}$ mol/l, $3 \cdot 10^{-3}$ mol/l, $4.24 \cdot 10^{-3}$ mol/l ve $4.47 \cdot 10^{-3}$ mol/l olup



reaksiyonunun sağa doğru hızlı olduğu düşünülürse bu karbonat konsantrasyonuna kolayca ulaşılır ve CaCO_3 çöker.

Karbondioksit ile doyurulmuş sularda uleksitin dönüşümü ile ilgili çalışmalarda (78) oluşan CaCO_3 çökeltilerinin mineral yüzeyinde bir kabuk oluşturmadığı ve çökmenin katı yüzeyine uzakta olduğu tesbit edilmiştir. Burada da uzun olmayan reaksiyon sürelerinde % 100 lük dönüşümlere ulaşılması tanecikler üzerinde bir kabuk oluşmadığını göstermektedir.

Bu bilgilerin ışığı altında Lewis ve Whitman (79) ın çift filmi teorisi de göz önüne alınarak reaksiyonun çözelti fazında meydana geldiği ve çözünmeyi etkileyen esas reaksiyonunun



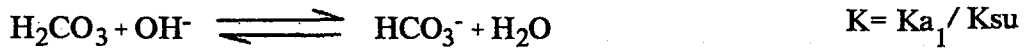
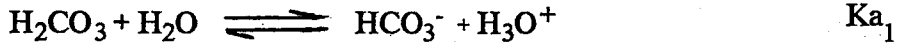
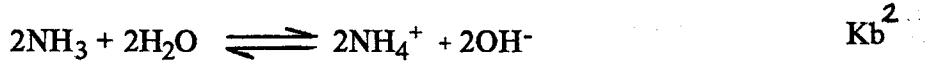
şeklinde olduğu kanaatine varılmıştır.

Böylece istatistiki verilerle de doğrulanan homojen reaksiyon modeline göre uleksitin incelenen ortamlardaki dönüşüm hızı için

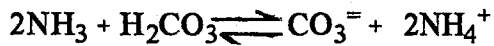
$$-\ln(1-X) = 55343 \cdot (C_A)^{0,2223} \cdot (D)^{-0,918} \cdot (K/S)^{-0,643} \cdot e^{-6726,7/T} \cdot t$$

şeklinde bir matematik model düşünülmesi mümkün görülmektedir. Bu modelin kullanılması ile elde edilen değerler deneysel değerlerle iyi bir uyum içerisindedir.

EK AÇIKLAMALAR-A



Buradaki toplam reaksiyon



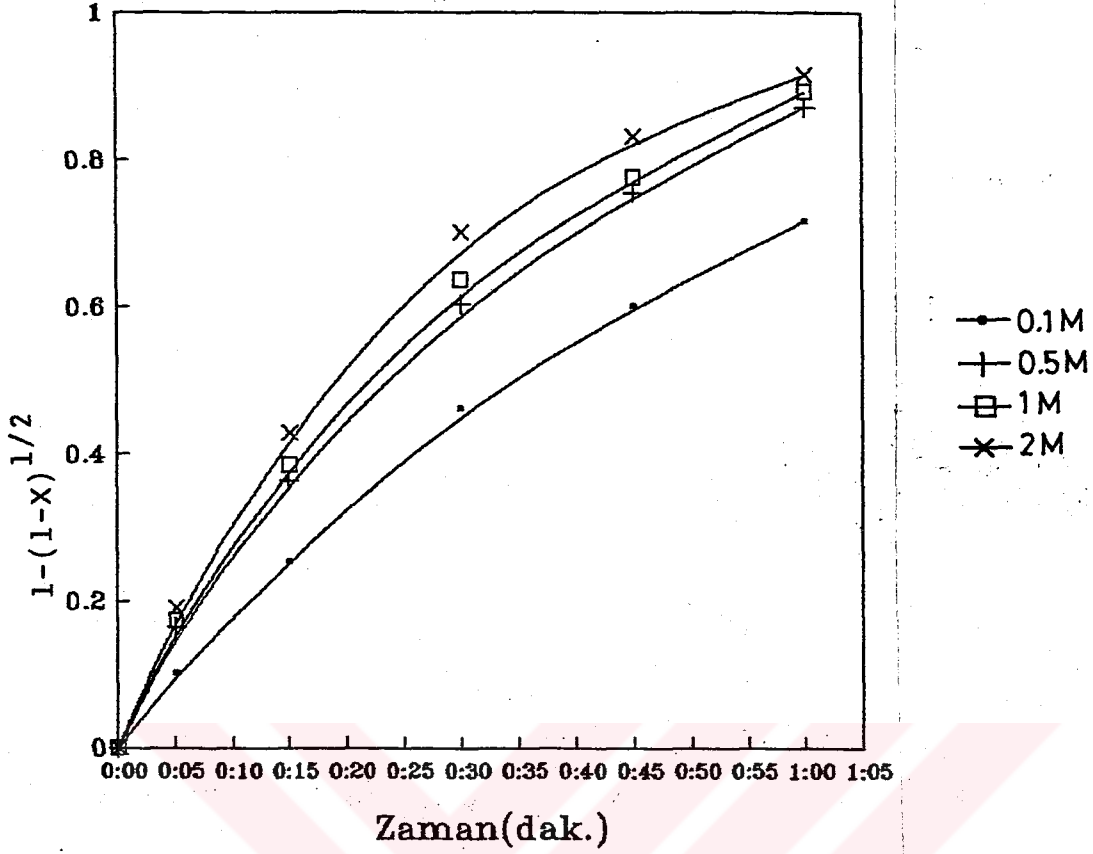
şeklindedir. Bu reaksiyonun denge sabiti

$$K = \frac{K_{a_1} \cdot K_{a_2} \cdot K_b^2}{K_{su}^2} = \frac{4,3 \cdot 10^{-7} \cdot 5,61 \cdot 10^{-11} \cdot (1,8 \cdot 10^{-5})^2}{10^{-28}} = 24,1' \text{ dir}$$

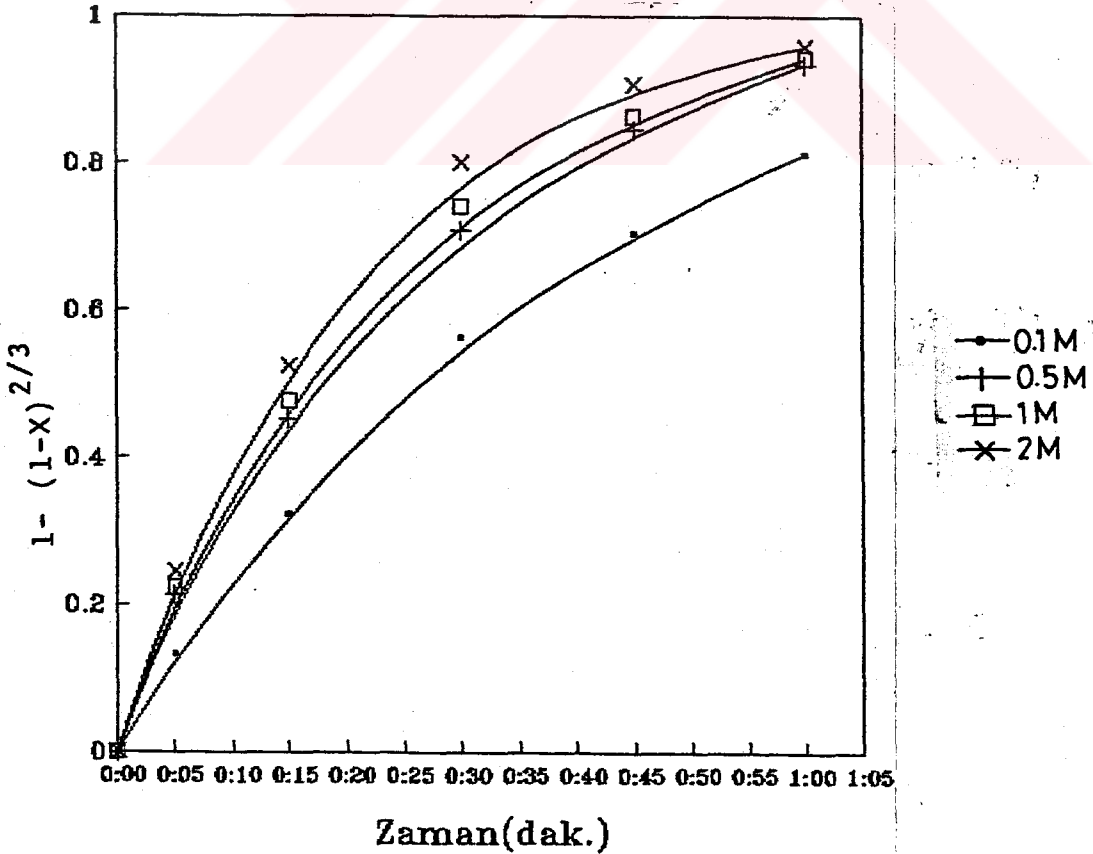
EK AÇIKLAMALAR-B

Tablo B.1. Çeşitli Amonyak Konsantrasyonları İçin Denenen Reaksiyon Modelleri ve Hesaplanan r Değerleri

