

T.C.
YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

**TİNKALİN YÜKSEK SICAKLIKLARDA FOSFORİK ASİT
ÇÖZELTİLERİNDE ÇÖZÜNME KİNETİĞİNİN İNCELENMESİ VE
OPTİMUM ŞARTLARIN BELİRLENMESİ**

DOKTORA TEZİ

HAZIRLAYAN: HALİL DURAK
DANIŞMAN: YRD. DOÇ. DR. YAŞAR GENEL

VAN-2012

T.C.
YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

**TİNKALİN YÜKSEK SICAKLIKLARDA FOSFORİK ASİT
ÇÖZELTİLERİNDE ÇÖZÜNME KİNETİĞİNİN İNCELENMESİ VE
OPTİMUM ŞARTLARIN BELİRLENMESİ**

DOKTORA TEZİ

HAZIRLAYAN: HALİL DURAK

VAN-2012

Bu çalışma Yüzüncü Yıl Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Başkanlığı tarafından
2010-FBE-D124 nolu proje olarak desteklenmiştir

KABUL VE ONAY SAYFASI

Kimya Anabilim Dalı'nda Yrd. Doç. Dr. Yaşar GENEL danışmanlığında, Halil DURAK tarafından sunulan “**Tinkalin Yüksek Sıcaklıklarda Fosforik Asit Çözeltilerinde Çözünme Kinetiği ve Optimum Şartların Belirlenmesi**” isimli bu çalışma Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği'nin ilgili hükümleri gereğince 07/06/2012 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile başarılı bulunmuş ve Doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan: Prof. Dr. Sabri ÇOLAK imza:

Üye: Prof. Dr. Mehmet TUNÇ imza:

Üye: Doç. Dr. Turan ÇALBAN imza:

Üye: Doç. Dr. Soner KUŞLU imza:

Üye: Yrd. Doç. Dr. Yaşar GENEL imza:

Üye: Yrd. Doç. Dr. Hasan GENÇ imza:

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 04 / 07 / 2012 tarih ve 2012/18-II sayılı kararı ile onaylanmıştır.

imza
Enstitü müd.

ÖZET

TINKALIN YÜKSEK SICAKLIKLARDA FOSFORİK ASİT ÇÖZELTİLERİNDE ÇÖZÜNME KİNETİĞİNİN İNCELENMESİ VE OPTİMUM ŞARTLARIN BELİRLENMESİ

DURAK, Halil

Doktora Tezi, Kimya Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Yaşar GENEL

Mayıs 2012, 151 sayfa

Günümüzde birçok alanda kullanılan bor ürünleri bor cevherlerinin çeşitli işlemlere tabi tutulması sonucu elde edilmektedirler. Önemli kullanım alanına sahip bor ürünlerinden bir tanesi de borik asittir. Borik asit bor cevherlerinin asitler ile çözündürülmesi sonucu elde edilmektedir. Borik asit birçok yöntemle elde edilebilmektedir. Her üretim yönteminin bazı avantajları ve dezavantajları bulunmaktadır. Borik asit üretiminde maliyetin düşürülmesi ve çevreye verilen zararın en az düzeye indirilmesi ekonomik açıdan önemlidir.

Yapılan bu çalışmada yüksek sıcaklıklarda tinkalin fosforik asit çözeltileri ile etkileşmesi sonucu H_3BO_3 ve yan ürün olarak da Na_2HPO_4 elde edilmesi hedeflenmiştir. Yapılan çalışma iki aşamadan oluşmaktadır. Çalışmanın birinci aşamasında sıcaklık, tane boyutu, karıştırma hızı, asit konsantrasyonu, katı/sıvı oranı parametrelerinin tinkalin çözünme hızı üzerine etkileri ve tinkalin fosforik asit çözeltilerindeki çözünme kinetiği incelenmiştir. Tinkalin çözünürlüğünün sıcaklık, karıştırma hızı artışı ile arttığı tane boyutu ve katı/sıvı oranı artışı ile azaldığı tespit edilmiştir. Asit konsantrasyonu artışında ise 2M'lık konsantrasyona kadar artan asit konsantrasyonunun çözünürlüğü arttırdığı 2M'lık konsantrasyondan sonraki artışlarda ise çözünürlüğün artan asit konsantrasyonu ile azaldığı bulunmuştur. Çözünmenin birinci dereceden yalancı homojen modele uyduğu tespit edilmiştir. Aktivasyon enerjisi ise 46.21kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Yüksek sıcaklıklarda tinkalin fosforik asit çözeltilerinde çözünmesine ait asit konsantrasyonu, sıcaklık, katı/sıvı oranı, karıştırma hızı ve tane boyutu parametrelerine bağlı olarak elde edilen hız ifadesi aşağıdaki şekilde bulunmuştur.

$$-\ln(1-X)=(1988)(R_p^{-0.78})(CA^{0.22})(K/S^{-0.39})(KH^{0.99})(e^{5558.4/T})(t)$$

Çalışmanın ikinci aşamasında çözünme kinetiğine ait verilerden faydalanılarak uygun parametre değerleri seçilmiş ve 2^4 faktöriyel tasarım metodu kullanılarak borik asit eldesi için optimizasyon çalışması yapılmıştır. Optimizasyon işleminde etkin parametreler olarak asit konsantrasyonu (X_1), sıcaklık (X_2), tane boyutu (X_3) ve katı/sıvı oranı (X_4) belirlenmiştir. Optimizasyon denemelerinde en yüksek çözünme oranı asit konsantrasyonu ve sıcaklık değerleri için üst sınır değeri, tane boyutu ve katı/sıvı oranı için alt sınır değerlerinin seçilmesiyle elde edilmiştir. Optimizasyon sonucu elde edilen komple ve etkin model aşağıda gösterilmiştir.

$$Y_{B2O3(k)} : 29.04 + 0.70X_1 + 2.57X_2 - 1.76X_3 - 1.49X_4 - 1.61X_1X_2 - 2.03X_1X_3 + 1.65X_1X_4 + 0.05X_2X_3 + 4.97X_2X_4 + 4.75X_3X_4$$

$$Y_{B2O3(e)} = 29.04 + 0.70X_1 + 2.57X_2 - 1.76X_3 - 1.49X_4$$

Anahtar kelimeler: Tinkal, Çözünme kinetiği, Optimizasyon, Faktöriyel Tasarım

ABSTRACT

THE INVESTIGATION AND DETERMINATION OF OPTIMUM CONDITIONS FOR THE SOLVATION KINETICS OF TINCAL IN PHOSPHORIC ACID SOLUTIONS AT HIGH TEMPERATURES

DURAK, Halil

Ph.D. Thesis, Department of Chemistry
Supervisor: Asst. Prof. Dr. Yaşar GENEL
Mayıs 2012, 151 pages

Today the boron products which are used in the various fields are produced by the exposure of boron minerals to different protocols. One of the boron products named as boric acid has important use fields. Boric acid is produced by the solvation of boron minerals in acids. Boric acid can be produced in different ways which have their own advantages and disadvantages. The reduction of production cost of boric acid is important for the reduction of environment harms to lowest degree and economically.

In this study it has been aimed to production of H_3BO_3 and side product Na_2HPO_4 by the treatment of tincal sith phosphoric acid. This study is comprised of two parts.

In the first part the solvation kinetics of tincal in phosphoric acid solutions has been investigated depending on the temperature, particle size, sitring speed, acid concentration and solid/liquid parameters. The tincal solubility has been found to increase by the temperature, stirring speed and decrease by the particle size and solid/liquid ratio. In the case of acid concentration the solubility has been found to increase up to 2 M but decrease beyond this concentration. The solubility has been assigned to first order pseudo model. The activation energy has been found to be 46.21 kj/mol. The solubility of tincal in phosphoric acid solution at high temperature has been defined by the following expression depending on temperature, acid concentration solid/liquid ratio, stirring speed and particle size.

$$-\ln(1-X)=(1988)(Rp^{-0.78})(CA^{0.22})(K/S^{-0.39})(KH^{0.99})(e^{5558.4/T})(t)$$

In the second part of this study the suitable parameters has been selected by using the solvation kinetics experiments and 2^4 factorial design method to optimization. In the optimization process the efective parameters have been selected as acid concentration (X_1), temperature (X_2), particle size (X_3), solid/ liquid ratio (X_4). In the optimization experiments for the highest solubility ratio acid concentration and temperature values have been selected as high limit value and particle size, solid liquid ratio have been selected as low limit value. Upon optimization the obtained complete and effective model has been shown in below;

$$Y_{B2O3(k)} : 29.04 + 0.70X_1 + 2.57X_2 - 1.76X_3 - 1.49X_4 - 1.61X_1X_2 - 2.03X_1X_3 + 1.65X_1X_4 + 0.05X_2X_3 + 4.97X_2X_4 + 4.75X_3X_4$$

$$Y_{B2O3(e)} = 29.04 + 0.70X_1 + 2.57X_2 - 1.76X_3 - 1.49X_4$$

Key words: Tincal, solvation kinetics, optimization, factorial design

ÖN SÖZ

Türkiye dünya bor rezervlerinin yaklaşık %72'sine sahip olup bu konuyla dünyada ilk sırada yer almaktadır. Buna karşın bor ürünlerinin kullanım alanları ve üretim durumları incelendiğinde ülkemiz yeterli düzeyde gelişme gösterememiştir.

Geniş kullanım alanına sahip önemli bor bileşiklerinden bir tanesi olan borik asit birçok yöntemle üretilebilir. Önemli olan maliyetin olabildiğince düşürülmesi ve çevresel etkilerin en az düzeye indirilebilmesidir. Yapılan bu çalışmada düşük maliyet, daha az zaman kullanımı amaçlanarak, tincalin fosforik asit çözeltilerindeki çözünme kinetiği incelenmiş ve borik asit elde edilmeye çalışılmıştır.

Doktora çalışmalarım boyunca yakın ilgi ve desteğini esirgemeyen değerli tez hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Yaşar GENEL'e ve karşılaştığım bütün problemlerin çözümünde yardımlarını gördüğüm Sayın Prof. Dr. Sabri ÇOLAK'a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvar çalışmalarında desteklerini gördüğüm Sayın Yrd. Doç. Dr. Hasan GENÇ'e ve Sayın Yrd. Doç. Dr. Atilla TEMUR'a teşekkür ederim.

Çalışmalarım ile yakından ilgilenen Sayın Prof. Dr. Mehmet TUNÇ'a, çalışmamın istatistik bölümünde yakın ilgisini gördüğüm Sayın Doç. Dr. Turan ÇALBAN'a, ve yardımlarından dolayı Doç. Dr. Soner KUŞLU'ya teşekkürlerimi sunarım. Bilimsel araştırma projeleri başkanlığının tüm personeline teşekkür ederim.

Çalışmalarım boyunca beni destekleyen ve yardımcı olan eşim Emre DEMİRER DURAK'a teşekkür ederim.

Halil DURAK

Mayıs 2012

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	i
ABSTRACT	iii
ÖN SÖZ	v
İÇİNDEKİLER	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ	xi
EKLER DİZİNİ	xiii
ŞİMGELER VE/VEYA KISALTMALAR DİZİNİ	xv
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK BİLDİRİŞLERİ	27
2.1. Bor minerallerinin farklı çözeltilerdeki çözünürlüğü ile ilgili çalışmalar	27
2.2. Reaksiyon Kinetiği	33
2.3. Katalitik olmayan akışkan-katı reaksiyonları	37
2.3.1. İlerleyen dönüşüm modeli	38
2.3.2. Reaksiyona girmemiş çekirdek modeli	38
2.3.2.1. Sabit boyutlu küresel tanecikler için reaksiyona girmemiş çekirdek modeli	39
2.3.2.2. Büzülen tanecik modeli	40
2.4. Reaksiyon kontrollü liçing eşitlikleri	41
2.5. Difüzyon kontrollü liçing eşitlikleri	46
2.6. Liçing Kinetiğini Etkileyen Faktörler	50
2.6.1. Tane Boyutu	50
2.6.2. Sıcaklık	50
2.6.3. Karıştırma Hızı	51
2.6.4. Reaktan Konsantrasyonu	52
2.7. İstatistiksel Deney Tasarımı	53
2.7.1. İstatistiksel yöntemlerin önemi ve kullanım amaçları	53
2.7.2. Deney tasarımı	54
2.7.3. Deneysel tasarımın ana hatları	57
2.8. Faktöriyel Deney Tasarımı	61
2.9. Fraksiyonel Faktöriyel(kesirli faktöriyel) Deney Tasarımı	63
2.10. Regrasyon Denklemine Oluşturulması	63
2.11. İkinci Mertebe Terimleri İçin Deney Tasarımı	66
2.12. Anova Tablosunun Oluşturulması	69
2.13. Deneysel Tasarımlarla İlgili Yapılan Çalışmalar	71
3. MATERYAL VE YÖNTEM	76
3.1. Materyallerin Temini ve Hazırlanması	76
3.2. Fosforik Asidin Genel Özellikleri	78
3.3. Çözünme İşlemlerinin Yapıldığı Düzenek	79
3.4. Çözünme İşlemlerinde Kullanılan Parametreler	80
3.5. Çözünme İşlemlerinin Yapılışı	81
3.6. Reaksiyon Süresi Sonunda Elde Edilen Çözeltilerin Analizi	81
3.6.1. B ₂ O ₃ Tayini	82

4. BULGULAR	84
4.1. Sıcaklığın Çözünme Hızı Üzerine Etkisi	84
4.2. Asit Konsantrasyonunun Çözünme Hızı Üzerine Etkisi	85
4.3. Tane Boyutunun Çözünme Hızı Üzerine Etkisi	89
4.4. Katı/Sıvı Oranının Çözünme Hızı Üzerine Etkisi	90
4.5. Karıştırma Hızının Çözünme Hızı Üzerine Etkisi	91
4.6. Kinetik Modelleme	93
4.6.1. Tinkalin Dönüşüm Kinetiği	94
4.6.2. Parametrelerin Reaksiyon Hızına Etkileri	95
4.6.3. Tane Boyutuna Bağlılık	95
4.6.4. Asit Konsantrasyonuna Bağlılık	98
4.6.5. Katı/Sıvı Oranına Bağlılık	102
4.6.6. Karıştırma Hızına Bağlılık	106
4.6.7. Reaksiyon Sıcaklığına Bağlılık	109
4.7. Tinkalin Fosforik Asit Çözeltilerinde Çözünmesi İşleminde Birinci Mertebe Model Tasarımı	114
5. TARTIŞMA ve SONUÇ	121
5.1. Parametrelerin Değerlendirilmesi	121
5.1.1. Sıcaklık etkisi	122
5.1.2. Asit konsantrasyonu etkisi	122
5.1.3. Tane boyutu etkisi	123
5.1.4. Katı/Sıvı oranı etkisi	123
5.1.5. Karıştırma hızı etkisi	123
5.2. Kinetik Modelleme	124
5.3. Optimizasyon	131
KAYNAKLAR	135
EKLER	141
ÖZ GEÇMİŞ	151

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 1.1. Tinkal minerali	12
Şekil 1.2. Bor ürünlerinin endüstrideki kullanım alanları	25
Şekil 1.3. Bor minerallerinin genel kullanım alanları	26
Şekil 2.1. Liçing prosesinin örnek şeması	35
Şekil 2.2. Liç işlemi uygulanan maddenin yüzeyindeki reaktan konsantrasyonunun değişim grafiği	36
Şekil 2.3. Reaksiyon kontrollü liçing grafiği	41
Şekil 2.4. Büzülen tanecik modeline göre liçing şeması	44
Şekil 2.5. Difüzyon kontrollü liçing grafiği	46
Şekil 2.6. Büzülen tanecik modeline göre liçing şeması	47
Şekil 2.7. Difüzyon kontrollü liçingde karıştırma hızının liçing hızına etkisi	51
Şekil 3.1. Çalışmalarda kullanılan tinkalin XRD grafiği	77
Şekil 3.2. Çalışmalarda kullanılan tinkal mineralinin SEM fotoğrafı	77
Şekil 3.3. Fosforik asit	78
Şekil 3.4. Deneysel çalışmaların yürütüldüğü deney düzeneği	80
Şekil 4.1. Tinkalin fosforik asit çözeltilerinde çözünme hızı üzerine sıcaklığın etkisi	85
Şekil 4.2. Tinkalin fosforik asit çözeltilerinde çözünme hızı üzerine asit konsantrasyonunun etkisi (0.25M-2M).	86
Şekil 4.3. Tinkalin fosforik asit çözeltilerinde çözünme hızı üzerine asit konsantrasyonunun etkisi (2M-7M).	87
Şekil 4.4. 5M asit konsantrasyonu denemelerinden arta kalan katının XRD grafiği	88
Şekil 4.5. 5M asit konsantrasyonu denemesi sonucunda arta kalan katının SEM fotoğrafı	88
Şekil 4.6. Denemelerde kullanılan tinkal mineralinin SEM fotoğrafı	89
Şekil 4.7. Tinkalin fosforik asit çözeltilerinde çözünme hızı üzerine tane boyutunun etkisi	90
Şekil 4.8. Tinkalin fosforik asit çözeltilerinde çözünme hızı üzerine katı/sıvı oranının etkisi.	91
Şekil 4.9. Tinkalin fosforik asit çözeltilerinde çözünme hızı üzerine karıştırma hızının etkisi	92
Şekil 4.10. Tane boyutlarından elde edilen $-\ln(1-X)$ değerlerinin zamanla değişim grafiği	96
Şekil 4.11. $\ln k$ 'nin $\ln R_p$ 'ye karşı grafiği	98
Şekil 4.12. Denemelerde kullanılan asit konsantrasyonu için $-\ln(1-X)$ 'in t ye karşı grafiği	101
Şekil 4.13. $\ln[CA]_0$ ' in $\ln k_1$ 'e karşı grafiği (0.25M-2M)	102
Şekil 4.14. Denemelerde kullanılan katı/sıvı oranlarına ait $-\ln(1-X)$ değerlerinin zamanla değişim grafiği	103
Şekil 4.15. $\ln k_2$ 'nin $\ln (K/S)$ 'ye karşı grafiği	105
Şekil 4.16. Karıştırma hızlarından elde edilen $-\ln(1-X)$ değerlerinin zamana karşı grafiği	107