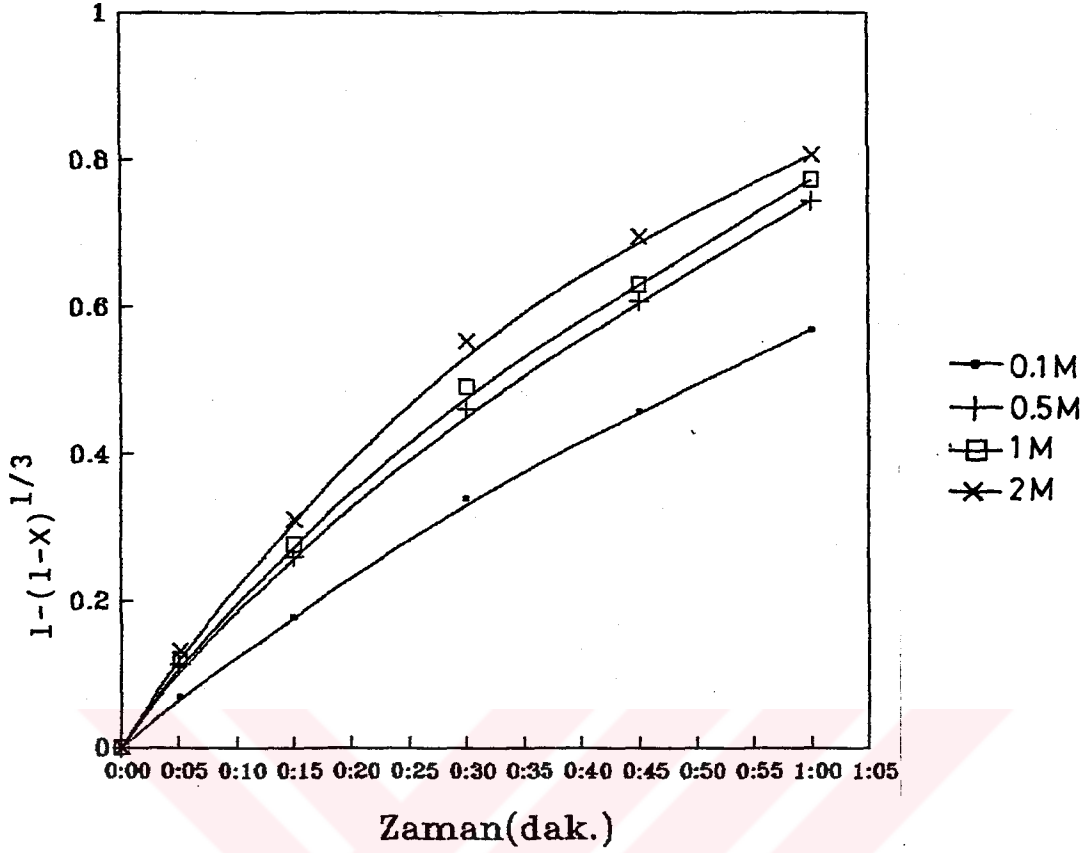
| C (M) | t dak. | X | $1-(1-X)^{1/2}$ | r | $1-(1-X)^{2/3}$ | r | $1-(1-X)^{1/3}$ | r | $1-3(1-X)^{1/2}+2(1-x)$ | r |
|----------|-----------|--------|-----------------|-------|-----------------|-------|-----------------|-------|-------------------------|-------|
| 0.1 | 5 | 0,1928 | 0,1016 | | 0,1331 | | 0,0689 | | 0,014 | |
| | 15 | 0,4432 | 0,2538 | | 0,3232 | | 0,1773 | | 0,083 | |
| | 30 | 0,7114 | 0,4628 | 0.99 | 0,5633 | 0,982 | 0,339 | 0,996 | 0,267 | 0,998 |
| | 45 | 0,8407 | 0,601 | | 0,7061 | | 0,4579 | | 0,437 | |
| | 60 | 0,9195 | 0,7163 | | 0,8136 | | 0,5682 | | 0,6017 | |
| 0.5 | 5 | 0,3032 | 0,1652 | | 0,214 | | 0,1134 | | 0,036 | |
| | 15 | 0,5949 | 0,3635 | | 0,4525 | | 0,26 | | 0,1677 | |
| | 30 | 0,8432 | 0,604 | 0.984 | 0,709 | 0.968 | 0,4608 | 0.995 | 0,441 | 0.997 |
| | 45 | 0,9395 | 0,754 | | 0,8459 | | 0,607 | | 0,6587 | |
| | 60 | 0,9812 | 0,87 | | 0,9344 | | 0,7439 | | 0,8368 | |
| 1 | 5 | 0,3152 | 0,1725 | | 0,223 | | 0,1186 | | 0,039 | |
| | 15 | 0,6207 | 0,3842 | | 0,476 | | 0,276 | | 0,1866 | |
| | 30 | 0,8679 | 0,6365 | 0.979 | 0,741 | 0.96 | 0,4907 | 0.993 | 0,486 | 0.994 |
| | 45 | 0,9492 | 0,7746 | | 0,8628 | | 0,6296 | | 0,69 | |
| | 60 | 0,9861 | 0,891 | | 0,942 | | 0,772 | | 0,8544 | |
| 2 | 5 | 0,3442 | 0,1902 | | 0,2452 | | 0,1312 | | 0,047 | |
| | 15 | 0,6722 | 0,4275 | | 0,5246 | | 0,3105 | | 0,2294 | |
| | 30 | 0,9103 | 0,7005 | 0.965 | 0,7996 | 0.941 | 0,5523 | 0.984 | 0,5782 | 0.984 |
| | 45 | 0,9714 | 0,831 | | 0,9065 | | 0,6942 | | 0,777 | |
| | 60 | 0,9926 | 0,9139 | | 0,9587 | | 0,805 | | 0,901 | |



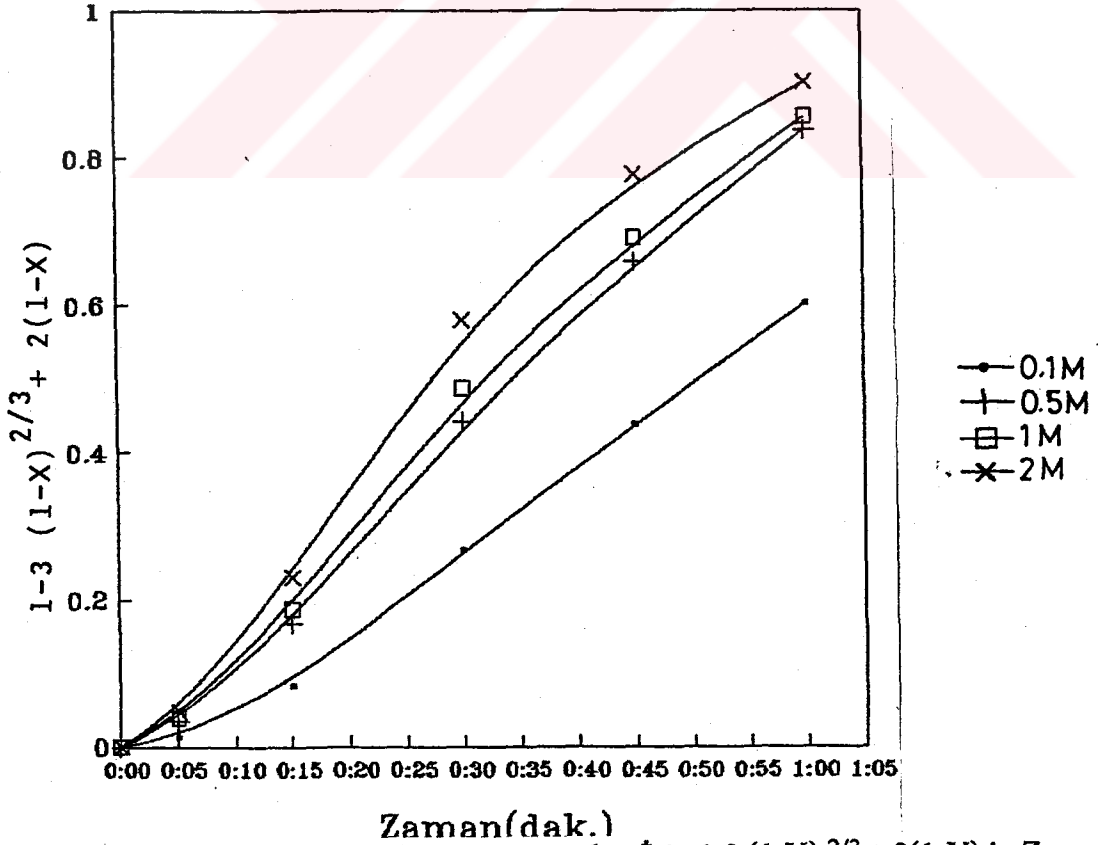
Şekil B.1. Çeşitli Amonyak Konsantrasyonları İçin $1 - (1-X)^{1/2}$ nin Zamanla Değişimi



Şekil B.2. Çeşitli Amonyak Konsantrasyonları İçin $1 - (1-X)^{2/3}$ ün Zamanla Değişimi



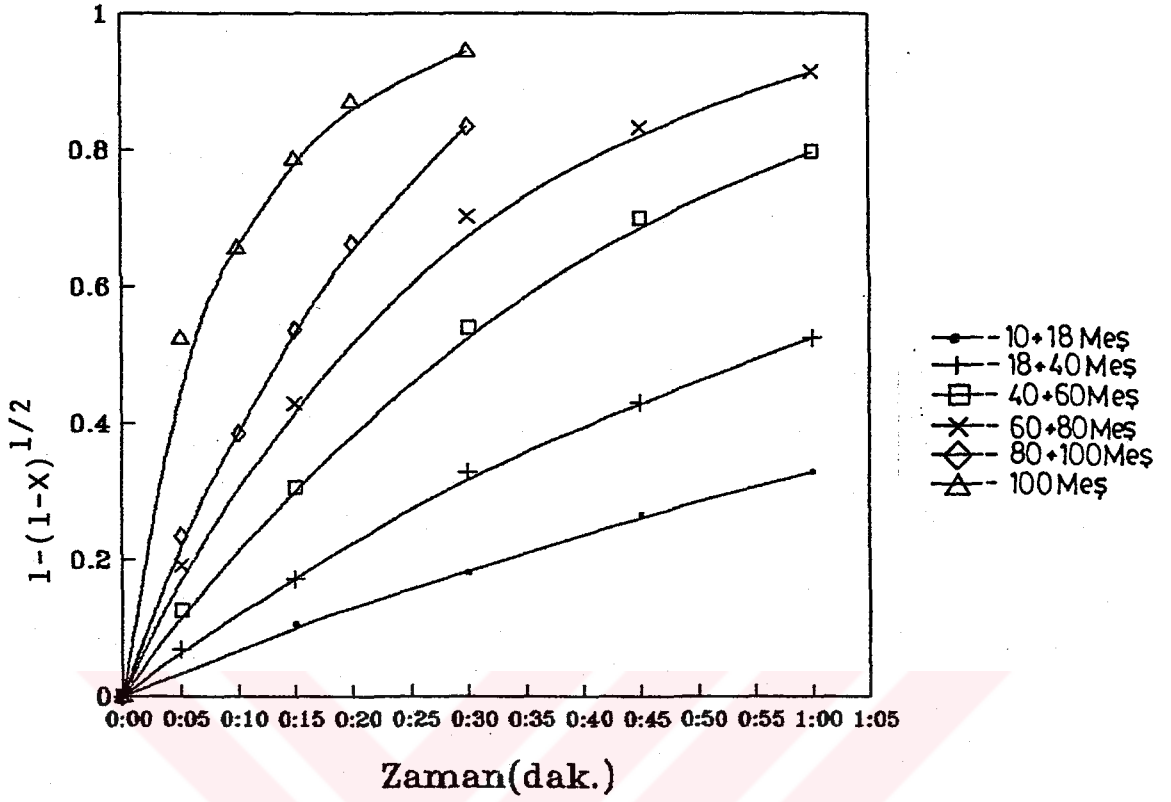
Şekil B.3. Çeşitli Amonyak Konsantrasyonları İçin $1 - (1-X)^{1/3}$ ün Zamanla Değişimi