Şekil 4.17. $\ln k_3$ 'ün $\ln(K.H)$ 'na karşı grafiği	109
Şekil 4.18. Reaksiyon sıcaklıklarında elde edilmiş $-\ln(1-X)$ değerlerinin t 'ye karşı grafiği	111
Şekil 4.19. $1/T$ 'nin $\ln k_4$ 'e karşı değişim grafiği	113
Şekil 5.1. Denemeler sonucunda elde edilen H_3BO_3 'in XRD grafiği	121
Şekil 5.2. Denemeler sonucunda elde edilen H_3BO_3 'in SEM fotoğrafı	122
Şekil 5.3. Tane boyutu parametrelerine göre deneysel ve teorik sonuçların uyum grafiği	125
Şekil 5.4. Asit konsantrasyonu parametrelerine göre deneysel ve teorik sonuçların uyum grafiği	126
Şekil 5.5. Katı/Sıvı oranı parametrelerine göre deneysel ve teorik sonuçların uyum grafiği	127
Şekil 5.6. Karıştırma hızı parametrelerine göre deneysel ve teorik sonuçların uyum grafiği	128
Şekil 5.7. Sıcaklık parametrelerine göre deneysel ve teorik sonuçların uyum grafiği	129
Şekil 5.8. Bütün verilerin kullanıldığı deneysel ve teorik sonuçların uyum grafiği	130
Şekil 5.9. Tinkalin fosforik asit çözeltilerinde çözünme işlemine ait deney sonuçları ile türetilen etkin model sonuçlarının uyum eğrisi	131
Şekil 5.10. Tinkalin fosforik asit çözeltilerinde çözünme işlemine ait deneysel sonuçlar ile normalize kalıntı değerleri arasındaki dağılım	132
Şekil 5.11. Deneysel sonuçlar ile komple model sonuçlarının uyum eğrisi	133
Şekil 5.12. Tinkalin yüksek sıcaklıklarda fosforik asit çözeltilerinde çözünmesi işlemine ait deneysel, etkin ve komple modelden elde edilen sonuçların karşılaştırılması	133

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa
Çizelge 1.1. Bor elementinin atomik yapısı	2
Çizelge 1.2. Bor elementinin kimyasal özellikleri	2
Çizelge 1.3. Bor elementinin fiziksel özellikleri	3
Çizelge 1.4. Kristal suyu içeren boratlar	7
Çizelge 1.5. Bileşik boratlar	7
Çizelge 1.6. Sassolit	8
Çizelge 1.7. Susuz boratlar	8
Çizelge 1.8. Borofluoritler	8
Çizelge 1.9. Borosilikat mineralleri	8
Çizelge 1.10. Turmalin grubu mineraller	8
Çizelge 1.11. Dünya bor rezervleri	9
Çizelge 1.12. Ticari öneme sahip bor mineralleri	10
Çizelge 1.13. Tinkal(boraks) mineralinin özellikleri	13
Çizelge 1.14. Borik asit, boraks, kernit, sodyum pentaborat ve sodyum meta boratın çözünürlüğünün sıcaklıkla değişimi	14
Çizelge 1.15. Özellikli bor ürünleri	17
Çizelge 1.16. Özellikli bor bileşikleri ve üretim yöntemleri	18
Çizelge 2.1. Faktöriyel tasarım metodunda uygulanan anova tablosu	70
Çizelge 3.1. Çalışmada kullanılan tinkal numunesinin kimyasal analizi	76
Çizelge 3.2. Çözünme işlemlerinde kullanılan parametreler ve değerleri	81
Çizelge 4.1. Tinkalin fosforik asit çözeltilerinde çözünme hızı üzerine sıcaklığın etkisi	84
Çizelge 4.2. Tinkalin fosforik asit çözeltilerinde çözünme hızı üzerine asit konsantrasyonunun etkisi	86
Çizelge 4.3. Tinkal mineraline ait fraksiyonların ortalama tane boyutları	89
Çizelge 4.4. Tinkalin fosforik asit çözeltilerinde çözünme hızı üzerine tane boyutunun etkisi	90
Çizelge 4.5. Tinkalin fosforik asit çözeltilerinde çözünme hızı üzerine katı/sıvı oranının etkisi	91
Çizelge 4.6. Tinkalin fosforik asit çözeltilerinde çözünme hızı üzerine karıştırma hızının etkisi	92
Çizelge 4.7. Akışkan-Katı reaksiyonları için integre hız denklemleri	93
Çizelge 4.8. Homojen reaksiyon modelleri	94
Çizelge 4.9. Denemelerde kullanılan tane boyutları için hesaplanan $-\ln(1-X)$ ve hız sabiti değerleri	97
Çizelge 4.10. Denemelerde kullanılan tane boyutları için hesaplanan k , R_p , $\ln k$, $\ln R_p$ ve a değeri	97
Çizelge 4.11. Denemelerde kullanılan asit konsantrasyonları için $-\ln(1-X)$ ve hesaplanmış hız sabiti değerleri	100
Çizelge 4.12. 0.25, 0.5, 1, 2M asit konsantrasyonları için $[CA]_0$, $\ln[CA]_0$, k ve $\ln k_1$ değerleri	101
Çizelge 4.13. Denemelerde kullanılan katı/sıvı oranları için hesaplanan $-\ln(1-X)$ ve hız sabiti değerleri	104

Çizelge 4.14. Değişik katı/sıvı oranları için k , k_2 , $\ln k_2$ ve $\ln(K/S)$ değerleri	105
Çizelge 4.15. Karıştırma hızları için $-\ln(1-X)$ ve hesaplanmış hız sabiti değerleri	108
Çizelge 4.16. Karıştırma hızlarına ait k , k_3 , $\ln k_3$ ve $\ln(K.H)$ değerleri	109
Çizelge 4.17. Reaksiyon sıcaklıkları için $-\ln(1-X)$ ve hesaplanmış hız sabiti değerleri	112
Çizelge 4.18. Reaksiyon sıcaklıkları için k , k_4 , $\ln k_4$, T ve $1/T$ değerleri	113
Çizelge 4.19. Tinkalin fosforik asit çözeltilerinde çözünmesinin optimizasyonunda kullanılan değişkenler ve değerleri	114
Çizelge 4.20. Tinkalin fosforik asit çözeltilerinde çözünmesinin optimizasyonuna ait deney tasarım	115
Çizelge 4.21. Tinkalin fosforik asit çözeltilerinde optimizasyonuna ait 2^4 faktöriyel deney tasarımı ve sonuçları	116
Çizelge 4.22. Tinkalin fosforik asit çözeltilerinde çözünmesinin optimizasyonuna ait 1. mertebe model parametre değerleri	117
Çizelge 4.23. Tinkalin fosforik asit çözeltilerinde çözünmesinin optimizasyonuna ait anova tabosu	117
Çizelge 4.24. Tinkalin fosforik asit çözeltilerinde çözünmesinin optimizasyonuna ait iç etkileşimli model için varyans analizi	118
Çizelge 4.25. Tinkalin fosforik asit çözeltilerinde çözünmesine ait iç etkileşimli 1.mertebe model bütün parametre değerleri	118
Çizelge 4.26. Tinkalin fosforik asit çözeltilerinde çözünmesinin optimizasyonuna ait deneysel ve modelden elde edilen sonuçlar ile kalıntı değerleri	120

EKLER DİZİNİ

	Sayfa
Ek 1. Heterojen ve Homojen Reaksiyon Modelleri Regresyon Katsayıları Karşılaştırılması	141
Ek 2. F tablosu	145

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

SİMGELER DİZİNİ

Å	Angstrom
Δx	Difüzyon tabakasının kalınlığı (cm)
C_i	Yüzeyde reaktan konsantrasyonu (mol/cm^3)
C	Konsantrasyon (mol/cm^3)
R	Katı parçacığın yarıçapı
T	Zaman
P	Yoğunluk
Ppm	Milyonda bir parçacık
K	Hız sabiti
A	Ön üstel sabit
D	Difüzyon katsayısı (birim yüzey / birim zaman)
J	Birim zamanda yüzeyden difüzleneren madde miktarı
R	Çözünen katı parçacığın yarı çapı
η	Ortamın viskozitesi
N_a	Avogadro katsayısı
N_{Re}	Reynold sayısı
N_{Sc}	Schmith sayısı
N	Toplam deney sayısı
M	Dinamik viskozite
$X (X_A, X_B)$	Dönüşüm kesri
SS	Standart sapma
SS_E	Saf hata
$\text{LOF}_{\text{eğim}}$	Uyum eksikliği (Lack off fitting)
N	Değişken parametre sayısı
m_o	Merkez noktalı deney sayısı
y_o	Merkez noktadaki deneylerin ortalaması
T	Tam dönüşüm için gerekli süre
ρ_B	Katı parçacığın ortalama yoğunluğu
B	1 mol A ile reaksiyona giren katının mol sayısı
D_e	Difüzyon katsayısı
E_a	Aktivasyon enerjisi
T	Sıcaklık
Anova	Varyans analizi (Analysis of variance)
$X_x X_y$	x ve y parametreleri arasındaki iç etkileşim değeri
Y	Genel regresyon denklemi
F	Faktöriyel deney tasarımı
b_i	Model parametre değeri
e_i	Deney ile model arasındaki kalıntı değeri
V	Reaktör içerisindeki çözelti hacmi

KISALTMALAR DİZİNİ

DPT	Devlet Planlama Teşkilatı
TÜBİTAK	Türkiye Bilimsel ve Teknik Araştırma Kurumu
BA	Borik asit
T.B	Tanecik boyutu (meş)
K.H	Karıştırma hızı
K/S	Katı sıvı oranı
XRD	X-Ray Diffraction
SEM	Scanning electron microscope
Rpm	Revolutions per minute

1. GİRİŞ

İnsanlık tarihinde çok eski zamanlardan beri bilinen bor geçmişte altın işletmeciliğinde, temizlikte ve mumyalama işlemlerinde kullanılırken günümüzde ise bor mineralleri ve türevleri tarımdan enerjiye, savunma sanayinden uzay teknolojisine kadar birçok alanda kullanılan önemli bir madde haline gelmiştir. Bor minerallerinin doğrudan tüketiminden ziyade bu mineraller kullanılarak sentezlenen özellikli bor bileşikleri hem ekonomik açıdan hem de kullanım alanı açısından büyük önem arz etmektedir. Bor ürünlerini doğrudan cevher olarak ihraç etmek yerine katma değeri yüksek rafine bor ürünlerinin üretilmesi ve ihraç edilmesi gerekmektedir. Türkiye dünyada bulunan en büyük bor rezervlerine sahiptir. Bu durumu ile ülkemiz bor ile ilgili araştırma ve geliştirme faaliyetlerinde yeterli teknik donanım ve bilgi birikimine sahip olmalıdır. Gelişen dünyamızda, bor cevherlerinin işlenmesiyle elde edilen bor uç ürünleri birçok alanda kullanılmaktadır. Yenilikleri ayak uydurmak ve elimizde mevcut bor kaynaklarından gereken ölçüde yararlanabilmek için bor ile ilgili araştırmalara daha çok önem verilmelidir.

1.1. Bor un Özellikleri

Bor, yeryüzünde toprak, kayalar ve suda yaygın olarak bulunan bir elementtir. Toprağın bor içeriği genelde ortalama 10-20 ppm olmakla birlikte ABD'nin batı bölgeleri ve Akdeniz'den Kazakistan'a kadar uzanan yörede yüksek konsantrasyonlarda bulunur. Deniz suyunda 0.5-9.6 ppm, tatlı sularda ise 0.01 - 1.5 ppm aralığındadır. Yüksek konsantrasyonda ve ekonomik boyutlardaki bor yatakları, borun oksijen ile bağlanmış bileşikleri olarak daha çok Türkiye ve ABD'nin kurak, volkanik ve hidrotermal aktivitesinin yüksek olduğu bölgelerde bulunmaktadır (Woods, 1994).

Bor, periyodik tabloda B simgesi ile gösterilen, atom numarası 5, atom ağırlığı 10,81 olan metalle ametal arası yarı iletken özelliğe sahip bir elementtir. Periyodik cetvelin 3A grubunun ilk ve en hafif üyesidir. Temel hal elektron konfigürasyonu $1s^2 2s^2 2p^1$ 'dir. Bor elementi 8B , ^{10}B , ^{11}B , ^{12}B , ^{13}B izotoplarından oluşmaktadır. En kararlı

izotopları ^{10}B ve ^{11}B 'dir. Bu izotopların tabiatta bulunma oranları sırasıyla % 19.1-20.3 ve % 79.7-80.9'dir. Bor elementinin atomik yapısı (Çizelge 1.1) ile ilgili bilgiler aşağıda verilmiştir (Anonim b, 2012).

Çizelge 1.1. Bor elementinin atomik yapısı (Anonim a, 2012)

Özellik	Değer
Atomik Çapı	1.17Å
Atomik Hacmi	4.6cm ³ /mol
Kristal yapısı	Rhombohedral
Elektron Konfigürasyonu	1s ² 2s ² p ¹
İyonik Çapı	0.23Å
Elektron Sayısı (yüksüz)	5
Nötron Sayısı	6
Proton sayısı	5
Valans Elektronları	2s ² 2p ¹

Çeşitli metal veya ametal elementlerle yaptığı bileşiklerin gösterdiği farklı özellikler, bor bileşiklerinin endüstrinin birçok dalında kullanılmasına olanak sağlamaktadır. Bor, bileşiklerinde metal dışı özellik gösterir ancak, farklı olarak saf bor, karbon gibi elektrik iletkenidir. Kristalize bor görünüm ve optik özellikleri açısından elmasa benzer ve neredeyse elmas kadar serttir. Bor elementinin kimyasal özellikleri (Çizelge 1.2) aşağıda görülmektedir (Anonim b, 2012).

Çizelge 1.2. Bor elementinin kimyasal özellikleri (Anonim a, 2012)

Özellik	Değer
Elektrokimyasal Eşdeğer	0.1344g/amp-hr
Elektronegativite (Pauling)	2.04
Füzyon Isısı	50.2kJ/mol
İyonizasyon potansiyeli	Birinci: 8.298 İkinci: 25.154 Üçüncü: 37.93
Valans elektron potansiyeli (-eV)	190

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

kristalleştirildiğinde beta rombohedral şekle dönüşür. Bor elementinin fiziksel özellikleri (Çizelge 1.3) aşağıda görülmektedir (Anonim b, 2012).

Çizelge 1.3. Bor elementinin fiziksel özellikleri (Anonim a, 2012)

Özellik	Değer
Atomik Kütle	10.811
Kaynama Noktası	4002°C
Termal Genleşme Katsayısı	0.0000083cm/cm/°C (0°C)
Kondüktivite	Elektriksel: 1.0E -12 106/cm Termal: 0.274 W/cmK
Yoğunluk	2.34g/cc (300°K)
Görünüş	Sarı-Kahverengi, ametal kristal
Elastik Modülü	Bulk: 320/GPa
Atomizasyon Entalpisi	573.2 kJ/mol (25°C)
Füzyon Entalpisi	22.18 kJ/mol
Buharlaşma Entalpisi	480 kJ/mol
Sertlik	Mohs: 9.3 Vickers: 49000 MN m-2
Buharlaşma Isısı	489.7kJ/mol
Ergime Noktası	2300°C
Molar Hacmi	4.68 cm ³ /mol
Fiziksel Durumu	Katı (20°C, 1atm)
Spesifik Isısı	1.02J/gK
Buhar Basıncı	0.348Pa (2300°C)

Bor tabiiatta hiçbir zaman serbest halde bulunmaz. Doğada yaklaşık 230 çeşit bor minerali olduğu bilinmektedir. Yaygın olarak bulunan bor minerallerinden bir tanesi bir tür aluminoborosilikat minerali olan ve yapısında yaklaşık %10'a kadar bor içerebilen turmalin mineralidir. Ancak, sanayide alkali ve toprak alkali bor mineralleri olan tinkal, kernit, kolemanit ve üleksit kullanılmaktadır. Ticari bor maden yatakları sınırlı olup en çok Türkiye ve ABD'de bulunmaktadır(Anonim b, 2012).

Bor elementinin kimyasal özellikleri morfolojisine ve tane büyüklüğüne bağlıdır. Mikron ebadındaki amorf bor kolaylıkla ve bazen şiddetli olarak reaksiyona girerken kristalin bor kolay reaksiyon vermemektedir. Bor yüksek sıcaklıkta su ile reaksiyona girerek borik asit ve diğer bazı ürünleri oluşturur. Mineral asitleri ile reaksiyonu, konsantrasyona ve sıcaklığa bağlı olarak yavaş veya patlayıcı şekilde olabilir ve ana ürün olarak borik asit oluşur.