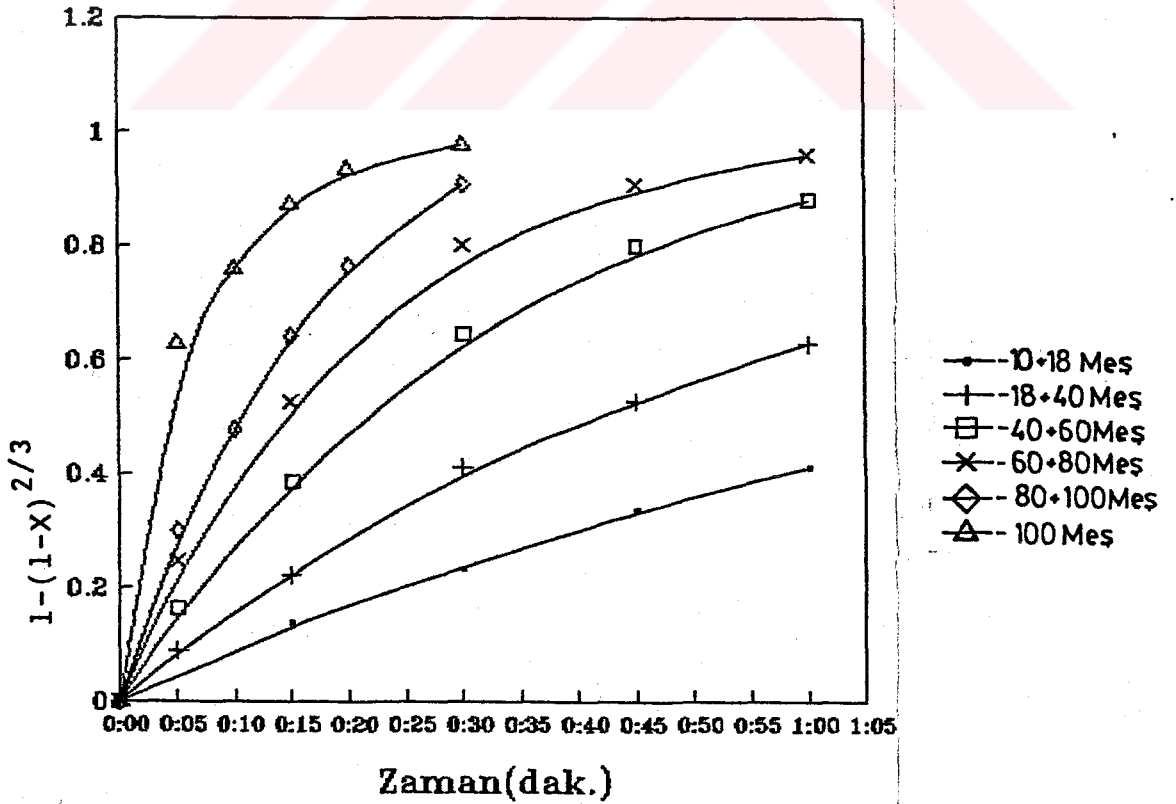
Şekil B.4. Çeşitli Amonyak Konsantrasyonları İçin $1 - 3(1-X)^{2/3} + 2(1-X)$ in Zamanla Değişimi

Tablo B.2. Çeşitli Tane Boyutları İçin Denenen Reaksiyon Modelleri ve Hesaplanan r Değerleri

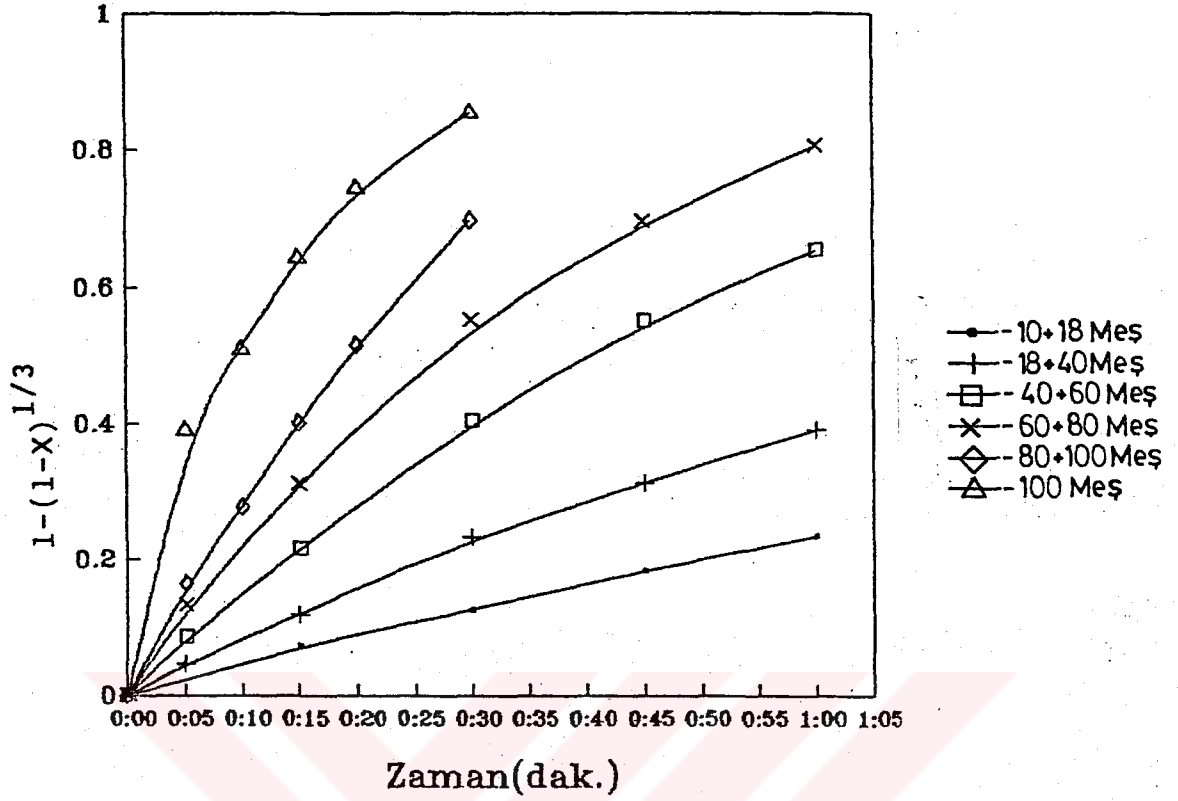
| Tane Boy. | t dak. | X | $1-(1-X)^{1/2}$ | r | $1-(1-X)^{2/3}$ | r | $1-(1-X)^{1/3}$ | r | $1-3(1-X)^{1/2}+2(1-x)$ | r |
|-------------|--------|--------|-----------------|-------|-----------------|-------|-----------------|-------|-------------------------|-------|
| -10 +18 | 15 | 0,201 | 0,106 | 0,997 | 0,1389 | 0,996 | 0,072 | 0,998 | 0,0148 | 0,995 |
| | 30 | 0,3285 | 0,1805 | | 0,2332 | | 0,1243 | | 0,0425 | |
| | 45 | 0,4595 | 0,2648 | | 0,3365 | | 0,1854 | | 0,0904 | |
| | 60 | 0,548 | 0,3283 | | 0,41 | | 0,233 | | 0,137 | |
| | 75 | 0,6218 | 0,385 | | 0,477 | | 0,2768 | | 0,1875 | |
| -18 +40 | 5 | 0,1318 | 0,0682 | 0,993 | 0,0899 | 0,989 | 0,046 | 0,996 | 0,006 | 0,996 |
| | 15 | 0,3136 | 0,172 | | 0,2219 | | 0,1179 | | 0,038 | |
| | 30 | 0,5482 | 0,3278 | | 0,4112 | | 0,233 | | 0,137 | |
| | 45 | 0,675 | 0,4299 | | 0,527 | | 0,3125 | | 0,2319 | |
| | 60 | 0,774 | 0,5246 | | 0,629 | | 0,39 | | 0,3389 | |
| -40 +60 | 5 | 0,2335 | 0,1245 | 0,984 | 0,162 | 0,972 | 0,0848 | 0,993 | 0,02 | 0,997 |
| | 15 | 0,516 | 0,305 | | 0,3838 | | 0,215 | | 0,1588 | |
| | 30 | 0,7869 | 0,5384 | | 0,6432 | | 0,403 | | 0,3559 | |
| | 45 | 0,9094 | 0,699 | | 0,7983 | | 0,551 | | 0,576 | |
| | 60 | 0,9584 | 0,796 | | 0,88 | | 0,6535 | | 0,723 | |
| -60 +80 | 5 | 0,3442 | 0,19 | 0,965 | 0,2452 | 0,941 | 0,131 | 0,985 | 0,047 | 0,984 |
| | 15 | 0,6722 | 0,4275 | | 0,5246 | | 0,311 | | 0,2294 | |
| | 30 | 0,9103 | 0,701 | | 0,7996 | | 0,5523 | | 0,5782 | |
| | 45 | 0,9714 | 0,831 | | 0,9065 | | 0,6942 | | 0,7766 | |
| | 60 | 0,9926 | 0,9139 | | 0,9587 | | 0,805 | | 0,901 | |
| -80 +100 | 5 | 0,4137 | 0,2343 | 0,989 | 0,2995 | 0,978 | 0,1635 | 0,997 | 0,075 | 0,998 |
| | 10 | 0,621 | 0,384 | | 0,476 | | 0,276 | | 0,1869 | |
| | 15 | 0,7852 | 0,5365 | | 0,6413 | | 0,4 | | 0,3536 | |
| | 20 | 0,886 | 0,663 | | 0,7653 | | 0,5155 | | 0,523 | |
| | 30 | 0,972 | 0,833 | | 0,908 | | 0,697 | | 0,78 | |
| -100 | 5 | 0,7738 | 0,5244 | 0,996 | 0,6288 | 0,933 | 0,391 | 0,981 | 0,3387 | 0,996 |
| | 10 | 0,8819 | 0,656 | | 0,759 | | 0,5094 | | 0,514 | |
| | 15 | 0,9543 | 0,786 | | 0,87 | | 0,6425 | | 0,71 | |
| | 20 | 0,9832 | 0,87 | | 0,9344 | | 0,744 | | 0,8368 | |
| | 30 | 0,9964 | 0,944 | | 0,9765 | | 0,854 | | 0,9367 | |



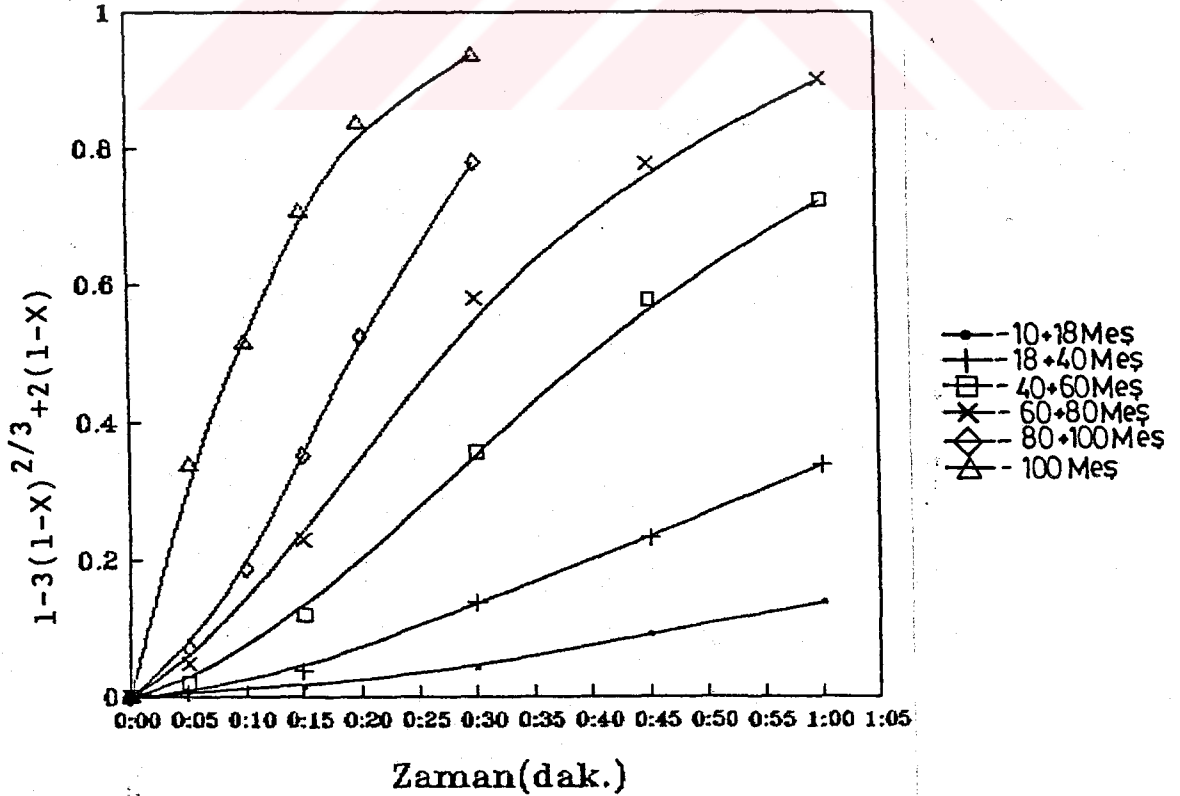
Şekil B.5. Çeşitli Tane Boyutları İçin $1 - (1-X)^{1/2}$ nin Zamanla Değişimi



Şekil B.6. Çeşitli Tane Boyutları İçin $1 - (1-X)^{2/3}$ ün Zamanla Değişimi



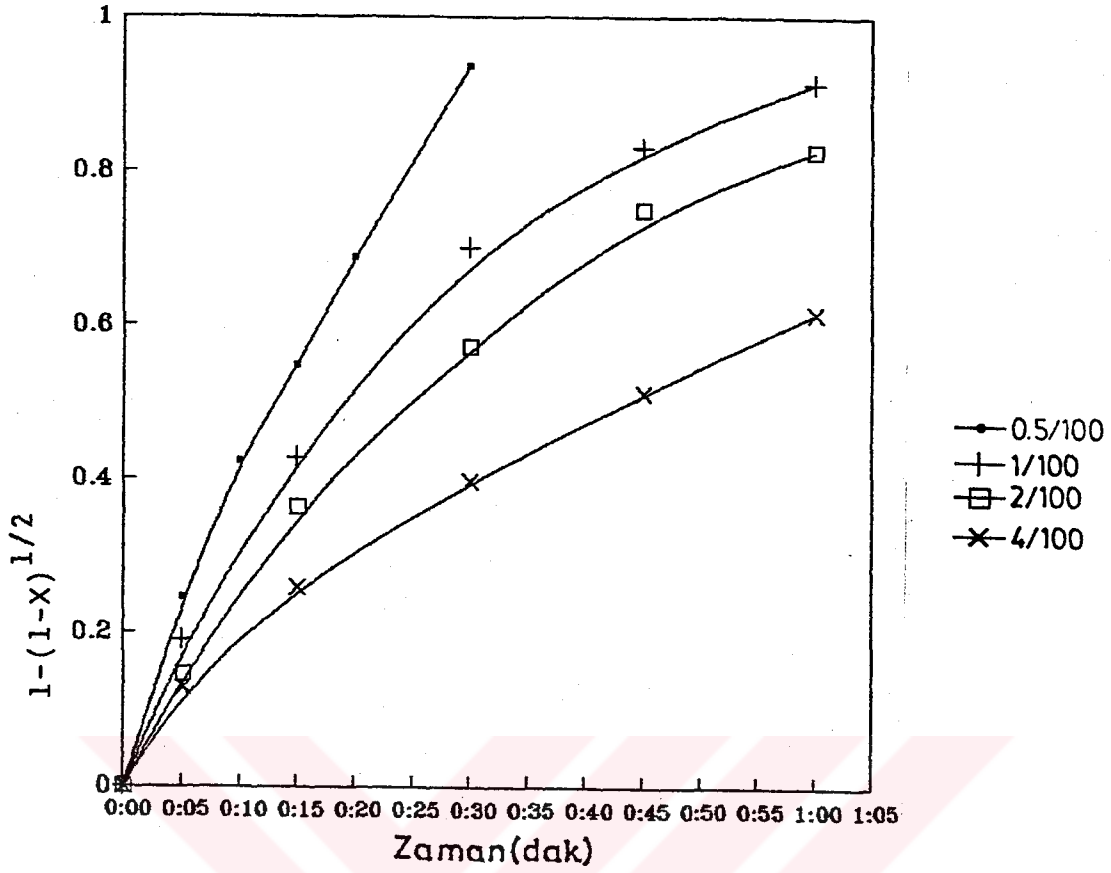
Şekil B.7. Çeşitli Tane Boyutları İçin $1 - (1-X)^{1/3}$ ün Zamanla Değişimi



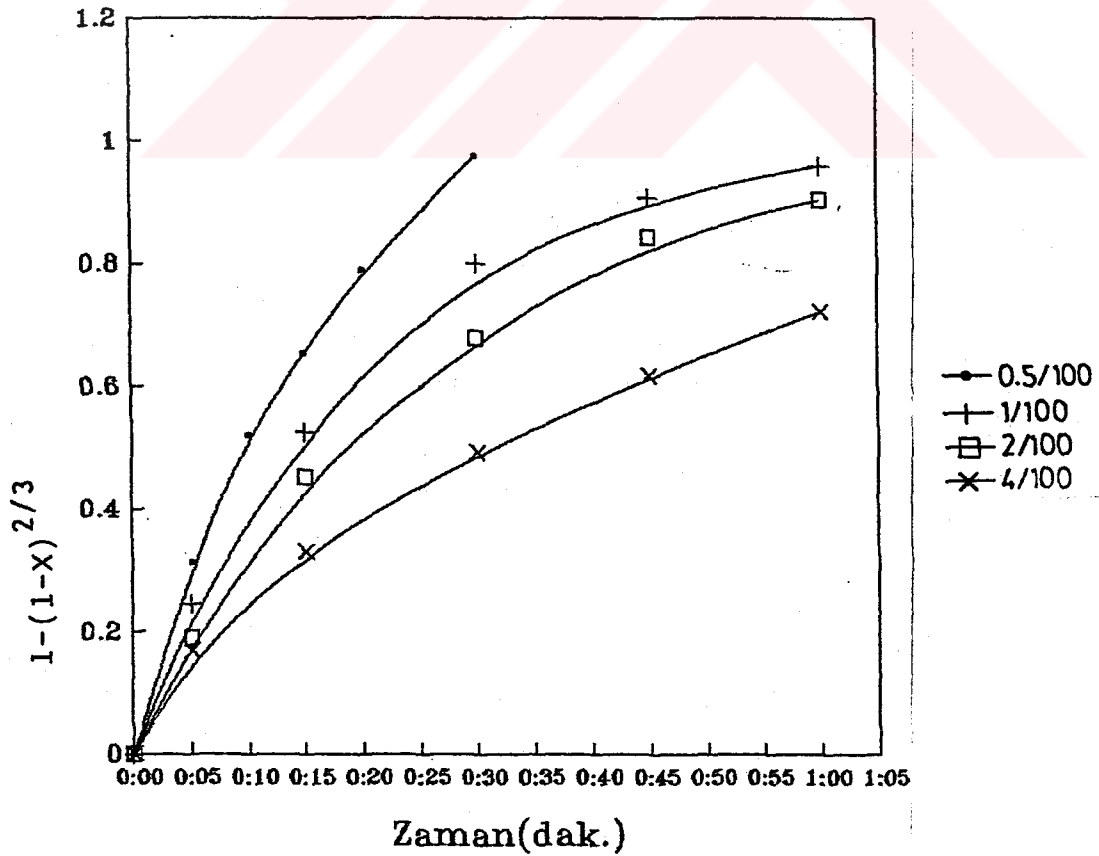
Şekil B.8. Çeşitli Tane Boyutları İçin $1 - 3(1-X)^{2/3} + 2(1-X)$ in Zamanla Değişimi