1.2. Borun Tarihçesi

Bir bor bileşiği olan borik asit 1700'lü yıllarda, element şeklindeki bor ise 1800'lü yılların başında elde edilmesine rağmen bor'un kullanımı çok daha eski tarihlere dayanmaktadır.

Bor tarihte ilk olarak 4000 yıl önce Babilliler tarafından Uzak Doğu'dan boraks şeklinde getirilerek altın işletmeciliğinde kullanılmıştır. Mısırlıların da bor'u, mumyalamada, tıpta ve metalurji uygulamalarında kullandıkları bilinmektedir. İlk boraks kaynağı Tibet göllerinden elde edilmiştir. Boraks; koyunlara bağlanan torbalarla Himalayalar'dan Hindistan'a getirilmiştir. Eski Yunanlılar ve Romalılar boratları temizlik maddesi olarak kullanmıştır. Bor ilaç olarak ilk kez Arap doktorlar tarafından M.S. 875 yılında kullanılmıştır (DPT, 2001).

Modern bor endüstrisi ise, 13. yy' da Marco Polo tarafından Bor'un Tibet' ten Avrupa'ya getirilmesiyle başlamıştır. 1771 yılında, İtalya'nın Tuscani bölgesindeki sıcak su kaynaklarında Sassolit bulunduğu anlaşılmıştır. 1830 yılında İtalya'da ilk borik asit üretimi yapılmıştır. 1852 yılında ise, Şili' de endüstriyel anlamda ilk boraks madenciliğine başlanmıştır. Daha sonra, Nevada, California, Caliko Mountain ve Kramer bölgelerindeki yatakların bulunarak işletilmeye başlanmasıyla ABD dünya bor gereksinimini karşılayan birinci ülke konumuna gelmiştir(Anonim a, 2012).

Dünyanın en büyük bor rezervlerine sahip Türkiye'de ise ilk bor işletmesinin kurulmasının hikâyesi biraz daha farklıdır. 1850'li yılların başında, Bebek'te mermer işleri ile uğraşan Polonya'lı mülteci Henri Groppler eski ortağı Fransız mühendis Camille Desmazes'e alçı taşından yapıldığını sandığı heykeller hediye eder. Heykellerde yüksek oranda boraks olduğunu anlayan Fransız Camille Desmazes, ortağı ile birlikte Türkiye'de boraks aramaya başlar ve Balıkesir ili Susurluk ilçesi yakınlarındaki Sultançayırı mevkiinde boraks bulurlar. Buldukları "Pandermit" adı verilen bir bor minerali türüdür. Esasen bu saha 13. ve 14. yüzyıllarda Romalılar tarafından işletilmiş bir sahadır. Bu pandermitin işletilmesi için 1861 yılında çıkartılan Maadin Nizannamesi uyarınca 1865 yılında 20 senelik işletme imtiyazı alarak işletmeye başlarlar (Anonim, 2012).

1950 yılında Sultançayırındaki cevherlerin işletme hakkı Desmond Aber Smith'den alınarak bu yıllarda bor konusunda dünya tekeli durumundaki Borax Consolidated

Ltd'ye devredilmiştir. Borax Consolidated 1951 yılında 11.000 ton'a yakın ihracat yapsa da 1954 yılında bor cevherinin tükendiğini ileri sürerek, Sultançayıırı ocağını kapatır. Ancak, düşük tenörlü cevherin satışını 1961 yılına kadar sürdürerek Türkiye'deki faaliyetlerine devam etmiştir (Anonim a, 2012).

14 Haziran 1935 tarihinde kurulan Etibank'da bor madenleri ile ilgilenmektedir. MTA'nın Kütahya/Emet yöresinde "tersiyer linyit arama" adı altında yürüttüğü çalışmalarda kolemanit yatağı bulunmuştur. İlk jeolojik tespitlerden sonra alınan ruhsat 15 Mayıs 1958 de Etibank'a devrolunmuştur. Etibank ruhsatı aldıktan sonra 1958 ve 1959 yıllarında aramalarını sürdürürken bir yandan da üretime geçer (Anonim a, 2012).

Borax Consolidated Ltd. 1955 yılında yabancı sermayeyi teşvik kanunlarından yararlanarak Boraks Madencilik Anonim Şirketini kurar. Bu tarihten sonra Türkiye'de bu yeni şirket vasıtasıyla madencilik faaliyetlerini yürütür. Bu şirketin hisselerinin %94'ü Borax Consolidated, % 2 si Türk hissedarlara, % 4' ü İngiliz hissedarlara aittir. Bu arada başka bir kararname ile iki yabancı şirkete daha arama ve işletme izni verilmiştir. Bunlardan biri American Potash And Chemical Co. , diğeri ise Ugin Kuhlman'dır (Anonim a, 2012).

Eskişehir Kırka'da bor tuzu aramaları maden arama ruhsatı sahibi yerli madenciler adına 1950 li yılların sonlarına doğru MTA uzmanlarınca başlatılmıştır. Bu aramalar devam ederken 1961 Ağustos ayında Borax Consolidated Ltd. Maden Dairesinden kendi adına bir arama ruhsatı alarak bu arama işlerini hissesinin büyük bir kısmı kendisine ait Türk Boraks Madencilik A.Ş.'ne devir ederek aramaları başlatır. Şirketin Maden Dairesine ruhsat için müracaatları eksiklikler nedeniyle neticelenmez. Aynı şekilde aldıkları 6 ruhsattan 5'i iptal edilir. Bu boraks yataklarının ruhsatı 1968 yılından itibaren Etibank'a geçmiştir. Etibank tarafından bu yatakları işlemek için gerekli çalışmalara 1969 yılında başlanarak 1970 yılında tesisler kurulmaya başlanmıştır (Anonim a, 2012).

Balıkesir'in Bigadiç ilçesi yakınlarında da 1950 yılından beri bor tuzu (Kolemanit,Üleksit) üretip ihraç eden Türk girişimcileride (Bortaş, Ali Şayakcı, Rasih-İhsan, Yakal Madencilik) bulunmaktaydı. 1976 yılında burada faaliyet gösteren Fransız KEMAD Ltd. (Kimya Endüstri Madenleri Ltd. Şti.) nin saha sınır anlaşmazlığı nedeniyle Bakanlar Kurulu Kararıyla 13/02/1976 da Tülü açık işletmesinin bulunduğu sahanın Etibank'a verilmesi ile Etibank bölgede madencilik faaliyetlerine başlamış ve

08/04/1976 tarihinde Emet Müessesesine bağılı “Etibank Bigadiç Madenleri İşletmesi Şantiyesi” kurulmuştur (Anonim a, 2012).

Bursa Mustafa Kemalpaşa’da Kestelek civarındaki bor tuzu yatakları (Kolemanit) MTA Enstitüsünün linyit araştırmaları esnasında 1954 yılında bulunmuştur. Diğer tüm bor tuzu sahalarının imtiyazı hakkında olduğu gibi 4 Ekim 1978 tarih ve 2172 sayılı Devlet’çe işletilecek madenler ile ilgili yasa gereği 21/08/1979 tarihinde saha o tarihteki adı ile Etibank’a devredilmiştir (Anonim a, 2012).

Bugün için bu görev 1983 yılında çıkartılan 2840 sayılı Devletçe işletilecek madenler kapsamında Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü tarafından yürütölmektedir. 1978 öncesi gerek yabancı gerekse yerli özel sektör, bor üretim faaliyetlerinde, katma değeri fazla olan rafine ürün üretmek için herhangi bir yatırım yapmadan ürünleri ham cevher olarak satma yoluna giderken, Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü (Etibank) 1980 yılından günümüze kadar, yatırımlarını artırarak rafine bor üretim kapasitesini yükseltmektedir (Anonim a, 2012).

1.3. Bor Bileşikleri

Kullanım alanları ve üretim teknolojileri göz önüne alındığında bor bileşikleri iki başlık altında incelenebilir. Bunlardan biri büyük miktarlarda üretilen ve yaygın kullanım alanlarına sahip bor mineralleri ve ticari boratlar diğer i ise özel tüketim alanları olan ve kısıtlı miktarda üretimi yapılan özellikli bor ürünleridir.

Doğada yaklaşık 230 çeşit doğal bor mineralinden ticari değere sahip olanları özellikle; tinkal, kernit, kolemanit, inyonit, pandemit, üleksit ve probertit’dir. Bu mineraller bor bileşikleri üretiminde çeşitli problemler oluşturan magnezyum, silis ve demir içermemektedirler. Sadece İtalya’da bulunan ve saf borik asit olan sassolit minerali ise, ekonomik anlamda tükenmiştir. Aşağıdaki çizelgelerde bazı bor mineralleri ve özellikli bor ürünleri gösterilmiştir (Çizelge 1.4-1.10).

Çizelge 1.4. Kristal suyu içeren boratlar (DPT, 2001)

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

Çizelge 1.5. Bileşik boratlar (Hidroksil ve/veya diğer tuzlar ile) (DPT,2001)

Borat	Kimyasal formül
Teepleit	$\text{Na}_2\text{B} \cdot (\text{OH})_4\text{Cl}$
Bandilit	$\text{CuB} \cdot (\text{OH})_4\text{Cl}$
Hilgardit	$\text{Ca}_2\text{BO}_8 \cdot (\text{OH})_4\text{Cl}$
Borasit	$\text{Mg}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{Cl}$
Fluoborit	$\text{Mg}_3(\text{BO}_3)$
Hambergit	$\text{Be}_2(\text{OH}, \text{F})\text{BO}_3$
Suseksit	MnBO_3H
Szaybelit	$(\text{Mg}, \text{Mn})\text{BO}_3\text{H}$
Roveit	$\text{Ca}_2\text{Mn}_{22} + ((\text{OH})_4(\text{B}_4\text{O}_7(\text{OH})_2))$
Seamanit	$\text{Mn}_{32} + (\text{OH}) (\text{B} (\text{OH})_4(\text{PO}_4))$
Viserit	$\text{Mn}_4\text{B}_2\text{O}_5(\text{OH}, \text{Cl})_4$
Lüneburgit	$\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
Kahnit	Ca_2Bas
Sulfoborit	$\text{Mg}_3\text{SO}_4\text{B}_2\text{O}_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Çizelge 1.6. Sassolit (doğal borik asit) (DPT,2001)

Borat	Kimyasal formül
Sassolit	$B(OH)_3$

Çizelge 1.7. Susuz boratlar (DPT,2001)

Borat	Kimyasal formül
Jenemejevit	$A_{16}BO_{15} \cdot (OH)_3$
Kotoit	$Mg_3B_2O_8$
Nordenskiöldine	$CaSnB_2O_6$
Rodozoit	$CsB_{12}Be_4Al_4O_{28}$
Varvikit	$(Mg, Fe)_3TiB_2O_8$
Ludvigit	$(Mg, Fe_{2+})_2Fe_2+BO_5$
Paygeit	$(Fe_{2+}, Mg)_2Fe_3+BO_5$
Pinakiolit	$Mg_3Mn_2+Mn_{23}+B_2O_{10}$
Hulsit	$(Fe_2+Mg_{2+}, Fe_{3+}, Sn_{4+})_3BO_3O_2$

Çizelge 1.8. Borofluoritler (DPT,2001)

Borat	Kimyasal formül
Avagadrit	$(K, Cs) BF_4$
Ferruksit	$NaBF_4$

Çizelge 1.9. Borosilikat mineralleri (DPT,2001)

Akzinit grubu	$(Ca, Mn, Fe, Mg) 3Al_2BSi_4O_{15}(OH)$
Bakerit	$Ca_4B_4(BO_4)(SiO_4)_3(OH)3H_2O$
Kapelenit	$(Ba, Ca, Ce, Na)_3 (V, Ce, La)_6 (BO_3)_6 Si_3O_9$
Karyoserit	Melanoseritin toryumca zengin türüdür.
Danburit	$CaB_2Si_2O_8$
Datolit	$CaBSiO_4OH$
Dumortiyerit	$Al_7O_3(BO_3)(SiO_4)_3$
Grandidiyerit	$(Mg, Fe) Al_3BSiO_9$
Homilit	$(Ca, Fe)_3B_2Si_2O_{10}$
Hovlit	$Ca_2B_5SiO_9(OH)_5$
Hyalotekit	$(Pb, Ca, Ba)_4 BSi_6O_{17} (OH, F)$
Kornerupin	$Mg_3A_{16} (Sr, Al, B)_5O_{21} (OH)$
Manondonit	$LiA_{14}(AlBSi_2O_{10}) (OH)_8$
Melanoserit	$Ce_4CaBSiO_{12} (OH)$
Searlesit	$NaBSi_2O_6H_2O$

Çizelge 1.10. Turmalin grubu mineraller (DPT,2001)

Tritom	$(Ce, La, YTh_5(Si, B)_3 (O, OH, F)_{13}$
--------	---

1.4. Bor Rezervleri

Dünyanın en büyük bor rezervleri Türkiye’de bulunmaktadır. Dünyadaki önemli bor yatakları Türkiye, Rusya ve A.B.D’de olup dünya ticari bor rezervleri 4 bölgede toplanmaktadır. Bunlar; ABD Kaliforniya Eyaletinin güneyinde yer alan “Mojave Çölü”, Güney Amerika’da yer alan “And Kemerı”, Türkiye’nin de yer aldığı “Güney-Orta Asya Orojenik Kemerı” ve Doğu Rusya’dır. Türkiye’de bilinen bor yatakları özellikle Kırka/Eskişehir, Bigadiç/Balıkesir, Kestelek/Bursa ve Emet/Kütahya yörelerinde bulunmaktadır. Türkiye’de rezerv açısından en çok bulunan bor cevherleri tinkal ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) ve kolemanit ($2\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)’tir. Türkiye’de önemli tinkal yatakları Kırka’da, kolemanit yatakları ise, Emet ve Bigadiç civarında bulunmaktadır.

Dünya bor rezervinin yaklaşık %72’si ülkemizde yer almaktadır. Dünyada bulunan bor rezervleri B_2O_3 cinsinden aşağıda gösterilmiştir (Çizelge 1.11).

Çizelge 1.11. Dünya bor rezervleri (2010) (Anonim a, 2012)

Ülke	Toplam Rezerv (Bin ton B_2O_3)	Toplam Rezerv (% B_2O_3)
Türkiye	864500	72.1
Rusya	100000	8.4
A.B.D	80000	6.7
Çin	47000	3.9
Şili	41000	3.4
Peru	22000	1.8
Bolivya	19000	1.6
Sırbistan	16200	1.3
Arjantin	9000	0.8
İran	1000	0.0
Toplam	1199700	100

1.5. Ham Bor Ürünleri

Dünyada üretilen bor cevherinin büyük bir bölümü çeşitli yöntemlerle zenginleştirildikten sonra konsantre olarak piyasaya sürülür ve kullanılır. Bu ürünlere ham bor ürünleri denmektedir. Bunlardan en önemlileri konsantre tinkal, konsantre uleksit, konsantre kolemanit, konsantre hidroborasit ve konsantre szaybelittir (Çizelge 1.12).

Çizelge 1.12. Ticari öneme sahip bor mineralleri (Anonim a, 2012)

Yapı	Mineral adı	Kimyasal Formül	%B ₂ O ₃
Hidrojen Boratlar	Sasolit	H ₃ BO ₃	56.3
Sodyum Boratlar	Tinkal	Na ₂ B ₄ O ₇ .10H ₂ O	36.5
	Tinkalkonit	Na ₂ B ₄ O ₇ .5H ₂ O	47.8
	Kernit	Na ₂ B ₄ O ₇ .4H ₂ O	51.0
Sodyum Kalsiyum Boratlar	Üleksit	NaCaB ₅ O ₉ .8H ₂ O	43.0
	Propertit	NaCaB ₃ O ₉ .5H ₂ O	49.6
Kalsiyum Boratlar	Kolemanit	Ca ₂ B ₆ O ₁₁ .5H ₂ O	50.8
	Pandermit	CaB ₁₀ O ₁₉ .7H ₂ O	49.8
Kalsiyum Borosilikatlar	Datolit	CaBSiO ₄ OH	24.9
Magnezyum Boratlar	Hidroborasit	CaMgB ₆ O ₁₁ .6H ₂ O	50.5
	Aşarit	MgBO ₂ OH	41.4
	Borasit	Mg ₃ B ₇ O ₁₃ Cl	62.2

1.5.1. Kernit (Razorit) (Na₂B₄O₇.4H₂O) (DPT, 2001)

Tabiatta renksiz, saydam uzunlamasına iğne şeklinde küme kristaller halinde bulunur. Sertliği 3, özgül ağırlığı 1.95 g/cm³ ve B₂O₃ içeriği %51'dir. Soğuk suda az çözünür. Kırka'da Na-borat kütlelerinin alt seviyelerinde yer alır. Dünyada ise, Arjantin ve A.B.D.'de bulunmaktadır.

1.5.2. Üleksit (NaCaB₅O₉.8H₂O) (DPT, 2001)

Tabiatta masif, karnıbahar şeklinde, lifsi ve sütun şeklinde bulunur. Saf olanı, beyaz rengin değişik tonlarındadır. İpek parlaklığında olanları da vardır. Genelde kolemanit, hidroboraksit ve probertit ile birlikte oluşmuştur. B₂O₃ içeriği % 43'dür. Ülkemizde Kırka, Bigadiç ve Emet yörelerinde bulunmaktadır. Türkiye'den başka Güney Amerika ülkelerinde de (Arjantin) bulunmaktadır. Cevher zenginleştirilerek konsantre haline dönüştürüldükten sonra, yalıtım cam yünü ve borosilikat camlarında kullanılmak üzere hazır hale getirilmektedir.