Tablo B.3. Çeşitli Katı/Sıvı Oranları İçin Denenen Reaksiyon Modelleri ve Hesaplanan r Değerleri

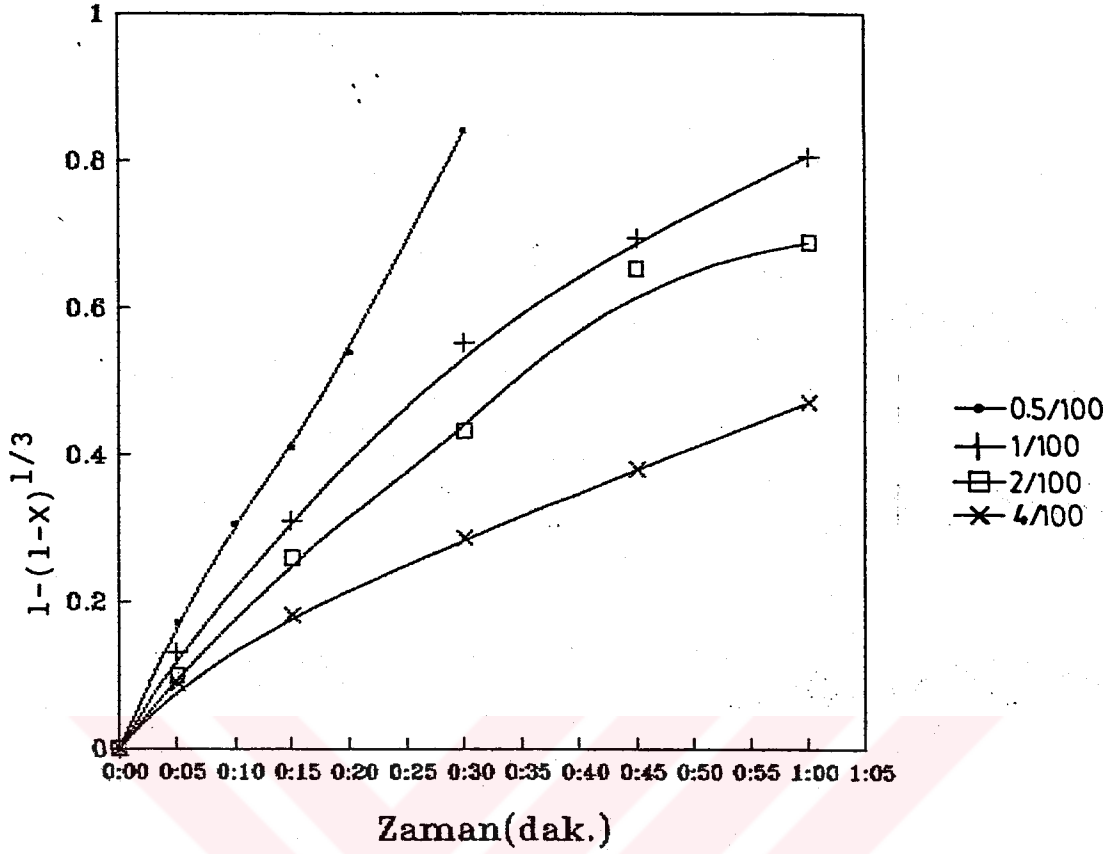
| K/S oranı | t dak. | X | $1-(1-X)^{1/2}$ | r | $1-(1-X)^{2/3}$ | r | $1-(1-X)^{1/3}$ | r | $1-3(1-X)^{1/2}+2(1-x)$ | r |
|--------------|-----------|--------|-----------------|-------|-----------------|-------|-----------------|-------|-------------------------|-------|
| 0,5/ 100 | 5 | 0,4306 | 0,2454 | 0,998 | 0,313 | 0,987 | 0,1712 | 0,998 | 0,078 | 0,998 |
| | 10 | 0,666 | 0,4226 | | 0,519 | | 0,3062 | | 0,2238 | |
| | 15 | 0,7952 | 0,5475 | | 0,653 | | 0,4106 | | 0,3673 | |
| | 20 | 0,9023 | 0,6874 | | 0,7879 | | 0,539 | | 0,559 | |
| | 30 | 0,9959 | 0,936 | | 0,9744 | | 0,84 | | 0,9314 | |
| 1/ 100 | 5 | 0,3442 | 0,1902 | 0,965 | 0,2452 | 0,941 | 0,1312 | 0,984 | 0,047 | 0,984 |
| | 15 | 0,6722 | 0,4275 | | 0,5246 | | 0,3105 | | 0,2294 | |
| | 30 | 0,9103 | 0,7005 | | 0,7996 | | 0,5523 | | 0,5782 | |
| | 45 | 0,9714 | 0,831 | | 0,9065 | | 0,6942 | | 0,777 | |
| | 60 | 0,9926 | 0,9139 | | 0,9587 | | 0,805 | | 0,901 | |
| 2/ 100 | 5 | 0,2692 | 0,1451 | 0,978 | 0,1887 | 0,963 | 0,099 | 0,989 | 0,028 | 0,994 |
| | 15 | 0,5928 | 0,3627 | | 0,4506 | | 0,2588 | | 0,1663 | |
| | 30 | 0,8162 | 0,571 | | 0,6767 | | 0,4315 | | 0,3978 | |
| | 45 | 0,935 | 0,749 | | 0,842 | | 0,603 | | 0,651 | |
| | 60 | 0,9697 | 0,826 | | 0,903 | | 0,6882 | | 0,769 | |
| 4/ 100 | 5 | 0,2406 | 0,1286 | 0,993 | 0,1676 | 0,988 | 0,088 | 0,997 | 0,022 | 0,998 |
| | 15 | 0,4506 | 0,2588 | | 0,3288 | | 0,18 | | 0,086 | |
| | 30 | 0,6364 | 0,397 | | 0,4906 | | 0,2863 | | 0,1989 | |
| | 45 | 0,7615 | 0,512 | | 0,6154 | | 0,3798 | | 0,3232 | |
| | 60 | 0,852 | 0,615 | | 0,7202 | | 0,471 | | 0,4566 | |



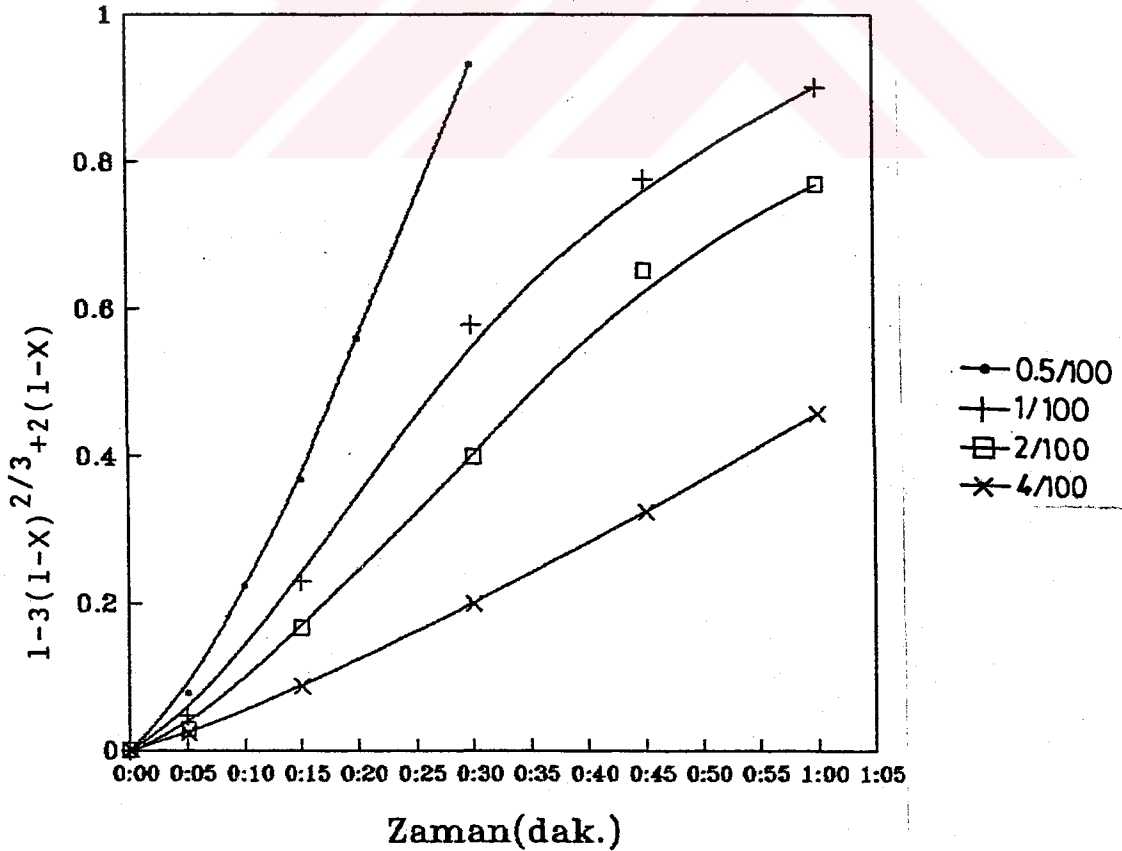
Şekil B.9. Çeşitli Katı/Sıvı Oranları İçin $1 - (1-X)^{1/2}$ nin Zamanla Değişimi



Şekil B.10. Çeşitli Katı/Sıvı Oranları İçin $1 - (1-X)^{2/3}$ ün Zamanla Değişimi