1.5.3. Probertit ($\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) (DPT, 2001)

Kirli beyaz, açık sarımsı renklerde olup ışımsal ve lifsi şekilli kristaller şeklinde bulunur. Kristal boyutları 5 mm ile 5 cm arasında değişir. B_2O_3 içeriği % 49.6'dır. Kestelek yataklarında üleksit ikincil mineral olarak gözlenir. Ancak, Emet'te tekdüze tabakalı birincil olarak ve Doğanlar, İğdeköy bölgesinde kalın tabakalı olarak oluşmuştur.

1.5.4. Kolemanit ($\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) (DPT, 2001)

Monoklinik sistemde kristallenir. Sertliği 4-4.5, özgül ağırlığı 2.42'dir. B_2O_3 içeriği % 50.8'dir. Suda yavaş, asitte (HCl) hızla çözünür. Bor bileşiklerinde en yaygın olanıdır. Türkiye'de Emet, Bigadiç ve Kestelek de, dünyada ise A.B.D'de büyük miktarlarda bulunmaktadır.

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

Beyaz renkte ve masif olarak teşekkül etmiş olup kireçtaşına benzer. Ülkemizde Sultançayırı ve Bigadiç yataklarında Pandermit gözlenmektedir. B_2O_3 içeriği % 49.8'dir.

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

Bir merkezden ışımsal ve iğne şeklindeki kristallerin rastgele yönlendirilmiş ve birbirini kesen kümeleri şeklinde bulunmaktadır. Lifsi bir dokuya sahiptir. B_2O_3 içeriği % 50.5'tir. Beyaz renkte, bazen içerisindeki impüritelere bağlı olarak sarı ve kırmızımsı renklerde (arsenik içeriğine göre) kolemanit, üleksit, probertit, tunalit ile birlikte bulunur. Ülkemizde en çok Emet, Doğanlar, İğdeköy yörelerinde ve Kestelek'te oluşmuştur.

1.5.7. Boraks (Tinkal) ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)

Tabiatta genellikle renksiz ve saydam olarak bulunur (Şekil 1.1). Ancak içindeki bazı maddeler nedeniyle pembe, sarımsı, gri renklerde de bulunabilir. Sertliği 2- 2.5, özgül ağırlığı 1.7 g/cm³ B₂O₃ içeriği % 36.6 dir. Tinkal suyunu kaybederek kolaylıkla tinkalkonite dönüşebilir. Kille ara katkılı tinkalkonit ve üleksit ile birlikte bulunur. Ülkemizde Eskişehir-Kırka yataklarından üretilmektedir. Tinkal mineralinin kendine has bazı özellikleri vardır (Çizelge 1.13).



Şekil 1.1. Tinkal minerali (Anonim g, 2012)

Çizelge 1.13. Tinkal(boraks) mineralinin özellikleri (Anonim d, 2012)

Kimyasal Bileşimi	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
Kristal Sistemi	Monoklinik
Kristal Biçimi	Kısa prizmatik kristalli, bazen levhamsı
İkizlenme	Yüzeyinde nadiren
Sertlik	2 - 2.5
Özgül ağırlık	1.715
Dilinim	Mükemmel
Renk ve Şeffaflık	Renksiz, beyaz, grimsi, yeşilimsi, mavimsi; şeffaf-yarışeffaf
Çizgi rengi	Beyaz
Parlaklık	Camsı bazen toprağimsi
Ayırıcı özellikleri	Kristal şekli, düşük özgül ağırlığı, suda çözünübilirliği
Bulunuşu	Boraks, evaporitik ortamlarda oluşan bir mineraldir. Tuzlu göl sularının evaporasyonu ile oluşur. Karbonatlar, sülfatlar ve halit gibi diğer evaporasyon mineralleri ile birlikte bulunur.

1.6. Rafine Bor Ürünleri

Borik asit, Boraks Pentahidrat, Boraks Dekahidrat, Susuz Boraks, Sodyum Perborat Tetrahidrat ve Sodyum Perborat Monohidrat rafine bor ürünleri arasında sayılmaktadır.

1.6.1. Borik Asit

Bor oksit hidratları olarak bilinen borik asit hem trihidrat (ortoborik asit; H_3BO_3) olarak, hem de monohidrat (metaborik asit; HBO_2) olarak bulunur. Bunlardan ticari değeri olan ortoborik asit (H_3BO_3), kararlı bir yapıya sahip olup, kısaca borik asit olarak adlandırılmaktadır. Borik asit kristal yapılı, kokusuz, beyaz bir maddedir. Molekül ağırlığı 61.83 g/mol-g, B_2O_3 içeriği %56.3, yoğunluğu 1.5172 g/cm³, oluşum ısısı -1094.3 kJ/mol ve çözünme ısısı +22.2 kJ/mol'dür (Smith and McBroom, 1992).

Borik asit, Boraks, Kernit, Sodyum pentaborat ve sodyum meta boratın çözünürlüğü sıcaklıkla değişmektedir (Çizelge 1.14). Borik asitin çözünürlüğü sıcaklıkla önemli derecede artmaktadır.

Bu nedenle sanayide kolemanitten borik asit üretiminde uygulanan endüstriyel proseste,

yaklaşık 90°C’de reaksiyonla hazırlanan yaklaşık %17-18 H₃BO₃ içeren derişik çözeltinin 35 - 45°C’ye soğutulması ile borik asit üretilmektedir.

Çizelge 1.14. Borik asit, boraks, kernit, sodyum pentaborat ve sodyum meta boratın çözünürlüğünün sıcaklıkla değişimi (100gr çözeltide) (Nies, N.P., Hulbert, R.W., 1967)

Sıcaklık (°C)	Borik Asit H ₃ BO ₃	Boraks Na ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O	Kernite Na ₂ B ₄ O ₇ ·4H ₂ O	Sodyum Pentaborat NaB ₅ O ₈ ·5H ₂ O	Sodyum Metaborat Na ₂ B ₂ O ₄ ·XH ₂ O (X=0.4-10)
-5.77					13.1
-1.77				5.5	
-0.76	2.466				
-0.42		1.03			
0	2.52	1.05		5.77	14.5
5	2.98	1.30		6.75	15.7
10	3.49	1.63		7.90	17.0
15	4.08	2.00		9.30	18.5
20	4.72	2.48		10.55	20.0
25	5.46	3.06		12.20	21.6
30	6.23	3.80		13.72	23.6
35	7.12	4.76		15.60	25.6
40	8.08	5.92		17.50	27.9
45	9.12	7.50		19.63	30.8
50	10.27	9.45		21.72	34.1
53.6					36.9
55	11.55	12.25		24.30	37.2
58			14.20		
60	12.97	16.00	14.67	26.88	38.3
60.8		16.65			
60		16.35			
65	14.42	17.88	15.81	29.35	39.5
70	15.75	19.49	17.02	32.25	40.9
75	17.41	21.20	18.31	34.98	42.2
80	19.10	23.38	19.72	38.1	43.7
85	21.01	25.60	21.28	41.1	45.4
90	23.27	28.06	22.96	44.3	47.4
95	25.22	31.10	24.95	47.6	49.6
100	27.53	34.63	27.23	51.0	52.4
102.8		36.73			
103.3	29.27				
105				54.7	56.0
107				56.3	
110					55.8
115					55.5
120.2					55.3

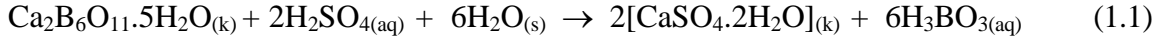
1.6.2. Borik Asit Üretim Yöntemleri

Borik asit üretiminde başta tinkal (boraks) ve kolemanit olmak üzere kernit, uleksit, probertit, hidroborasit, inderit, datolit ve aşarit gibi bor mineralleri kullanılmaktadır. Bu bor minerallerinin sudaki çözünürlükleri farklıdır. Borik asit üretiminde doğal borik asit minerali olan sasolit hariç bu bor minerallerinin tümü H_2SO_4 , HCl , HNO_3 , H_3PO_4 gibi kuvvetli asitlerle ve CO_2 , SO_2 ve Cl_2 gazlarının sulu çözeltileri olan zayıf asitler ile reaksiyona sokularak borik asit oluşturulur ve oluşan bu borik asit kristallendirilerek çözelti ortamından alınır (Çelikoyan, 2008).

Dünyada borik asit üretiminde başlıca iki hammadde kullanılmaktadır. Kolemanit Avrupa ve Türkiye’de, tinkal ise Amerika’da borik asit üretimi için kullanılmaktadır.

1.6.3. Kolemanitten Borik Asit Üretimi

Kolemanitten sülfürik asit varlığında borik asit üretimi aşağıdaki eşitliğe göre olmaktadır;

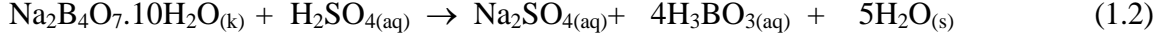


Endüstride kullanılan bu yönteme göre oluşan borik asit çözeltide kalırken, çözünürlüğü çok düşük olan jips ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) çözeltide doygunluk değerine ulaşarak kristallendirilir ve cevherde mevcut olan sülfürik asitte çözünmeyen maddelerle birlikte filtrasyonla çözeltiden ayrılır. Çözeltide kalan borik asit ise 35-45°C’de kristallendirilerek elde edilir.

Oluşan bu jips kristallerinin süzülerek çözeltiden ayrılması işleminde kristal taneciklerinin farklı boyutlarda olabilmesinden kaynaklanan süzme problemleri oluşabilmektedir. Ayrıca, kolemanitin sülfürik asit ile reaksiyonu sonucu oluşan sülfatlar borik asit kristallerinin elde edilmesinde birçok probleme neden olmaktadır (Tolun, 1981).

1.6.4. Tinkalden Borik Asit Üretimi

Tinkalden borik asit üretim prosesi aşağıdaki reaksiyona göre gerçekleşmektedir;



Tinkalin sülfürik asitle reaksiyonu sonucu oluşan sodyum sülfat ve borik asit çözeltiden kristallendirilerek ayrılmaktadır. Tinkalden sülfürik asit kullanılarak borik asit üretilmesinin kolemanit metoduna göre üstünlüğü 1 mol asit ve 1 mol madde kullanarak 1 mol daha fazla borik asit elde edilebilmesidir. Ayrıca, kolemanit metodunda oluşan jipsin ticari bir değeri yoktur ve atık problemi meydana getirmektedir. Ama, tinkal ile elde edilen sodyum sülfatın ticari değeri vardır. Sodyum sülfatın çözünürlüğü yüksek olduğu için, tinkal kullanılarak yapılan üretimde borik asitten ayrılması daha zor olmaktadır.

Ülkemizde kolemanit rezervlerinin çok olması ve doğal Na_2SO_4 kaynaklarının mevcut olması nedeniyle borik asit üretiminde kolemanit kullanımı yapılmaktadır.

1.7. Bor Uç Ürünleri

Bor ürünlerinin çeşitli işlemlere tabi tutulması sonucunda bor uç ürünleri de denen özellikli bor ürünleri elde edilmektedir. Elde edilen bu özellikli ürünler günümüzde özellikle enerji uygulamaları olmak üzere birçok özel alanda kullanılmaktadır. Bu özellikli ürünlerin (Çizelge 1.15) üretim yöntemleri ve kullanım alanları (Çizelge 1.16) şu şekilde sıralanabilir.

Çizelge 1.15. Özellikli bor ürünleri (Anonim a, 2012)

Elementel Bor

Ferrobör (alaşım)

Diğer İnorganik Boratlar Amonyum pentaborat, Potasyum pentaborat, Potasyum tetraborat, Çinko Boratlar v.b

Metal Bor Hidrürler Sodyum Borhidrür, Potasyum Borhidrür, Magnezyum Borhidrür, Lityum Borhidrür

Refrakter Bor Bileşikleri Bor Karbür, Bor Nitrür, Titanyum diborür

Metal Borürler Titanyum borür, Zirkonyum borür, Magnezyum borür, Alüminyum borür v.b

Bor Halidler Bor Triklorür, Bor Triflorür, Bor Tribromür, Bor Sülfid v.b

Fluoroborik asit ve Fluoroboratlar Fluoroborik asit, Amonyum fluoroborat, Potasyum fluoroborat, Sodyum fluoroborat v.b

Borhidritler (Boranlar) Diboran, Pentaboran, Dekaboran

Organoboranlar Trietilboran v.b

Organoboratlar (Borik asit esterleri) Trimetilborat v.b

Çizelge 1.16. Özellikli bor bileşikleri ve üretim yöntemleri (Anonim c, 2012)

Bor bileşiği	Üretim Yöntemi	Kullanım Alanı
Bor (amorf, kristal)	Bor trifluorür + H ₂ BA + Mg + ısı BO + Halojen + C + ısı	Askeri piroteknikler Nükleer silahlar, nükleer güç reaktörü kalkını
Bor elyaf	W, C veya Ti filament üzerine CVD kaplama	Havacılık ve spor amaçlı uygulamalar için Kompozitler
Bor karbür	BA + C + ısı BO + C + Mg + ısı	Yüksek sertlikte aşındırıcılar, refrakter, zırh, nötron soğurucu, kompozitler, katı yakıt
Bor nitrür, hekzagonal	BA/BO + NH ₃ /NH ₄ Cl/ CN bileşikleri + ısı	Refrakter, kaydırıcı, kimyasal inert malzeme, yüksek elektrik direnci
Bor nitrür, kübik	HBN + ısı + basınç	Sıcaklık dayanımı yüksek sert malzeme, yüksek ısı iletkenlik
Borlu mıknatıslar	Toz metallurjisi yöntemleriyle	Manyetik enerjisi ve demagnetizasyon dayanımı yüksek malzeme
Sodyum bor hidrür	Na + H ₂ + borat esterleri/boratlar borosilikat + H ₃ + indirgen İyon selektif membranlı Elektroliz	Özellikli arıtım kimyasalları, selüloz ağartma, metal yüzeylerin temizlenmesi, hidrojen depolama
Bor halojenürler	BO + C + ısı + halojenür BO + P ₂ O ₅ BF ₃ + AlBr ₃	İlaçlar, katalizörler, elektronik elemanlar, bor elyafları ve optik elyaf üretimi
Çeşitli özellikli sodyum boratlar		Fotoğrafçılık kimyasalları, yapıştırıcılar, tekstil apre bileşikleri
Fluoborik asit Borat esterleri	BF ₃ + HF BA + MeOH/EtOH/BuOH	Kaplama banyoları Polimerizasyon katalizörleri, alev almayı geciktiriciler
¹⁰ B	BF ₃ fraksiyonel damıtma	Tıp uygulamaları, bor nötron soğurma terapisi
Borik asit		Süper kaydırıcı borik asit

BDH: Boraks dekahidrat, BPH: Boraks pentahidrat, SB: Susuz boraks, BA: Borik asit, BO: Bor oksit

1.8. Bor Ürünlerinin Başlıca Kullanım Alanları (Anonim a, 2012)

Bor ürünlerinin kullanıldığı birçok alan vardır. Bu alanlardan en yaygın olanları ve kullanım amaçları sırasıyla açıklanmıştır.

Cam

İnşaat, otomotiv, ev gereçleri, mobilya, ilaç, elektrik-elektronik gibi pek çok önemli sanayi dalına girdi sağlayan cam sanayi bor tüketimi için en önemli endüstri dalıdır. Bor, borosilikat camlar, cam yünü ve tekstil tipi cam elyafı üretiminde çok önemli bir bileşendir. Bor ürünleri tüketiminin çok önemli bir kısmı bu üç sektörde yoğunlaşmaktadır. Cam elyafı sektörü (hem yalıtım ve hem de tekstil tipi olmak üzere) bor ürünleri için en büyük pazar olup dünya bor tüketiminin yaklaşık %50'si bu sektörde gerçekleşmektedir.

Cam endüstrisinde kullanılan bor ürünleri üretilen camın cinsine göre değişiklik göstermektedir. Üleksit ve boraks pentahidrat, yüksek kalite yalıtım amaçlı cam yünü üretimi için kritik olan iki temel bor ürünüdür. Kolemanit ve borik asit ise, inşaat, elektronik, otomotiv, enerji ve spor aletleri sektörlerinde tüketilen dayanıklı plastik ve kompozit malzemelerin yapımında kullanılan tekstil tipi cam elyafı üretimi için temel bor ürünleridir.

Cam yünü, birçok alanda ısı ve ses yalıtımı amacıyla kullanılmaktadır. İnşaat sektörü cam yünü tüketiminde en önemli sektör durumunda olup cam yünü bu sektörde özellikle konutlar ile ticari ve endüstriyel yapıların yalıtımında kullanılmaktadır. Cam yünü üretiminde bileşime %4-5 oranında ilave edilen bor oksit (B_2O_3), camın ergime sıcaklığını düşürmekte, yeniden kristalleşmeyi önlemekte ve üretilen elyafların dayanıklılığını arttırmaktadır.

Tekstil tipi cam elyafı, yüksek çekme ve çarpma dayanımına sahip, kimyasal reaksiyonlara karşı oldukça dirençli, hafif ve düşük maliyetle üretilen bir malzemedir. Cam elyafı, bu özellikleri sayesinde birçok uygulama alanı olan güçlendirilmiş malzemeler ve kompozitlerde kullanılmaktadır. Bu yüksek dayanıma sahip plastikler ve kompozitler artan bir oranda metal ve alaşımların yerini almaktadır. Deniz botları, kayak takımları, yakıt tankları, gemiler, tren vagonları, çatı kaplama malzemeleri (şingil gibi), elektronik devre panoları, otomobil tampon, çamurluk, koltuk

ve ön panelleri bu malzemelerin kullanıldığı alanlardan bazılarıdır. Ayrıca, yeşil enerji duyarlılığı artışına paralel olarak rüzgar pervaneleri üretimi, cam elyafı tüketimi için hızla gelişen bir alandır.

Cam elyafı içeriği, üretilen elyaf türüne bağlı olarak değişebilmektedir. Düşük alkali özelliğine sahip “E-camı” en yaygın tüketilen elyaf türüdür. Uygulama proseslerindeki düşük kırılma kırılganlığı nedeniyle dünyada cam elyaf tüketiminin yaklaşık %90’ını E-camı oluşturmaktadır. E-cam kompozisyonunda %12’ye kadar bor oksit (B_2O_3) bulunmakta ve nihai kullanım amaçlarına göre filament, iplik gibi çeşitlerde üretilmektedir.

Borosilikat cam üretimi, bor ürünlerinin cam sektöründeki en önemli tüketim alanlarından biridir. Borosilikat camların en önemli özellikleri, girdikleri malzemeye termal şoklara dayanıklılık, darbelere karşı mukavemet, kimyasal etkilere ve çizilmeye karşı dayanım kazandırmalarıdır. Bu özelliklerinden dolayı borosilikat camlar, laboratuvar ekipmanları, ilaç sektörü, mutfak aletleri, güneş enerjisi sistemleri ve otomotiv aydınlatmalarında kullanılmaktadır. Borosilikat camlar %5-30 arasında bor oksit (B_2O_3) içermektedir.

Son yıllarda gelişme gösteren en önemli bor tüketim alanlarından biri de düz panel ekran (LCD gibi) camların üretimidir. Tüketicilerin tercihlerinin tüplü televizyonlardan (CRT) düz ince panel televizyonlara kayması sonucunda düz panel ekran camların üretimi ciddi oranlarda artış göstermiştir. Genel olarak, düz panel ekran camlarında %11-13 arasında bor oksit (B_2O_3) kullanılmaktadır. Bu camlarda alkali iyonlar likid kristal malzemeye karışarak camın TFT özelliklerini olumsuz yönde etkilediğinden panel ekran camların üretiminde sodyum gibi alkali maddeler istenmemektedir. Bu nedenle, bu camlarda alkali içermeyen borik asit kullanılmaktadır.

Bor, ayrıca fiber optiklerde kullanılmakta ve böylece ışık fotonlarının iletişim sistemlerinde etkin biçimde transferi sağlanmaktadır. Fiber optikler iç çekirdek ve dış bölüm olmak üzere iki farklı kısımdan oluşmaktadır. İç çekirdek yüksek kırılma indisine, dış bölüm ise düşük kırılma indisine sahip camdan üretilmektedir. İç çekirdek, genellikle borosilikat camla ergimiş silikattan oluşmaktadır.

Öte yandan, fosil enerji maliyetlerinin yükselmesi ve yenilenebilir enerji politikalarının benimsenmesi nedenleriyle güneş enerjisi sistemlerinin kullanımının yaygınlaşmasıyla borosilikat cam tüketimi yüksek oranlarda artmaktadır.

Seramikte Kullanım

Bor ürünleri seramik endüstrisinde, çoğunlukla seramik sıırı ve emaye yapımında kullanılmaktadır. Emaye ve sıır, camsı yapıda olup kaplama amaçlı kullanılmaktadır. Emayeler, genellikle metal kaplamalarında, sıır ise seramik ürünleri kaplamasında kullanılmaktadır. Sırlama işleminin insan sağlığını doğrudan etkilediği için özellikle dikkat edilmesi gereken bir işlemdir.

Bor ürünleri, seramik sırların ana kompozisyonunda bağlayıcı özellikleri nedeniyle önem kazanmaktadır. Bor ürünlerinin bileşime ilavesi sonucunda, kaplamalarda ergime ve yapışma olayı nispeten daha düşük sıcaklıkta gerçekleşmektedir. Boratlar, camın akışkanlığını ve yüzey gerilimini düşürerek, sırların hızlı üretilmesini ve düzgün bir yüzeyin oluşumunu sağlar. Ayrıca bor ürünleri, mekanik ve kimyasal mukavemeti artırarak, seramik ürünlerinin fiziksel darbeler karşısında kırılma ve çizilme direncini artırır, kimyasal ortamlarda dayanımını güçlendirir ve aynı zamanda renk verme katkı maddesi için ortam rolünü görür.

Tarım Alanında Kullanım

Bor ürünleri, tarım ve ormancılıkta yaygın olarak kullanılmaktadır. Gübre şeklinde ve istenmeyen otlar ve böceklerle mücadelede kullanılmaktadır.

Gübre uygulamalarında; Mikro besleyici olarak, düşük konsantrasyon uygulaması, tek başına veya karışım olarak uygulanmaktadır. Yabani/istenmeyen bitkilerin kontrolü ile böcek/haşere kontrolünde ve ahşap korumada ise yüksek konsantrasyon uygulaması yapılmaktadır.

Bor, bitkiler için toprakta bulunması gerekli bir element olup, besinlerin ve suyun bitkilerin bünyesinde taşınmasına yardımcı olması sayesinde bitkilerin büyümesinde, gelişmesinde, ürün vermesinde ve çekirdek oluşturmasında önemli rol oynamaktadır. Bitkilerin bor ihtiyaçları miktarsal açıdan çok düşük olmasına rağmen toprakta bor eksikliği olması durumunda bitkilerin gelişimi ve ürün rekoltesi aşırı derecede olumsuz etkilenmektedir.

Boraks dekahidrat ve boraks pentahidrat, gübre amaçlı olarak en yaygın kullanılan bor ürünleridir. Sodyum boratlar, toprağa doğrudan verilebildiği gibi kolay çözünür olmaları nedeniyle bitkiler üzerine püskürtülerek de başarılı bir şekilde uygulanmaktadır. Doğal boratlardan bir kalsiyum borat bileşiği olan kolemanit,

çözünürlüğünün az olması nedeniyle özellikle kumlu topraklarda kullanılmakta ve bu özelliği nedeniyle sodyum boratlara göre daha uzun süre toprakta kalmaktadır.

Tarım uygulamaları için özel olarak üretilen disodyum oktaborat tetrahidrat (DOT), çok daha hızlı bir çözünürlüğe sahip olmasından dolayı tarımsal uygulamalarda boraks dekahidrat, boraks pentahidrat gibi geleneksel bor ürünlerine göre en çok tercih edilen bor ürünüdür. Borlar, uygulama metotlarından biri olarak, toprağa katı şekilde doğrudan verilmekte ve topraktaki nemli ortamda çözülerek bitkilerin köklerinde alınabilmektedir. Ancak, gerek bazı bitkilerin boru yaprakları yoluyla daha iyi alınmaları gerekse bazı durumlarda püskürtme yönteminin daha başarılı bir gübreleme yolu olması nedeniyle bor ürünleri bitkiler üzerine püskürtülerek de uygulanabilmektedir. Toprağa verilecek bor miktarı; bitkiye, gübrenin verilme şekline, yağış miktarına, toprağın kireç ve organik madde içeriğine bağlı olarak değişmektedir.

Düşük oranlarda kullanılan bor, bitkiler için gerekli olup yüksek konsantrasyonlarda ise toksik etkiye sahiptir. Bor, bu özelliğinden dolayı yabancı ot kontrolünde herbisit olarak yüksek dozlarda kullanılmaktadır. Özellikle kara ve demiryolu kenarlarındaki yabancı otların temizlenmesinde etkin olarak kullanılmaktadır. Borlu yabancı ot temizleyiciler, boraks ve borik asit ile üretilmekte, genellikle de sodyum klorür ve diğer toksik kimyasallar ile karıştırılmaktadır.

Temizlik ve Beyazlatma Kullanımı

Bor ürünleri temizlik sektöründe mikrop öldürücü (jermisit) ve ağartıcı gibi çeşitli amaçlarla kullanılmaktadır. Boraks dekahidrat, sabun ve deterjanlara su yumuşatma ve mikrop öldürücü özelliğinden dolayı %10'a kadar eklenmektedir. Sodyum perborat, çamaşır makinalarında kullanılan toz deterjanlara aktif oksijen kaynağı olarak %10 civarında eklenmektedir.

Alev Geciktiricilerde Kullanım

Alev geciktiriciler, maddelerin yanabilirlik özelliklerini düşürerek tutuşmayı geciktirmektedir. Bor, kendisinin oksit olması ve ergime sıcaklığının yüksek olması nedeniyle yanmaya karşı oldukça dayanıklı olup bu özelliğinden dolayı alev geciktiriciler sektöründe yaygın olarak kullanılmaktadır. Bor ürünlerinin alev geciktiriciler alanında tüketildiği uygulamalar arasında yanmaya karşı dayanıklı

selülozik ve plastik malzemelerin üretimi ile yangın söndürücülerin imalatı en öne çıkanlardandır.

İnşaat-Çimento Sektöründe Kullanım

Mukavemet artırıcı ve izolasyon amaçlı (Daha sağlam, hafif ve depreme-ısıya dayanıklı binaların yapılmasında, yalıtımda).

Nükleer Uygulamalar

Atom reaktörlerinde borlu çelikler, bor karbürler ve titanbor alaşımları kullanılır. Paslanmaz borlu çelik, nötron absorbanı olarak tercih edilmektedir. Yaklaşık her bir bor atomu bir nötron absorbe etmektedir. Atom reaktörlerinin kontrol sistemleri ile soğutma havuzlarında ve reaktörün alarm ile kapatılmasında (^{10}B) bor kullanılır. Ayrıca, nükleer atıkların depolanması için kolemanit kullanılmaktadır.

Metalurji

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

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

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

Otomobil Hava Yastıkları, Antifriz

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

Sağlık

BNCT (Boron Neutron Capture Therapy) kanser tedavisinde kullanılmaktadır. Özellikle; beyin kanserlerinin tedavisinde hasta hücrelerin seçilerek imha edilmesine yaraması ve sağlıklı hücrelere zararının minimum düzeyde olması nedeniyle tercih nedeni olabilmektedir.

Metabolizmadaki bor, kalsiyum, magnezyum ve fosfor dengesini ayarlar. Sağlıklı kemiklerin oluşumuna, kasların ve beyin fonksiyonlarının gelişimine yardım eder.

Füze / Uçuş Yakıtları

Bor kimyasalları özellikle füze yakıtı olarak kullanılmaktadır. Sodyum tetraborat, özel uygulamalarda yakıt katkı maddesi olarak kullanılmaktadırlar.

Atık Temizleme

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

Borlu Katı Yakıtlar/Hücre Yakıtları/(Fuel Cells)

Son günlerde sodyum borohidritin'in kullanıldığı, sodyum borohidrattan enerji üreten hücre yakıtıyla ilgili çalışmalar hız kazanmıştır. Sodyum borohidratın kimyasal bağlarında hidrojen mevcut olup, katalist hidrojeni açığa çıkarmakta veya elektrik üretmektedir. Bu üretimde temel prensip ise su ile boraksın reaksiyonudur. Bu reaksiyondan üretilen hidrojen direk içten yanmalı motorlara beslenebilir veya hücre yakıtlarında kullanılabilirler.

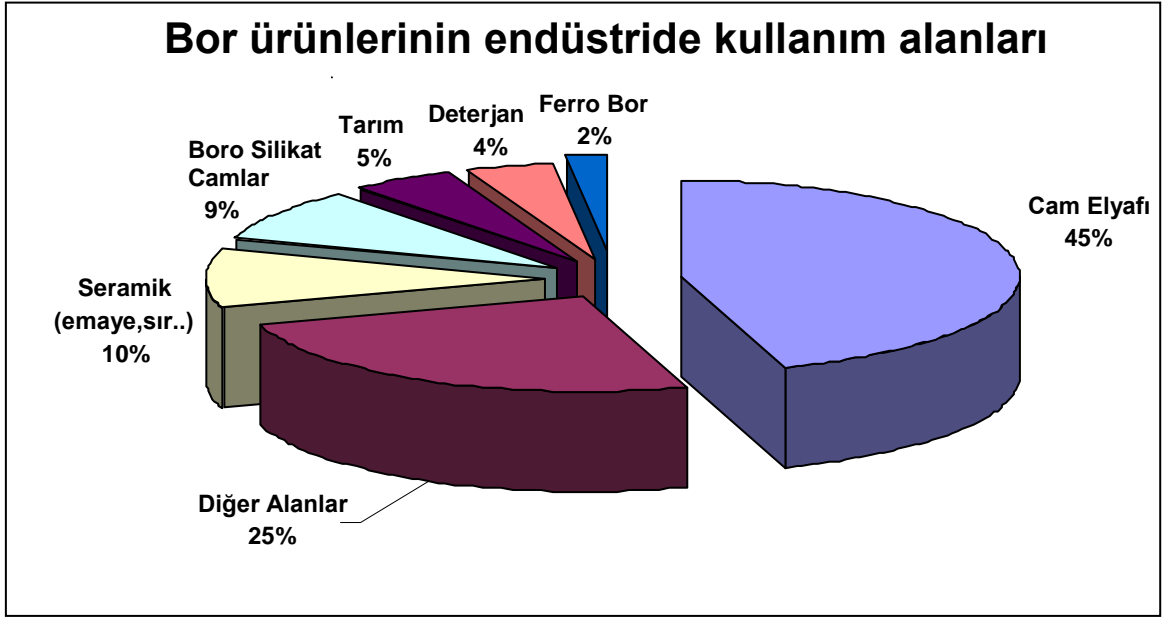
Enerji Üretimi ve Isı Depolama

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

Son yıllarda, borun piller/aküler de kullanılması ile maliyetler düşürülmüş ve çevre dostu piller/aküler üretilmeye başlanmıştır.

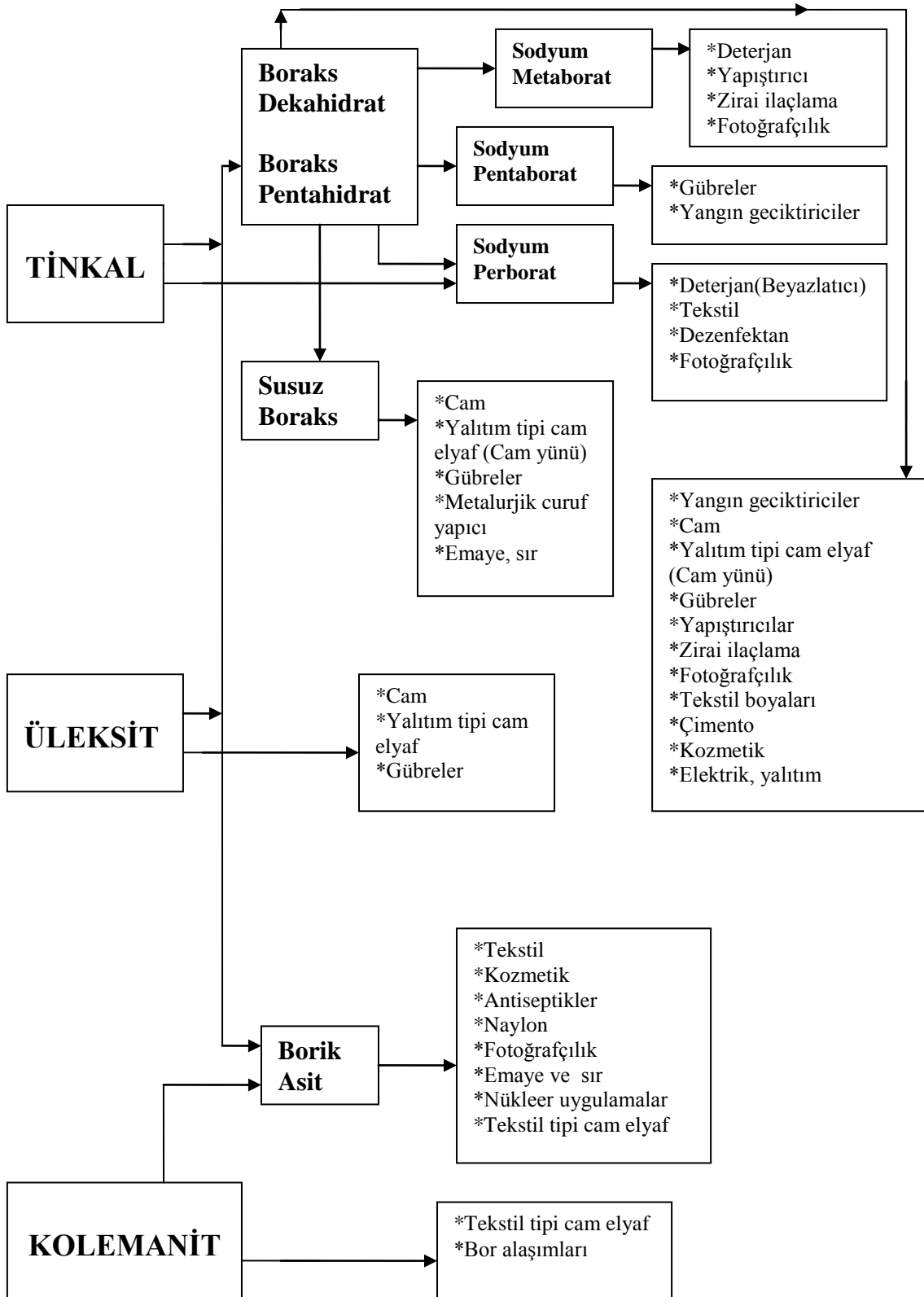
Bor ve ürünleri yukarıda saydığımız uygulamaları yanında; Fiber Optik, kozmetik, kauçuk ve plastik sanayi, fotoğrafçılık, patlayıcı maddeler (havai fişek vb.) gibi saymadığımız daha birçok alanda kullanılmaktadır.