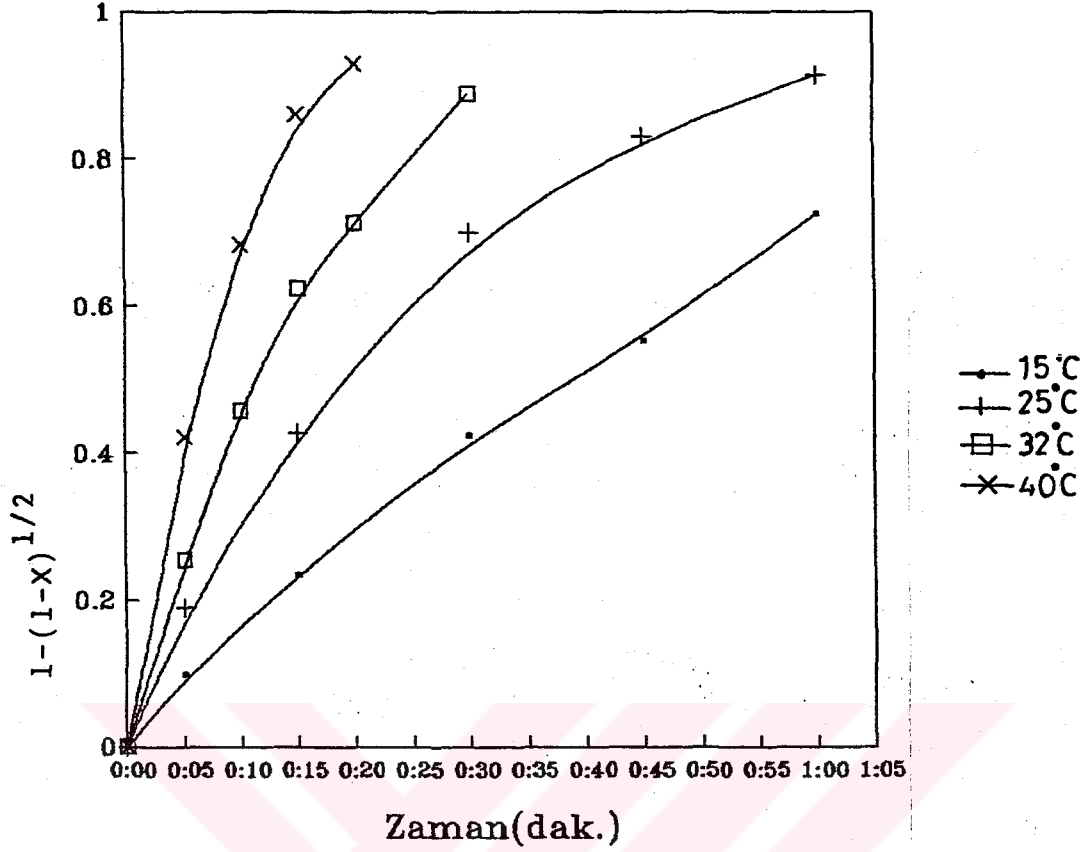
Şekil B.11. Çeşitli Katı/Sıvı Oranları İçin $1 - (1-X)^{1/3}$ ün Zamanla Değişimi



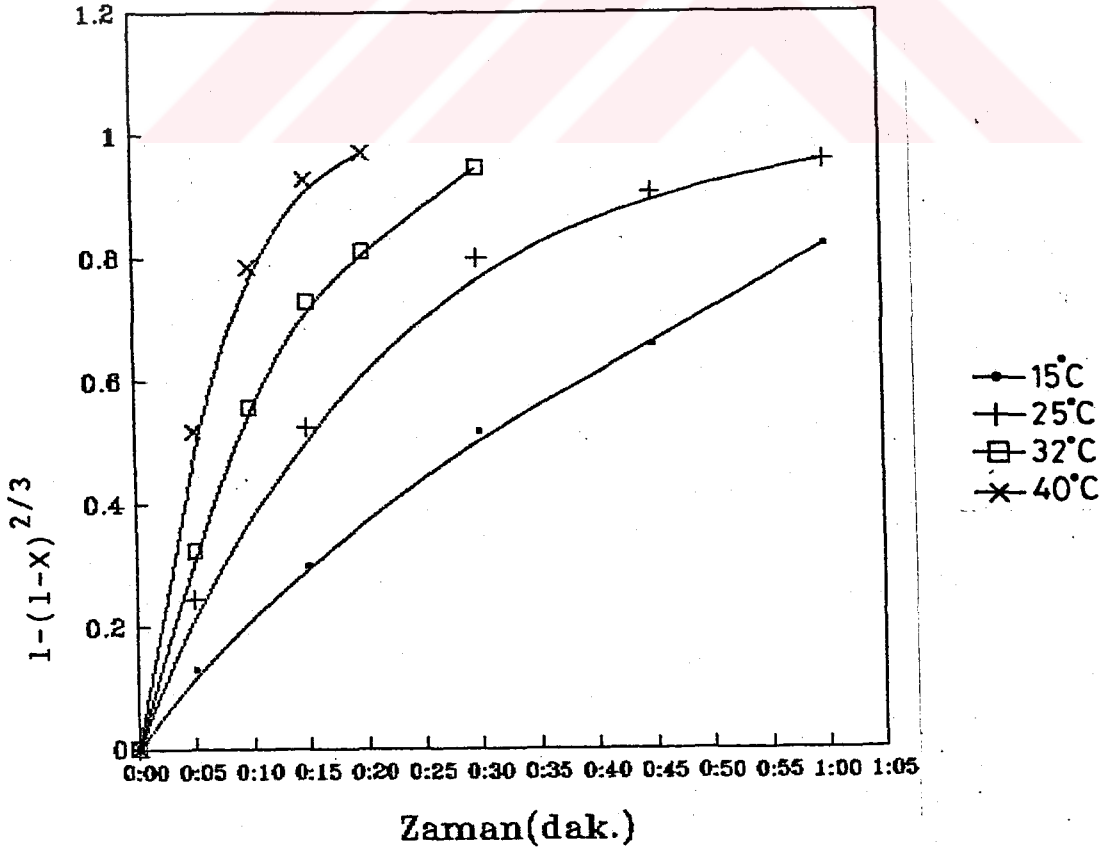
Şekil B.12. Çeşitli Katı/Sıvı Oranları İçin $1 - 3(1-X)^{2/3} + 2(1-X)$ in Zamanla Değişimi

Tablo B.4. Çeşitli Reaksiyon Sıcaklıkları İçin Denenen Reaksiyon Modelleri ve Hesaplanan r Değerleri

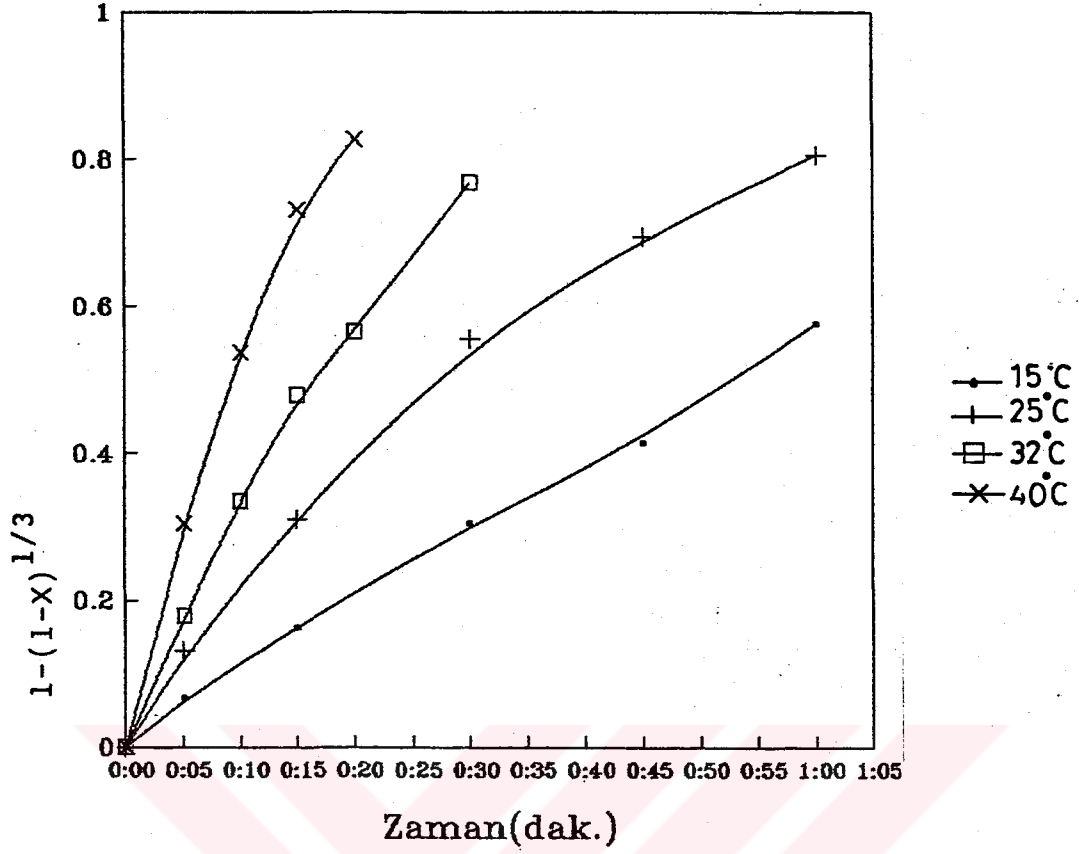
| T °C | t dak. | X | $1-(1-X)^{1/2}$ | r | $1-(1-X)^{2/3}$ | r | $1-(1-X)^{1/3}$ | r | $1-3(1-X)^{1/2}+2(1-x)$ | r |
|---------|-----------|--------|-----------------|-------|-----------------|-------|-----------------|-------|-------------------------|-------|
| 15 | 5 | 0,1877 | 0,0987 | | 0,1294 | | 0,0669 | | 0,0128 | |
| | 15 | 0,4129 | 0,2338 | | 0,2989 | | 0,1627 | | 0,071 | |
| | 30 | 0,6647 | 0,421 | 0,997 | 0,5174 | 0,994 | 0,305 | 0,998 | 0,2227 | 0,989 |
| | 45 | 0,7997 | 0,5525 | | 0,6577 | | 0,415 | | 0,3736 | |
| | 60 | 0,9242 | 0,7247 | | 0,821 | | 0,5768 | | 0,614 | |
| 25 | 5 | 0,3442 | 0,1902 | | 0,2452 | | 0,1312 | | 0,047 | |
| | 15 | 0,6722 | 0,4275 | | 0,5246 | | 0,3105 | | 0,2294 | |
| | 30 | 0,9103 | 0,7005 | 0,965 | 0,7996 | 0,941 | 0,5523 | 0,984 | 0,5782 | 0,984 |
| | 45 | 0,9714 | 0,831 | | 0,9065 | | 0,6942 | | 0,777 | |
| | 60 | 0,9926 | 0,9139 | | 0,9587 | | 0,805 | | 0,901 | |
| 32 | 5 | 0,4432 | 0,2538 | | 0,323 | | 0,1773 | | 0,083 | |
| | 10 | 0,7046 | 0,4565 | | 0,5565 | | 0,334 | | 0,26 | |
| | 15 | 0,8582 | 0,6234 | 0,977 | 0,728 | 0,954 | 0,4785 | 0,992 | 0,4678 | 0,995 |
| | 20 | 0,9173 | 0,7124 | | 0,81 | | 0,564 | | 0,596 | |
| | 30 | 0,9875 | 0,888 | | 0,946 | | 0,768 | | 0,8634 | |
| 40 | 5 | 0,6639 | 0,4208 | | 0,5166 | | 0,304 | | 0,222 | |
| | 10 | 0,8997 | 0,683 | | 0,784 | | 0,5354 | | 0,553 | |
| | 15 | 0,9805 | 0,86 | 0,968 | 0,9276 | 0,948 | 0,731 | 0,985 | 0,8216 | 0,976 |
| | 20 | 0,9948 | 0,9279 | | 0,97 | | 0,8267 | | 0,92 | |