Bor ürünleri endüstrinin bir çok alanında kullanılmaktadır. Bor ürünleri farklı alanlarda farklı özelliklerinden dolayı kullanılmaktadırlar. Bor ürünlerin endüstrideki kullanım alanları aşağıda görülmektedir (Şekil 1.2). Şekilden de görüldüğü gibi bor ürünleri en çok cam elyafı sanayinde kullanılmaktadır.



Şekil 1.2. Bor ürünlerinin endüstrideki kullanım alanları (Anonim a, 2012)

Bor ürünlerinden bir kısmı farklı minerallerden farklı şekilde elde edilebilirler. Bu durum elde bulunan bor mineralleri türüne göre belirlenmektedir. Tüketim oranı en yüksek olan bor minerallerinin tinkal, uleksit ve kolemanit olduğu söylenebilir. Bu minerallerden üretilen bor ürünleri ve bunların kullanım alanları genel olarak şu şekilde ifade edilebilir (Şekil 1.3).



Şekil 1.3. Bor minerallerinin genel kullanım alanları (Anonim a, 2012)

2. KAYNAK BİLDİRİŞLERİ

2.1. Bor minerallerinin farklı çözeltilerdeki çözünürlüğü ile ilgili çalışmalar

Bor minerallerinin farklı asit çözeltileri ile reaksiyonları sonucu borik asit ve kullanılan asit türüne göre yan ürün elde etmek amacıyla birçok çalışma yapılmıştır. Bu çalışmaların büyük bir bölümünde konsantrasyon, sıcaklık, tane boyutu, katı/sıvı oranı ve karıştırma hızı parametrelerine göre inceleme yapılmıştır. Bu çalışmalar sonucunda çözünmenin hangi modele uygun olarak meydana geldiği tespit edilerek aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır.

Bor minerallerinden inyoit, üleksit, kolemanit ve hidroborasitin H_2SO_4 , H_3PO_4 , HNO_3 ve HCl çözeltilerindeki çözünürlüğü yapılan çalışmalarla incelenmiştir. Yapılan çalışmada sıcaklık arttıkça çözünme hızının arttığı, düşük asit konsantrasyonlarında çözünmenin maksimum olduğu bulunmuştur. H_2SO_4 ortamında kristallerin yüzeyinde $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ olduğu bu nedenle çözünme hızının azaldığı tespit edilmiştir. H_3PO_4 asit varlığında ise, kristal yüzeyinde kalsiyum, magnezyum ve sodyum fosfatın olduğu ve bu çözünürlüğü düşük olan ürünlerin boratların çözünürlüğünü engellediği bulunmuştur. Çözünme hızlarının H_2SO_4 çözeltilerinde en düşük ve HNO_3 çözeltilerinde ise, en yüksek olduğu bulunmuştur. Bu çalışmada boratların çözünme kinetiklerinde benzerlikler olduğu tespit edilmiştir (Imamutdinova, 1967).

Kolemanit, üleksit, inyoit ve hidroborasitin HNO_3 çözeltilerindeki çözünürlüğünün incelendiği çalışmada ise, asit konsantrasyonunun artmasıyla çözünürlüğün azaldığı, sıcaklık artışıyla çözünme hızının arttığı bulunmuştur. Bütün çözünme işlemleri sonucunda ortamda H_3BO_3 ve $Ca(NO_3)_2$ 'in olduğu tespit edilmiştir (Imamutdinova ve Bikchurova, 1967).

Doğal boratların fosforik asit çözeltilerindeki çözünme hızının incelendiği çalışmada ise, sıcaklık artışıyla çözünme hızının arttığı tespit edilmiştir. %5 lik H_3PO_4 çözeltilerinde üleksit ve inyoit çözünürlüğünün, % 10-15 lik H_3PO_4 çözeltilerinde ise, kolemanit ve hidroborasitin çözünürlüğünün maksimum olduğu bulunmuştur. Bu asit konsantrasyonlarının üzerinde ise, çözünürlüğün azaldığı tespit edilmiştir (Imamutdinova, 1967).

Kalsiyum boratların fosforik asit çözeltilerinde çözünme mekanizmalarının incelendiği çalışmada, çözünme sonucu oluşan ürünlerden H_3BO_3 'in çözünürlüğü $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$ ve $CaHPO_4$ ün çözünürlüğünden daha düşük olduğu için, %5 lik fosforik asit üzerindeki konsantrasyonlarda boratlar çözüldüğü zaman üleksit ve inyoit kristal yüzeylerinde H_3BO_3 filminin oluştuğu tespit edilmiştir (Zdanovskii ve Biktagirova, 1967) .

Bor minerallerinin bazik ortamda çözünme kinetiğinin incelendiği çalışmalarda belirli değerlerin üzerindeki baz derişimlerinde reaksiyon sonunda metal oksitleri veya metal hidroksitleri ihtiva eden filmlerin kristal yüzeyleri üzerinde oluştuğu ve bu film tabakalarının çözünmeyi sınırladığı tespit edilmiştir (Mardanenko ve ark. 1974).

Kolemanitin karbondioksit ile doyurulmuş sulardaki çözünme kinetiğinin incelendiği bir çalışmada hem orijinal hem de kalsine edilmiş kolemanit minerali kullanılmıştır. Çözünmeye etki eden parametreler olarak tane boyutu, kalsinasyon sıcaklığı ve reaksiyon sıcaklığı belirlenmiştir. Yapılan çalışma sonucunda reaksiyonun kimyasal kontrollü olduğu bulunmuştur. Çözünmenin reaksiyon ve kalsinasyon sıcaklığı artışıyla arttığı tane boyutu artışıyla ise azaldığı tespit edilmiştir. 400 derecede kalsine edilen kolemanit için aktivasyon enerjisi 57.7 kJ/mol olarak hesaplanmıştır (Alkan ve ark., 2007).

Üleksitin sülfürik asit çözeltilerindeki çözünme mekanizmasının incelendiği çalışmada H_2SO_4 , $HCl+H_2SO_4$ ve $H_2SO_4+Na_2SO_4$ çözeltileri kullanılarak H_3O^+ ve SO_4^{-2} konsantrasyonunun çözünme üzerindeki etkisi incelenmiştir. Çözünmenin H_3O^+ konsantrasyonu artışıyla arttığı SO_4^{-2} konsantrasyonu ile cevher üzerinde $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ tabakası oluşumu nedeniyle çözünmenin azaldığı bulunmuştur (Tunç ve ark., 1998).

Üleksitin fosforik asit çözeltilerindeki çözünürlüğünün incelendiği diğer çalışmada ise, çözünmenin reaksiyon sıcaklığı ve karıştırma hızının artması ile arttığı katı/sıvı oranı ve tanecik boyutunun artması ile azaldığı bulunmuştur. Çözünürlüğün 0.7M'a kadar asit konsantrasyonunun artması ile arttığı 0.7M'dan sonra ise asit konsantrasyonunun artması ile azaldığı bulunmuştur. Bu çalışmada aktivasyon enerjisi 26.17 kJ/mol⁻¹ olarak hesaplanmıştır (Doğan ve Yartaşı, 2009).

Üleksitin amonyum nitrat çözeltilerinde çözünme kinetiğinin incelendiği diğer bir araştırmada çözünürlüğün amonyum nitrat konsantrasyonu ve sıcaklığın artması ile arttığı tanecik boyutu ve katı/sıvı oranının artması ile azaldığı bulunmuştur. Aktivasyon

enerjisinin 58.2 kJ/mol^{-1} olarak hesaplandığı ve bu çalışmada çözünmenin kimyasal kontrollü olduğu bulunmuştur (Demirkıran, 2009).

Kalsine edilmiş üleksitin amonyum klorürlü çözeltilerde çözünme kinetiğinin incelendiği bir çalışmada çözünmenin 413°K 'e kadar arttığı ve daha yüksek sıcaklıklarda ise azaldığı tespit edilmiştir. Çözünmenin reaksiyon sıcaklığı ve amonyum klorür konsantrasyonunun artmasıyla arttığı ve katı sıvı oranının artması ile azaldığı bulunmuştur. Çözünmenin ikinci dereceden yalancı homojen modele uyduğu bulunmuş ve aktivasyon enerjisi $64.25 \text{ kJ/mol}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır (Demirkıran ve Künkül, 2008).

Üleksitin asetik asit çözeltilerindeki çözünürlüğünün incelendiği çalışmada, çözünürlüğün asit konsantrasyonu ve sıcaklığın artması ile arttığı, katı/sıvı oranı ve tanecik boyutunun artması ile azaldığı tespit edilmiştir. Çözünmenin kimyasal reaksiyon kontrollü olduğu tespit edilmiş ve aktivasyon enerjisi 55.8 kJ/mol^{-1} olarak hesaplanmıştır (Ekmekyapar ve ark., 2008).

Üleksitin amonyum karbonat çözeltilerindeki çözünürlüğünün incelendiği bir araştırmada, çözünürlüğün konsantrasyon ve sıcaklık artışı ile arttığı, tanecik boyutu artışı ile azaldığı bulunmuştur. Ayrıca, karıştırma hızının çözünme üzerine etkisinin olmadığı görülmüştür. Çözünmenin birinci dereceden yalancı homojen modele uyduğu bulunmuştur. Aktivasyon enerjisi ise $53.06 \text{ kJ/mol}^{-1}$ olarak hesap edilmiştir (Demirkıran ve Künkül, 2009).

Üleksitin amonyum asetat çözeltilerindeki çözünürlüğünün araştırıldığı bir çalışmada çözünürlüğün sıcaklık ve konsantrasyon artışı ile arttığı, tanecik boyutu ve katı/sıvı oranı artışı ile azaldığı bulunmuştur. Karıştırma hızının çözünme hızı üzerinde etkili olmadığı, çözünmenin ise kimyasal kontrollü olduğu tespit edilmiştir. Yapılan bu çalışmada aktivasyon enerjisi ise 55.7 kJ/mol^{-1} olarak hesaplanmıştır (Demirkıran, 2007).

Kalsine edilmiş üleksitin amonyum karbonat çözeltilerindeki çözünürlüğünün incelendiği bir çalışmada çözünmenin konsantrasyon ve sıcaklıkla arttığı katı/sıvı oranının artışıyla azaldığı bulunmuştur. Karıştırma hızının ise çözünme hızı üzerinde etkisiz olduğu bulunmuştur. Çözünmenin birinci dereceden yalancı homojen modele uyduğu tespit edilmiş, aktivasyon enerjisi ise 35.3 kJ/mol^{-1} olarak hesaplanmıştır (Künkül ve Demirkıran, 2007).

Üleksitin perklorik asit içerisindeki çözünürlüğünün incelendiği diğer bir çalışmada ise çözünürlüğün sıcaklık, asit konsantrasyonu ve karıştırma hızı artışıyla arttığı ve tane boyutu artışıyla azaldığı bulunmuştur. Çözünmenin Avrami modeline uyduğu tespit edilerek, aktivasyon enerjisi $19.12 \text{ kJ/mol}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır (Demirkıran ve Künkül, 2007).

Üleksitin okzalik asit çözeltilerindeki çözünürlüğünün incelendiği bir çalışmada çözünürlüğün sıcaklık ve asit konsantrasyonu artışıyla arttığı tanecik boyutu artışıyla azaldığı bulunmuştur. Karıştırma hızının çözünme hızı üzerine etki etmediği tespit edilmiştir. $140 \text{ }^{\circ}\text{C}$ de hazırlanan örneğin en yüksek çözünme oranına ulaştığı görülmüştür. Çözünmenin difüzyon kontrollü olduğu tespit edilmiş, aktivasyon enerjisi ise $7.20 \text{ kcal/mol}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır (Alkan ve ark., 2004).

Üleksitin amonyum sülfatlı çözeltilerde çözünme kinetiğinin incelendiği diğer bir çalışmada çözünmenin sıcaklık, konsantrasyon ve karıştırma hızı ile arttığı katı/sıvı oranı ve tanecik boyutu artışı ile azaldığı bulunmuştur. Çözünmenin kül filminden difüzyon kontrollü olduğu bulunmuştur. Aktivasyon enerjisi ise 83.5 kJ/mol^{-1} olarak hesaplanmıştır (Künkül ve ark., 2003).

Üleksitin sülfürik asit çözeltilerindeki çözünürlüğünün farklı kalsinasyon ve reaksiyon sıcaklıklarında incelendiği çalışmada $160 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ye kadar kalsinasyon sıcaklığının çözünme hızını arttırdığını, 160°C 'den 650°C 'ye kadar olan kalsinasyon sıcaklıklarının çözünme hızını azalttığı tespit edilmiştir. Bu davranışın da $160 \text{ }^{\circ}\text{C}$ den sonra üleksitin sinterleşmesinden dolayı olduğu kabul edilmiştir. Çözünmenin birinci dereceden yalancı homojen modele uyduğu bulunmuş ayrıca aktivasyon enerjileri orijinal cevher için 46 kJ/mol^{-1} , $160 \text{ }^{\circ}\text{C}$ de kalsine edilen örnek için $57.30 \text{ kJ/mol}^{-1}$, $650 \text{ }^{\circ}\text{C}$ de kalsine edilen örnek için $41.06 \text{ kJ/mol}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır (Künkül ve ark., 1997).

Üleksitin karbondioksit ile doyurulmuş sulardaki çözünürlüğünün incelendiği çalışmada 150°C de kalsine edilmiş üleksitin çözünmesinin maksimum olduğu bulunmuştur. Ayrıca aktivasyon enerjisi 51.7 kJ/mol^{-1} olarak hesaplanmıştır. (Kocakerim ve ark., 1993).

Üleksitin korbondioksit ile doyurulmuş amonyaklı çözeltilerdeki çözünürlüğünün incelendiği bir çalışmada çözünürlüğün amonyum konsantrasyonu ve sıcaklık artışı ile arttığı, katı/sıvı oranı ve tanecik boyutunun artması ile azaldığı

bulunmuştur. Çözünmenin birinci dereceden yalancı homojen modele uyduğu tespit edilerek aktivasyon enerjisi 55 kJ/mol^{-1} olarak hesaplanmıştır (Künkül ve ark., 1997).

Üleksit mineralinin sitrik asit çözeltilerinde çözünme kinetiğinin incelendiği çalışmada çözünmenin kimyasal kontrollü olduğu tespit edilmiş, aktivasyon enerjisi 39.4 kJ/mol^{-1} olarak hesaplanmıştır (Ekmekyapar ve ark., 2010).

Üleksitin fosforik asit çözeltilerindeki çözünürlüğünün incelendiği diğer bir çalışmada çözünmenin katı/sıvı oranı ve tanecik boyutunun artması ile azaldığı, asit konsantrasyonuyla ise, 1M'a kadar asit konsantrasyonu artışıyla arttığı ve 1M'dan sonra asit konsantrasyonunun artması ile azaldığı tespit edilmiştir. Bu çalışmada çözünmenin kimyasal kontrollü olduğu bulunmuştur (Tunç, 2008).

Kolemanitin potasyum hidrojen fosfat çözeltilerindeki liçing kinetiğinin incelendiği bir çalışmada, reaksiyon sıcaklığı, potasyum hidrojen sülfat konsantrasyonu, karıştırma hızı, katı/sıvı oranı ve tane boyutu parametreleri değişken olarak kabul edilmiştir. Çözünme hızının artan sıcaklıkla artarken, artan katı/sıvı oranı ile azaldığı bulunmuştur. Karıştırma hızının çözünme hızı üzerinde 100-500 rpm arası çok etkili olduğu, 500-700 rpm arası ise az etkili olduğu tespit edilmiştir. Çözünmenin küll filminden difüzyon kontrollü olduğu bulunmuş ve aktivasyon enerjisi 26.34 kJ/mol olarak hesaplanmıştır (Guliyev, ve ark., 2012).

Üleksitin yüksek sıcaklıklarda borakslı çözeltilerde çözünürlüğünün incelendiği diğer bir çalışmada, üleksitin çözünürlüğünün sıcaklığın artması ile arttığı ve tane boyutunun ve katı/sıvı oranının artması ile azaldığı bulunmuştur. Ayrıca çözünme hızının tam süspansiyon sağlandıktan sonra karıştırma hızından bağımsız olduğu tespit edilmiştir. Aktivasyon enerjisi 42.53 kJ/mol olarak hesaplanmıştır (Kuşlu ve ark., 2010).

Borakslı çözeltilerde okzalik asit reaksiyonu ile borik asit üretiminin incelendiği bir çalışmada, çözünme işleminin difüzyon kontrollü olduğu tespit edilmiş ve aktivasyon enerjisi ise $12.89 \text{ kJ/mol}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır (ZareNezhad, 2003).

Tinkalin fosforik asit çözeltilerindeki çözünme kinetiğinin incelendiği bir çalışmada sıcaklık için 10,20,30 ve 50°C , asit konsantrasyonu için ağırlıkça %0.8, %1, %5, %25 lik fraksiyonlar, katı/sıvı oranı için %2, %5, %7 ve %10'luk fraksiyonlar, tane boyutu için 500-700, 700-1000, 1000-1600, 1600 μm boyutları ve karıştırma hızı için 50, 200, 350, 500, 700 ve 900 rpm'lik değerler kullanılmıştır. Bu çalışmada çözünmenin birinci dereceden yalancı homojen modele

uyduğu ve ayrıca çözünmenin asit konsantrasyonu, karıştırma hızı ve sıcaklığın artması ile arttığı, katı/sıvı oranı ve tanecik boyutunun artması ile azaldığı tespit edilmiştir. Bu çalışmada aktivasyon enerjisini $42.28 \text{ kJ/mol}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır (Abalı ve ark., 2007).

Tinkalin okzalik asit çözeltilerindeki çözünürlüğünün incelendiği diğer bir çalışmada çözünmenin sıcaklık ve karıştırma hızının artması ile arttığı, katı/sıvı oranı ve tanecik boyutunun artması ile azaldığı bulunmuştur. Aktivasyon enerjisi ise, $35.14 \text{ kJ/mol}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. Ayrıca, çözünmenin kül filminden difüzyon kontrollü olduğu tespit edilmiştir (Abalı ve ark., 2006).

Kolemanitin amonyum sülfat çözeltilerindeki çözünürlüğünün incelendiği bir çalışmada, çözünürlüğün amonyum sülfat konsantrasyonu ve sıcaklık artışı ile arttığı, katı/sıvı oranı ve tanecik boyutu artışı ile azaldığı bulunmuştur. Çözünmenin kimyasal reaksiyon kontrollü olduğu tespit edilmiş, aktivasyon enerjisi ise $40.46 \text{ kJ/mol}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır (Tunç ve ark., 2006).

Kolemanitin Sülfür dioksit ile doyurulmuş borik asit çözeltilerindeki çözünürlüğünün incelendiği çalışmada çözünürlüğün tane boyutu ve katı/sıvı oranının artışıyla azaldığı, sıcaklık artışıyla arttığı karıştırma hızının ise, çok az etki ettiği tespit edilmiştir. Çözünmenin Avrami modeline uyduğu tespit edilerek aktivasyon enerjisi $50.15 \text{ kJ/mol}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır (Kurtbaş ve ark., 2006).

Kolemanitin okzalik asit çözeltilerindeki çözünme kinetiğinin incelendiği çalışmada çözünmenin sıcaklık artışıyla arttığı, tanecik boyutunun artışıyla azaldığı bulunmuştur. Asit konsantrasyonunun ise, 0.25M 'a kadar artışıyla çözünmenin arttığı 0.25M 'dan sonra ise azaldığı tespit edilmiştir. Çözünmenin kül filminden difüzyon kontrollü olduğu bulunmuş, aktivasyon enerjisi ise 9.50 kJ/mol^{-1} olarak hesaplanmıştır (Alkan ve Doğan, 2003).

Kolemanitin kükürt dioksit ile doyurulmuş sulardaki çözünürlüğünün incelendiği çalışmada çözünürlüğün katı/sıvı oranı ve tanecik boyutu artışıyla azaldığı sıcaklık artışı ile arttığı karıştırma hızının ise, çözünmeye etki etmediği bulunmuştur. Çözünürlüğün kimyasal reaksiyon kontrollü olduğu tespit edilmiş ve aktivasyon enerjisi ise $39.53 \text{ kJ/mol}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır (Küçük ve ark., 2002).

Kolemanitin fosforik asit çözeltilerindeki çözünürlüğünün incelendiği bir çalışmada çözünürlüğün katı/sıvı oranı ve tanecik boyutu artışı ile azaldığı, sıcaklık

artışı ile arttığı ve karıştırma hızının ise etki etmediği bulunmuştur. Çözünürlüğün yüzey kimyasal kontrollü olduğu tespit edilmiş ve aktivasyon enerjisi $53.91 \text{ kJ/mol}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır (Temur ve ark., 2000).

Kolemanitin klorla doyurulmuş sulardaki çözünürlüğünün incelendiği bir çalışmada çözünürlüğün tanecik boyutu ve katı/sıvı oranı artışı ile azaldığı, sıcaklık artışı ile arttığı karıştırma hızının ise, etkili olmadığı tespit edilmiştir. Çözünürlüğün kimyasal kontrollü olduğu bulunmuş ve aktivasyon enerjisi ise, $35.56 \text{ kJ/mol}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır (Ceyhun ve ark., 1999).

Kolemanit mineralinin karbondioksitli sulardaki çözünürlüğünün incelendiği çalışmada, mineralin hem orijinal ve hem de $50 \text{ }^\circ\text{C}$ ile $700 \text{ }^\circ\text{C}$ arasında kalsine edilmiş örneklerinin çözünürlüğü incelenmiştir. Kolemanit mineralinin kalsine edilen örneklerinin çözünürlüğü daha yüksek bulunmuştur. Çözünmenin en yüksek olduğu sıcaklık $450\text{-}600^\circ\text{C}$ olarak bulunmuştur (Gülensoy ve Kocakerim., 1978).

Tinkal mineralinden sülfürik asit kullanarak borik asit ve sodyum sülfat üretmek amacıyla yapılan bir çalışmada, yüksek saflıkta borik asit ve sodyum sülfat elde edilmiştir (Emir, 1979).

2.2. Reaksiyon Kinetiği

Kimyasal kinetik, bir tepkimenin belli koşullarda hangi hızla ilerlediğini, tepkime hızının hangi faktörlere bağlı olduğunu, tepkimelerin hangi basamakları izlediğini ve tepkime sonucunda oluşan ürünlerin oluşma şartlarını inceler. Kimyasal tepkimeler tek fazlı (homojen tepkime) ya da birden çok faz içeren (heterojen tepkime) ortamlarda gerçekleşebilir. Birden çok faz içeren katı-sıvı tepkimelerinde istenen veya istenmeyen maddenin çözümlenerek çözeltiliye alınması işlemi, liçing olarak adlandırılır.

Reaksiyon sistemleri homojen ve heterojen olmak üzere iki gruba ayrılmaktadır.

1. Homojen Reaksiyonlar: Reaksiyona giren maddeler ve reaksiyon ürünlerinin tek bir fazdan oluştuğu reaksiyonlardır. Faz: katı, sıvı veya gaz olabilir. Katalitik veya katalitik olmayan reaksiyonlar şeklinde incelenir.

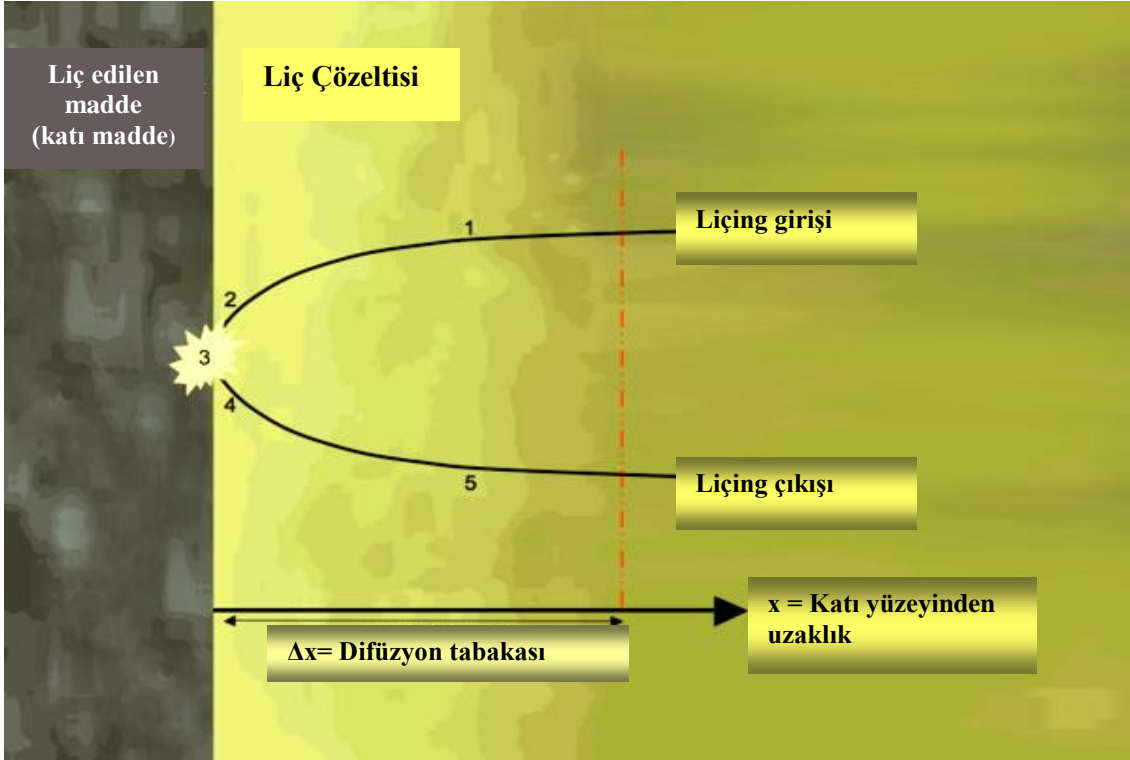
2. Heterojen Reaksiyonlar: Reaksiyonun oluşması için en az iki faz gerekmektedir. Fazların temas şekilleri, ara yüzey alanları, sıcaklık ve basınç, reaksiyon kabının şekli,

akışkan fazın difüzyon karakteristikleri gibi reaksiyon hızını etkileyen parametreler bulunmaktadır. Katalitik olan veya olmayan reaksiyonlar şeklinde incelenir (Eti, 2009).

Liç işlemi uygun çözücü bir reaktifle, cevherin tamamının veya bir kısmının seçimli olarak çözülmesi işlemidir. Liç olayı bir katı ile sıvı çözücü arasındaki tepkime sonucu katının çözünmesi olarak da düşünülebilir. Liçing işlemlerinde tepkime hızı, tepkimeye giren yada tepkime sonucu oluşan ürünlerin miktarının zamanla değişimini göstermektedir. Liç işlemlerinde, genellikle, tepkime hızı zamanla azalmaktadır. Bu durumun tepkime ilerledikçe tepkimenin meydana geldiği yüzeyin küçülmesinden, çözücü derişiminin azalmasından yada katı yüzeyinde yeni bir tabakanın oluşmasından kaynaklandığı kabul edilir. Liç işlemlerinde çözünme hızı doğrudan aktivasyon enerjisine bağlıdır. Liç işlemlerinde aktivasyon enerjisinin büyüklüğü çözünmenin zor olduğunu, küçüklüğü ise, çözünmenin kolay olduğunu göstermektedir (Aydoğan, 2000).

Liç olayı heterojen bir proses olarak kabul edilir. Liç reaksiyonları heterojen bir faz, sıvı bir reaktif veya reaktifler karışımı ve katıdan oluşan bir ortamda gerçekleşmektedir. Liç şartlarının belirlenmesindeki etkin faktörlerden biri, çözündürülecek olan taneciği boyutu ve şeklidir. Oldukça küçük tanecik boyutlarındaki katıdan oluşan bir sistemin düşük katı/sıvı oranlarındaki liçi esnasında ortam homojen kabul edilebilir. Bu sistemin liç kinetiğinin açıklanmasında homojen reaksiyon modelleri kullanılabilir. Fakat genel olarak böyle bir modelleme liç ortamında meydana gelen reaksiyonları açıklamada yeterli kabul edilmemektedir. Bu nedenle liç proseslerinin kinetik tanımlanması yapılırken heterojen faz modelleri kullanılmaktadır (Ermiş, 2011).

Liçing prosesinin basit bir şeması aşağıda görülmektedir (Şekil 2.1).



Şekil 2.1. Liçing prosesinin örnek şeması (Anonim e, 2012)

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

- 1- Reaktanın difüzyon tabakasından katıya doğru difüzyonu(Δx)
- 2- Katı üzerine reaktanın adsorpsiyonu
- 3- Reaktan ile katı arasında kimyasal reaksiyon oluşması
- 4- Katıdan ürünün desorpsiyonu
- 5- Liçing sonunda oluşan ürünün difüzyon tabakasından ana çözeltiliye doğru difüzyonu (Δx)

Bir çözeltilde difüzyon hızı, Fick Yasası ile yönetilir:

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

J= Birim zamanda yüzeyden difüzleneren madde miktarı

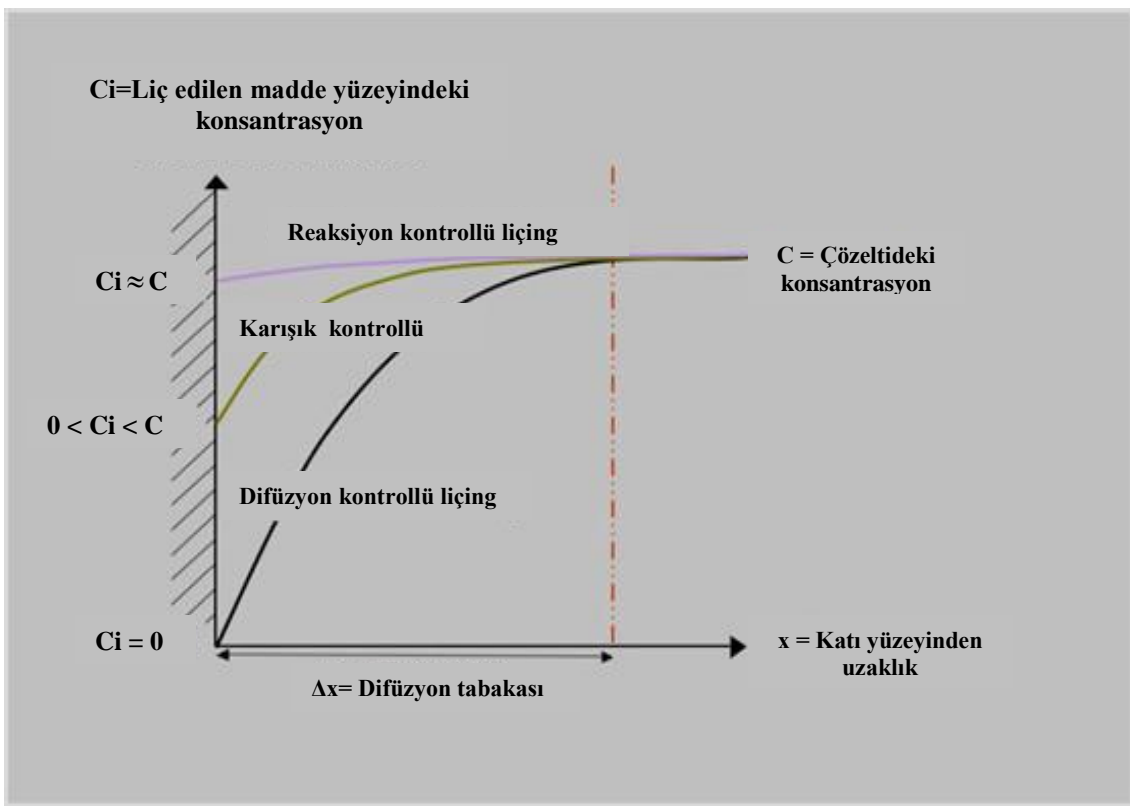
A= Reaksiyona giren taneciğin yüzey alanı

D = Difüzyon katsayısı (birim yüzey / birim zaman)

dC/dx = Konsantrasyonun uzaklıkla değişimi

Liçing hızı liçing yüzey alanına, difüzyon katsayısına ve konsantrasyonun uzaklıkla değişimi olan $\frac{dC}{dx}$ 'e bağlıdır. Aynı zamanda konsantrasyon değişiminin de difüzyon tabakasının kalınlığına(Δx) bağlı olduğu kabul edilmektedir.

Liç işlemi uygulanan bir katının yüzeyindeki reaktan konsantrasyonunun değişim grafiği aşağıda görülmektedir (Şekil 2.2).



Şekil 2.2. Liç işlemi uygulanan maddenin yüzeyindeki reaktan konsantrasyonunun değişim grafiği (Anonim e, 2012)

Liçing reaksiyonlarında en yavaş basamak, hızı kontrol eden basamaktır. Hız kontrol prosesine bağlı olarak, reaksiyonun kimyasal veya fiziksel kontrollü olduğu tespit edilebilir.

2.3. Katalitik olmayan akışkan-katı reaksiyonları

Heterojen katalitik olmayan reaksiyonlar kimya endüstrisi uygulamalarında önemli bir yere sahiptir. Bu tür reaksiyonlar, çöktürme ve mineral liçi gibi farklı ürünlerin elde edilebildiği alanlarda kullanılmaktadır. Katı ve akışkan arasındaki reaksiyon prosesi aşağıda belirtilen basamaklardan oluşmaktadır. Bu reaksiyon basamakları ardışıktır. Bu nedenle en yavaş basamak reaksiyon hızını belirlemektedir. Farklı sistemlerde meydana gelen reaksiyonlar için, hız bağıntıları matematik modellerle belirlenmektedir. Reaksiyon sonunda elde edilen veriler ile belirlenen modelden elde edilecek kinetik veriler, reaksiyon sisteminin tasarımını ve prosesin işletilmesini kolaylaştırmaktadır. Bir yüzey üzerinde meydana gelen katı-akışkan reaksiyonu, akışkan reaktanın katı yüzeyine olan kimyasal adsorpsiyonuna bağlıdır. Buna göre, katı-akışkan yüzey reaksiyon sistemlerinin aşağıdaki basamaklara göre meydana geldiği kabul edilir (Aktaş, 2008).