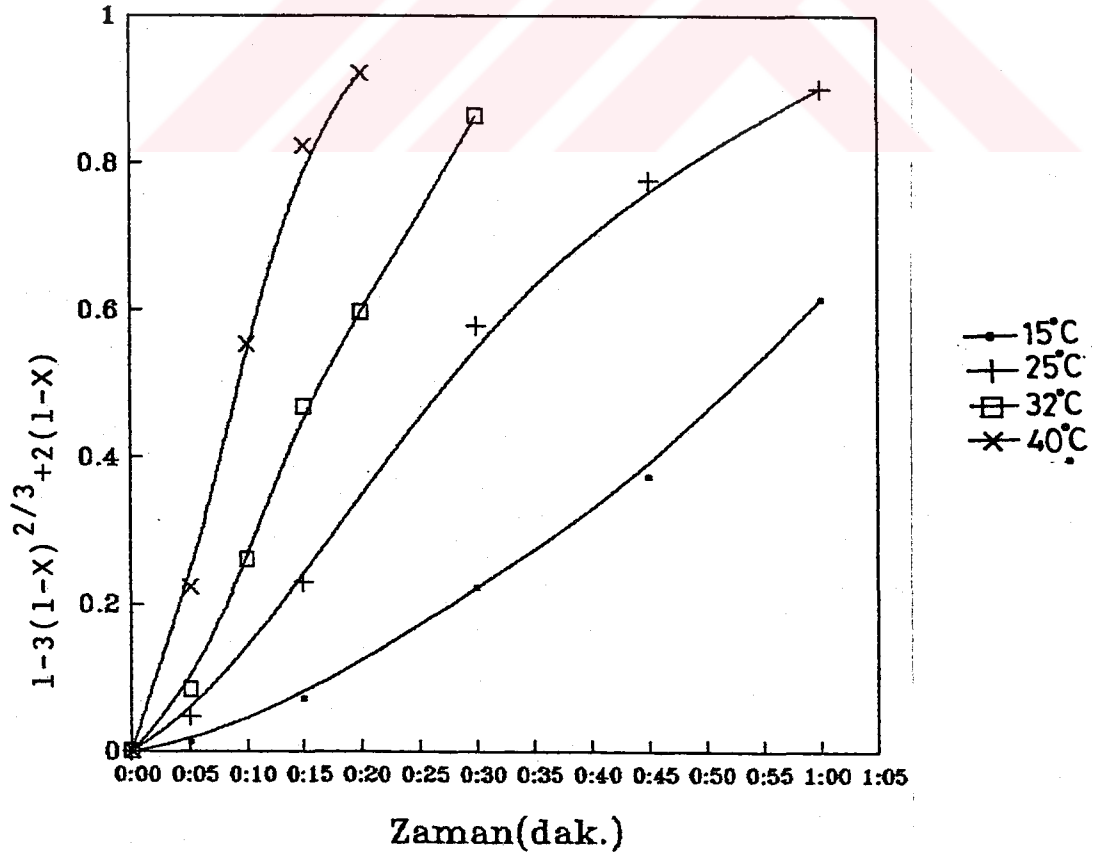
Şekil B.13. Çeşitli Reaksiyon Sıcaklıkları İçin $1 - (1-X)^{1/2}$ nin Zamanla Değişimi



Şekil B.14. Çeşitli Reaksiyon Sıcaklıkları İçin $1 - (1-X)^{2/3}$ ün Zamanla Değişimi



Şekil B.15. Çeşitli Reaksiyon Sıcaklıkları İçin $1-(1-X)^{1/3}$ ün Zamanla Değişimi



Şekil B.16. Çeşitli Reaksiyon Sıcaklıkları İçin $1-3(1-X)^{2/3}+2(1-X)$ in Zamanla Değişimi

KAYNAKLAR

1. Nemodruk, A.A. and Karalova, Z.K., 1965, Analitical Chemistry of Boron, trans. by kondor, R., Israel program for scientific Translations, Jerusalem, 1, 2, 33.
2. Karayazıcı, F.I., Nal, N., ve Celayir, F., 1980, Kimya Sektör Araştırması: Bor ve Bor Bileşikleri, Türkiye Sınai Kalkınma Bankası Yayını, 19,
3. Kemp, P.H., 1956, The Chemistry of Borates, Part 1. Borax Consolidated Limited, London, S.W.I., 1.
4. Göncü, N., 1982, Dünya'da ve Türkiye'de Metal ve Mineral Kaynaklarının Potansiyeli, Ticareti, Beklenen Gelişmeleri (Bor Mineralleri), M.T.A. Enst. yayınları, No: 187, Ankara.
5. Taneri, A., 1985, Organik ve Anorganik Bor Bileşikleri, Etibank Bülteni, 20-28.
6. Imamutdinova, V.M., 1963, Mechanism of Solution of Native Borates in HCl Solutions, Zh. Prikl. Khim., 37(5), 1095-9. Chem. Abs. 59,459g.
7. Zdanovskii, A.B. and Imamutdinova, V.M., 1964, Kinetics of dissolving Borates in HNO₃ Solutions, Zh. Prikl Khim., 36(8), 1675-80. Chem. abs., 60,7697h.
8. 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.
9. 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.

10. Zdanovskii, A.B., Biktagirova, L.G., 1968, Mechanisms of the Decomposition of Calcium Borates in Phosphoric Acid Solutions, Zh. Prikl. Khim. Chem. Abs.40(12), 2659-63.
11. Imamutdinova, V.M. 1968, Rates of Dissolving Natural Borates in Phosphoric Acid Solutions, Zh. Prikl. Khim., 40(11), 1967, 2596-8. Chem. Abs., 68,5392g V.
12. Imamutdinova, V.M., and Birkchura, A.Kh., 1968, Kinetics of Dissolving Borates in Nitric Acid Solutions, Zh. Prikl. Khim., 40(7), 1967, 1616-18. Chem. Abs., 68,43583 p.
13. Sadykova, G.S., Karmshov, V.V., 1981, Study and Optimization of Borate Decomposition by Nitric Acid, Insektofungitsidom, 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., 1970, Rates of Borate Dissolution in Acetic Acid Solutions, Zh. Prikl. Khim., 43 (2), 425-8. Chem. Abs., 58, 136981g
16. Mardenenko, V.K., Karazhgnov, N.A., 1974, Mechanism of Decomposition of Borates in Formik Acid Solutions, Tr. Inst. Khim. Nefti Prir. Solci, 5,36-40, Chem. Abs., 80(10) 52723 j.
17. Nauruzova, 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. Solei, 5, 41-53. Chem. Abs., 80(10),52724 k.
18. 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, 355-6, Chem. Abs., 93(10), 99138 f.

22. Imamutdinova, V.M., Kol'tsov, S.I., 1978, Role of Films of the Reaction Products in the Acid Dissolution of Borates, Zh. Prikl. Khim., 51(2), 260-3, J. Appl. Chem. U.S.S.R., 51(2), 249-51.
23. Zdanovskii, A.B., 1982, Kinetics of Borate Dissolution in Acids, Issled. Sint. Boratev, Chem. Abs., 97 (18), 151479 s.
24. Imamutdinova, V.G., Chebotarev, A.E. and Gerasimova, P.S., 1976, Kinetics of Dissolution of Boric Acid from the Surface of a Rotating Disk in Acid Solutions, Zh. Prikl. Khim., 49(3), 645-6. J. Appl. Chem U.S.S.R., 49(3), 668-9.
25. Imamutdinova, V.G., 1979, Some Characteristics of Borate Dissolution in Electrolyte Solutions, Boratey Boratnye Sist., 137-4. Chem. Abs., 90(16), 128298 d.
26. Zdanovskii, A.B., Strezhneva, I.I. and Tkachev, K.K., 1974, Kinetics of the Decomposition of Some Borates by Soda Solutions at 90° C, Zh. Prikl. Khim., 46(107), 2303-5. Chem. Abs., 80(8), 41271 J.
27. Mardenenko, V.K., Karazhanov, N.A. and Kalachea, V.G., 1974, Kinetics of Borates in Dissolutions in Sodium Oxide Solutions, Zh. Prikl. Khim., 47(2), Chem. Abs., 81(8), 42081 e.
28. Strezhneva, I.I., Tkachev, K.V., 1978, Kinetics of the Reaction of Some Borates With Soda in a Solution, Tr. Ural'sk. N.-I. Khim. In-ta, 40, 52-9. Chem. Abs., 88(12), 79782 e.
29. Strezhneva, I.I., Thacher, 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, 17-21. Chem. Abs., 97(4), 29179 d.
30. Spiriyagina, A.I., 1955, Determination of the Solubility of Borates in Water, Inst. Galurgii, 27, 77-83. Chem. Abs., 49, 6692 d.

31. 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, 11973 b.
32. Solvay et Cie, 1973, Carbondioxide and Ammonia Attack on Calcium Borate Minerals, *Belg. Pat.*, *Chem. Abs.*, 797,137.
33. Lynn, L., 1974, Borax, *Ger. offen.* 2, 337,506, *Chem. Abs.*, 81(2), 5128 e.
34. Dragila, V., 1978, Boric Acid, Borax and Magnesium Sufate from Boron Minerals, *Rom. Pat.* 60, 097. *Chem. Abs.*, 89(4), 79782 e.
35. Dragila, V., 1983, Boric Acid and Magnesium Sulfate from Boron Minerals with a Rich Magnesium Content, *Rom. Pat.*, 62,616. *Chem. Abs.*, 98(24), 200744 f.
36. Sallay, S., 1980, Boron Compounds from Borate Ores, *U.S. Pat.*, 4,196,177. *Chem. Abs.*, 93(6), 49645 y.
37. Dinu, G., Mohai, S., Adam, I., 1981, Boric Acid from Borax, *Rom. Pat.*, 67,962. *Chem. Abs.*, 94(24), 194376 m.
38. Su, Y.F., Yu, D.Y., Chen, S.D., 1981, Process Development of Boron Recovery from Ascharite, *Int. Solvent Extr. Conf.*, (Proc). *Chem. Abs.*, 94(16), 124015 u.
39. Novak, M., Jecminek, A., Petr. D., Zitova, J., 1982, Borax Preparation by Alkaline Decompositron of Ulexite, *Czesh. Cs* 199,180. *Chem. Abs.*, 97(26), 219038 e.
40. Pai, B.C., Ramachandron, B.E., Velpari, V., Balasubramanian, N., 1984., Preparation of Boron Trichloride *Indian J. Technol.*, 22(6), 233-5. *Chem. Abs.*, 101(20), 173912 f.
41. Wiseman, J., 1950, Process for Manufacture of Boric Acid. *U.S. pat.* 5. 531,182.

42. Türkiye Borat Yatakları, 1965, M.T.A. Enst. Yayınları, No.125, Ankara.
43. Alpar, S.R., 1948, Dehydrung von Pandermit, Rev. Fac. Sci. Ins. 8, 1-29. Chem. Abs., 42,4320 a.
44. Constable, I.H. and Tuğtepe, M., 1950, On the Velocity of Dissolution of Natural Pandermit and its Solubility in Boric Acid Solution, Rev. Fac. Sci. İst. 15, 82-90.
45. Constable, I.H. and Tuğtepe, M., 1952, The Water-Solubility of the Precipitated Borates of Calcium, Strontium and Barium, Rev. Fac. Sci. İst. 17 A, 191-5.
46. Arer, P., 1956, On Natural Pandermit, Rev. Fac. Sci. İst. 21,131-55.
47. Murdock, T.G., Batı Anadolu Bor Yatakları, M.T.A. Enst. Yayınları, No. 15855, Ankara.
48. Meixner, H., 1953, New Turkish Borate Deposits, Hochschule Leoben, 98,86-92. Chem.Abs., 47,10413 f.
49. Meixner, H., 1954, Some Borate Minerals (Colemanite and Tertschite a new Mineral) from Turkey, Fortschr. Mineral, 31, 39-42. Chem.Abs., 48, 1900 g.
50. Meixner, H., 1955, Mineralogical Observations of Colemanite, Inyoite, Meyerhofferite, Tertschite and Ulexite from new Turkish Borate Deposits, Petrog. 3, 445-55. Chem.Abs., 49,787 g.
51. Demircioğlu, A., 1973, Boron Minerals of Turkey, Bulletin of Mineral Research and Exploration Institute of Turkey, 80,104-17.
52. Alpar, S.R. and Gülensoy, H., 1962, Über Einige Bor Mineralien, Rev.Fac.Sci. İst. 26,3-4, 153-65. Chem. Abs., 57,6902 c.
53. Alpar, S.R., Samgök, Ü., 1964, Boron Minerals Ulexite and Inyoite, Their

Solid-Phase Reactions with Sodium Carbonate and Sodium Bicarbonate,
Rev.Fac.Sci. İst. 29,1-2, 72-8.

54. Gülensoy, H., Teberdar, T., 1972, Studies on Tunellite (Strontium Borate) Mineral, Bulletin of Mineral Research and Exploration İnstitute of Turkey, 79, 30-49.
55. Gülensoy, H., Teberdar, T., 1972, Solid Phase Reaction with Tunellite Mineral, Bulletin of Mineral Research and Exploration İnstitute of Turkey, 79, 50-62.
56. Demircioğlu, A., Gülensoy, H., 1977, An Investigation on Turkish Ulexite Minerals, Chim. Acta. Turc. 5(1), 67-8.
57. Gedikbay, T., 1979, Çeşitli Bor Minerallerinin Kalevi Çözeltilerdeki Çözünürlüklerinin İncelenmesi ve Aynı Minerallerden Sodyum Karbonat ve Sodyum Bikarbonatla Çeşitli Temperatürlerde Katı Fazda Boraks Oluşmasının İncelenmesi. Karadeniz Gazetecilik ve Matbaacılık A.Ş., Trabzon.
58. Çakaloz, T., Tan, E., Arıkut, D., 1969, Kolemanit Cevherinden Arsenik Ayrılması, TÜBİTAK Proje No. MAG-158, Ankara.
59. Kayadeniz, İ., Gülensoy, H., Yusufoglu, İ., 1981, Removal of Arsenic From Colemanite Ores by Vacuum Calcination Processes, Chim. Acta. Turc., 9, 267-76.
60. Tolun, R., Göksu, M., Okay, G., 1974, Bor Minerallerinden Hidroklorik Asit Kullanarak Borik Asit Üretimi, TÜBİTAK Proje No.323. Ank.
61. Tolun, R., Emir, B., 1979, Tinkal Konsantresinden Borik Asit ve Sodyum Sülfat Üretimi, TÜBİTAK Proje No. 0718017801, Ank.
62. Tolun, R., Emir, B.E., Kalafatoglu, İ.E., Kocakuşak, S., Yalaz, N., 1984, Sodium Hydroxide and Boric Acid Production by Electrolysis of Sodium Borate Solutions, U.S. Pat.4, 444. Chem.Abs., 101(8), 62656 f.

63. Demircioğlu, A., Gülensoy, H., 1977, The Yield Studies in the Production of Borax from the Turkish Ulexite Ores, *Chim. Acta. Turc.* 5(1), 83-91.
64. Shariat, P., 1973, Production of Boric Acid from Calcined Colemanite with Carbondioxide and Ammonia, M.E.T.U. Y.Lisans Tezi, Ank.
65. Gülensoy, H., Savcı, H., 1976, Solubilities of Some Calcium Minerals and Prepared Calcium Compound in EDTA Solutions, *Bulletin of The Mineral Research and Exploration Institute of Turkey*, No. 86, 77-94.
66. Kocakerim, M.M., 1975., Bazı Bor Minerallerinin Karbondioksitli Sulardaki Çözünürlükleri ve Teşekkülleri Hakkında Araştırmalar, Atatürk Üniv. Temel Bil. ve Yab. Dil. Yüksekokulu. Doktora Tezi, Erzurum.
67. Gülensoy, H., Kocakerim, M.M., 1977, Solubility of Ulexite Mineral in CO₂-Containing Water, *Bulletin of Mineral Research and Exploration Institute of Turkey*, 89,36-47.
68. Gülensoy, H., Kocakerim, M.M., Solubility of Colemanite Mineral in CO₂ Containing Water and Geological Formation of this Mineral, *Bulletin of Mineral Research and Exploration Institute of Turkey*, 90, 1-19.
69. Kocakerim, M.M., Alkan, M., Çolak, S., 1984, Uleksiti'n Karbondioksitli Sulardaki Çözünürlüğü ve Çözünme Kinetiđinin İncelenmesi, Atatürk Üniv.'de yapılan Kimya Sempozyumu-85,de Tebliđ 23-25, Erzurum.
70. Alkan, M., Kocakerim, M.M. and Çolak, S., 1985, Dissolution Kinetics of Colemanite in Water Saturated by CO₂, *J.Chem. Tech. Biotechnol.*, 35 A. 382-6.
71. Kocakerim, M.M. and Alkan, M., 1988, Dissolution Kinetics of Colemanite in SO₂ Saturated Water, *Hydrometallurgy*, 19,385-92.

72. Davies, T.W., Çolak, S. and Hooper, R.M.,1990, The Extraction of Boric Acid from Colemanite, The Eighteenth Australasian Chemical Engineering Conference, p. 1164-71, Auckland, New Zealand.
73. Weast, R.C., 1986, CRC Handbook of Chemistry and Physics, CRC press, Inc., U.S.A. (66 rd ed.), P,B-79.
74. Demircioğlu, A., 1972, Bor Titrasyonlarına Kısa Bir bakış, Kimya ve Sanayii, XX, 89.
75. Gülensoy, H., 1977, Kompleksometrinin Esasları ve Kompleksometrik Titrasyonlar, İst. Üniv. Yay. No.2352,144-6, İstanbul.
76. Çataltaş, İ., 1973, Kimya Mühendisliğine Giriş, İnkılap ve Aka Kitabevi, Cilt.2. S.860 İstanbul.
77. Bronikowski, T., 1984, Model Selection for Aqueous Slurry Coal Desulphurization, Fuel, 63(1), 116-20.
78. Kocakerim, M.M., Çolak, S., Davies, T.W. and Alkan, M., Dissolution Kinetics of Ulexite in CO₂ - Saturated Water. (Canad. Met. Trans. da yayına kabul edilmiş makale)
79. Lewis, W.K.and Whitman, W.G., 1924, Eng. Chem., 16,1 215.