- 1- Katıyı çevreleyen akışkan film tabakasından akışkan reaktanların katı yüzeyine difüzyonu.
- 2- Poröz katı tabakasından akışkan reaktanların katının merkezine doğru difüzyonu.
- 3- Katı reaktan yüzeyinde akışkan reaktanların adsorpsiyonu.
- 4- Katı yüzeyi ile kimyasal reaksiyon.
- 5- Katı reaktan yüzeyinden akışkan ürünlerin desorpsiyonu,
- 6- Katıyı çevreleyen akışkan film tabakası içerisinde ürünlerin ana akışkan faz içine ters difüzyonu.

Bu basamaklar ardışık olarak meydana geldiği için bu basamaklardan hangisi yavaş ise, bu basamak reaksiyon hızını belirlemektedir. Bunun yanında tek basamaklı hız belirleyici prosesler sınırlıdır. Katı-akışkan reaksiyonların çoğu ardışık olan birden çok basamaktan meydana gelir (Aktaş, 2008).

Katı-akışkan sistemlerde katı ürünü çevreleyen bir ürün tabakasının oluşumu, reaksiyon sırasında katının şeklinin ve hacminin değişmesi problem oluşturabilir. Bu reaksiyonlarda, katı ile akışkan etkileşerek reaksiyonu meydana getirirler. Farklı şekillerde meydana gelen katalitik olmayan akışkan-katı reaksiyon sistemleri aşağıdaki durumlardan biri ile gösterilebilir;

Akışkan + Katı Reaktanlar → Akışkan ürünler

Akışkan + Katı Reaktanlar → Katı ürünler

Akışkan + Katı Reaktanlar → Akışkan ve katı ürünler

Katı Reaktanlar → Akışkan ürünler

Katı Reaktanlar → Akışkan ve katı ürünler

Katalitik olmayan heterojen akışkan-katı reaksiyonların analizinde, öncelikle elde edilen verilerin doğru bir şekilde yorumlanmasını sağlayan kavramsal bir model seçilmelidir. Daha sonra seçilen modele uygun olarak reaksiyon sistemindeki değişkenler arasındaki ilişkileri gösteren denklemler kurulmalıdır.

Katalitik olmayan akışkan katı reaksiyonlarında, genellikle, kullanılan iki model vardır.

Bunlar;

- 1- İlerleyen dönüşüm modeli
- 2- Reaksiyona girmemiş çekirdek modelidir.

2.3.1. İlerleyen dönüşüm modeli

Bu modelde akışkan reaktanın katı tanecik içerisine girerek taneciğin her noktasında reaksiyon verdiği kabul edilir. Bu tip reaksiyonlarda reaksiyonun taneciğin içerisinde farklı noktalarda ve farklı hızlarda meydana geldiği bu nedenle katı reaktanın sürekli değişerek ve ilerleyerek ürünlere dönüştüğü kabul edilmektedir.

2.3.2. Reaksiyona girmemiş çekirdek modeli

Bu modelde, reaksiyonun önce katı parçacığın dış kabuğunda olduğu ve reaksiyon bölgesi katının içine doğru ilerledikçe, tamamen ürüne dönüşen madde ve inert bir katı kısmın kaldığı kabul edilir. Bu katı kısma “kül” denir. Bu nedenle taneciğin merkezinde reaksiyon süresince herhangi bir zamanda küçülen reaksiyona girmemiş bir çekirdeğin kaldığı kabul edilir (Aktaş, 2008).

Reaksiyona girmemiş çekirdek modeli iki kısımda incelenir.

- 1- Sabit boyutlu tanecik
- 2- Büzülen tanecik

2.3.2.1. Sabit boyutlu küresel tanecikler için reaksiyona girmemiş çekirdek modeli

Akışkan-katı etkileşmesiyle meydana gelen reaksiyon sonucunda katının çevresi, oluşan ürün tarafından ince bir tabaka şeklinde sarılır, oluşan bu tabakaya kül tabakası denir. Böylece katı taneciğin boyutunda bir değişme olmaz. Bu model için akışkan-katı arasında gerçekleşen reaksiyonların meydana gelme aşamaları beş kademeli olarak belirlenmiştir (Eti, 2009).

1. Akışkan reaktanın, akışkan ana külesinden kül filminin yüzeyine gelinceye kadar akışkan filminden difüzyonu.
2. Akışkan reaktanın, kül filmi yüzeyinden reaksiyona girmemiş çekirdek yüzeyine gelinceye kadar kül filminden difüzyonu.
3. Katı reaktan yüzeyine gelen akışkan reaktanın, yüzeyde katı ile reaksiyona girmesi.
4. Çekirdek yüzeyinde meydana gelen akışkan ürünlerin, kül filmi tabakasından geçerek akışkan filmine difüzyonu.
5. Akışkan filmine gelen bu ürünlerin akışkan külesine geri dönebilmesi için akışkan filminden akışkan ana külesine difüzyonu.

Model seçiminde esas olan, kademelerin reaksiyon üzerine gösterdikleri direnç etkisinin belirlenmesidir. Genel olarak gerek sabit boyutlu parçacıklar için gerekse küçülen tanecikler için reaksiyonun bir dirençle kontrol edildiği kabul edilir. En yüksek direnci gösteren kademe reaksiyon hızını kontrol eden kademedir. Bu kademelerden faydalanarak sistemin akışkan filmde difüzyon kontrollü, kül filmde difüzyon kontrollü veya kimyasal kontrollü olduğu belirlenebilir (Tunç, 1994).

- 1- Akışkan Filminden Difüzyon Kontrollü: Akışkan filmi direncinin reaksiyonu hızını kontrol ettiği modeldir.
- 2- Kül Filminden Difüzyon Kontrollü: Kül filmi direncinin reaksiyon hızını kontrol ettiği modeldir.
- 3- Kimyasal Reaksiyon Kontrollü: Akışkan doğrudan taneciğin yüzeyi ile temas ederse, bu basamak reaksiyon hızını kontrol eder.

2.3.2.2. Büzülen tanecik modeli

Bu modelde, reaksiyon ilerledikçe taneciğin çevresinde herhangi bir kül tabakası oluşmaz ve tanecik giderek küçülür. Kül tabakası oluşmadığından reaksiyon ilerledikçe tanecik giderek küçülür ve bir kül filmi direncide oluşmaz. Ancak tanecik çevresinde daima bir akışkan filmi bulunacaktır.

Böyle bir sistemde reaksiyonun ilerleyişi üç kademededen meydana gelir;

1. Akışkan reaktanın, akışkan ana kütlelerinden geçerek katı reaktan yüzeyine gelinceye kadar olan akışkan filminden difüzyonu.
2. Katı reaktan üzerine gelen akışkan reaktanın, yüzeyde katı ile reaksiyona girmesi.
3. Oluşan akışkan ürünün, katının yüzeyinde akışkan filmi geçerek tekrar akışkanın ana kütlelerine difüzyonu.

Bu sistemde her üç kademenin direncide hızı kontrol edebilir. Bu sistemde de reaksiyonun hızının sadece bir dirençle kontrol edildiği kabul edilir. Sonuç olarak büzülen tanecik modeline uyan bir sistem ya akışkan filminden difüzyonla ya da kimyasal reaksiyonla kontrol edilen bir sistem olacaktır.

Reaksiyon kinetiğini belirlemek için elde edilen modellerin çıkarılmasında genellikle;

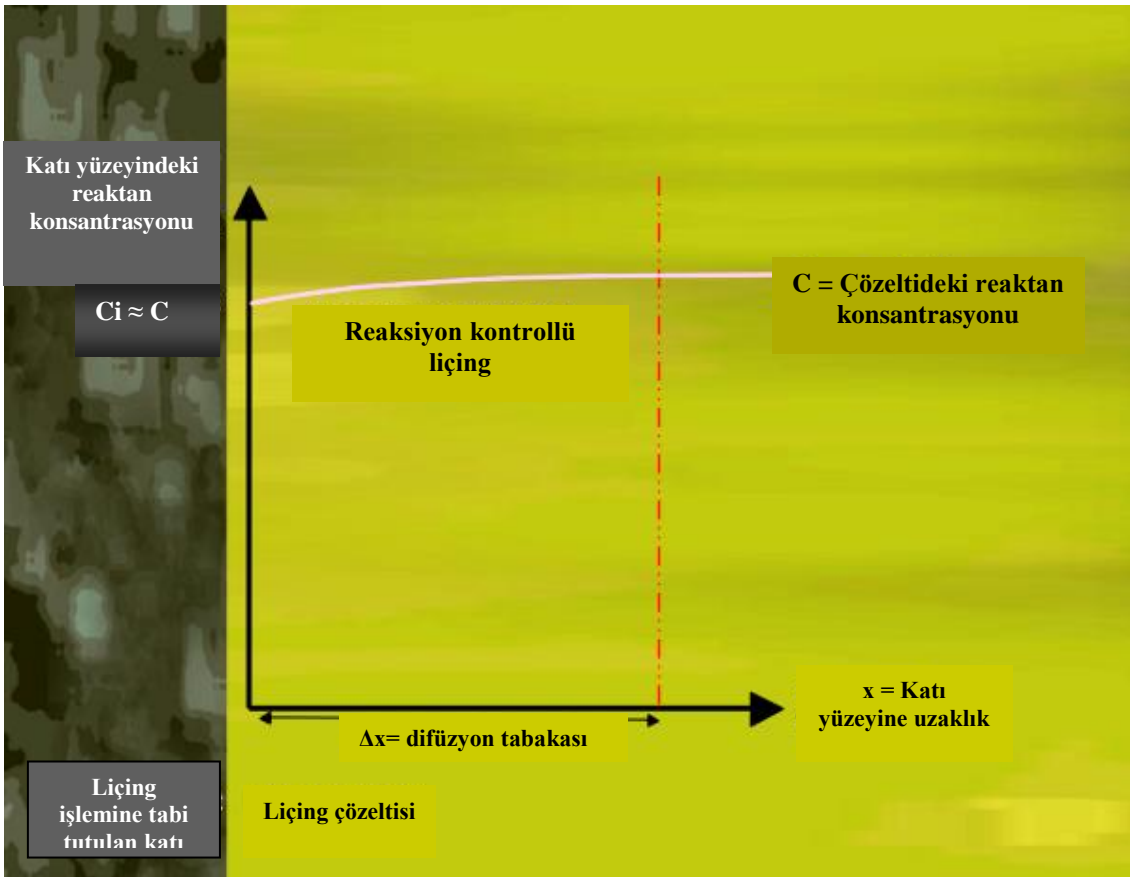
1. Katı taneciğinin küresel olduğu,
2. Katının büyük bir kısmının, aynı boyutta ve poroz olmadığı,
3. Reaksiyon boyunca tanelerin kırılmadığı yani tane boyutunun değişmediği,
4. Tanelerin iç sıcaklık gradientinin, tanecikler küçük seçildiği için, ihmal edildiği,
5. Ürün tabakasına doğru tanelerin gaz fazı difüzyon direncinin olmadığı,
6. Reaksiyon süresince, katıdaki etkin ısı iletkenliği ve etkin difüzyondaki değişimler reaktan ve ürün arasındaki reaksiyonun bir dereceye kadar lineer olduğu,
7. Reaksiyonun aktivasyon enerjisi, etkin difüzyon katsayısı, termal iletkenlik, ısı ve kütle transfer katsayıları, reaksiyon ısısı gibi parametreler reaksiyon süresince sıcaklık ve konsantrasyon değişimleriyle sabit kaldığı,
8. Her bir taneciğin reaksiyonu, reaktan ve ürünleri ayıran keskin bir ara yüzeyde devam ettiği kabul edilmektedir.

Akışkan-katı reaksiyon adımlarında hız kontrol kademesi ve kinetiği hakkında karar verilirken sıcaklık, tane boyutu, zaman gibi parametreler dikkate alınmalıdır. Sıcaklık kimyasal kontrollü işlemlere etki etmektedir. Zaman, akışkan filminin etkisini

belirgin şekilde ayırırken; Kül filmi difüzyonu ile kimyasal kontrollü direnci ayırmada yetersiz kalmaktadır. Tane boyutu bu durumda önem kazanır. Değişik tane boyutlarına (R) karşı zaman (t) grafik edildiğinde tane boyutu faktörü ortaya çıkar. Eğer t; R ile orantılı ise kimyasal reaksiyon kontrollü, R^2 ile orantılı ise kül filminden difüzyonla kontrol, R 1,5-2 ile orantılı ise akışkan filminden difüzyonla kontrol edildiği söylenebilir (Levenspiel, 2012).

2.4. Reaksiyon kontrollü liçing eşitlikleri

Reaksiyon kontrollü liçing de katı yüzeyindeki reaksiyonun hızı, difüzyon hızından daha yavaştır. Reaktanın katı yüzeyindeki konsantrasyonunun ana çözültideki konsantrasyon ile yaklaşık olarak aynı olduğu kabul edilir. Kimyasal reaksiyonun hızı kontrol eden basamak olduğu bu tür liçing proseslerinde, aktivasyon enerjisi genellikle 40-100 kJ/mol civarındadır (Anonim e, 2012).



Şekil 2.3. Reaksiyon kontrollü liçing grafiği (Anonim e, 2012)

Reaksiyon kontrollü liçingde (Şekil 2.3), şekilde görüldüğü gibi;

$C_i \approx C$ 'dir.

Reaksiyon kontrollü liçing için bazı eşitlikler türetilmiştir. Bunlar;

heterojen bir reaksiyonun reaksiyon hızı, örneğin bir mineral ile asit reaksiyonunun hızı asit konsantrasyonu sabit olmak koşulu ile aşağıdaki formül ile ifade edilebilir.

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

W= Liç işlemine tabi tutulan taneciğin t zamanındaki ağırlığı

k = Hız sabiti

A= Taneciğin yüzey alanı

C = Akışkan reaktan konsantrasyonu (sabit)

Liç işlemine tabi tutulacak katıların farklı geometrik şekillerine göre çeşitli kinetik ifadeler türetilir. Örneğin;

Düz yüzey: Yüzey, liçing işlemi boyunca sabittir.

Eşitlik 2.2 den faydalanılarak;

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

$$-\int_{W_0}^W dW = k.A.C \int_{t_0}^t dt \quad (2.3)$$

$$W_0 - W = k.A.C.t$$

Eşitliği elde edilir. Ayrıca reaksiyon hız sabiti k, (W₀-W) ile t arasında çizilecek grafik yardımıyla da bulunabilir.

Küre: Bu şekil geometriye sahip katıların liçing işlemleri sırasında yüzey alanı zamanla azalır (Büzülen tanecik modeli).

Liç işlemine tabi tutulan taneciğin yarı çapı r olarak kabul edilirse, A ve W'nin r cinsinden değerleri;

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

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

şeklinde yazılabilir. 2.5 eşitliğinden r değeri çekilerek;

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

Olur. Eşitlik 2.6 da elde edilen r değeri, Eşitlik 2.4 de yerine yazılarak,

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

eşitliği elde edilir.

Eşitlik 2.7 de elde edilen A değeri, Eşitlik 2.2 de yerine yazılarak,

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

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

$$-\frac{dW}{dt} = k^1.W^{\frac{2}{3}}$$

$$-\int_{w_0}^w \frac{dW}{W^{\frac{2}{3}}} = k^1 \int_{t_0}^t dt \text{ bu eşitliğin integrali,}$$

$$3.\left(W_0^{\frac{1}{3}} - W^{\frac{1}{3}} \right) = k^1.t \quad (2.8)$$

eşitliğini verir.

Ayrıca reaksiyon hız sabiti k^1 , $(W_0^{\frac{1}{3}} - W^{\frac{1}{3}})$ 'ün t'ye karşı çizilen grafiğinin eğiminden de bulunabilir.

Yukarıda yazılan eşitlik, reaksiyon kontrollü liç işlemi için geçerli bir eşitliktir. Bu eşitlik başlangıç ağırlığı ve belirli bir t anındaki ağırlık ölçülerek liçing ilerlemesini değerlendirmek için kullanılabilir. Ayrıca liçing, ilerlemesi ya yüzde yada çözünme kesri olarak ifade edilmektedir.

Çözünme kesri dikkate alınarak elde edilen kinetik eşitlikler

Liç edilmiş kesir (x) aşağıdaki gibi tanımlanır.

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

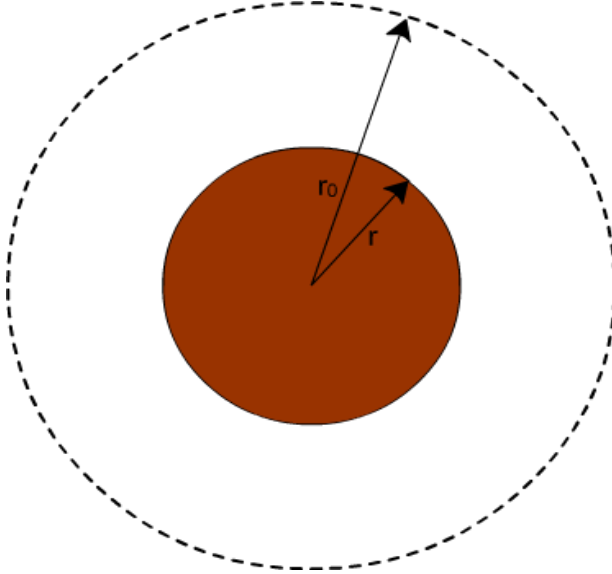
Küresel bir geometriye sahip olan bir tanecik için, çözünme kesri şu şekilde de ifade edilebilir;

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

veya

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

Küresel taneciklerin kimyasal reaksiyon kontrollü liçingi, çoğunlukla (Şekil 2.4) büzülen tanecik modeliyle tarif edilmektedir.



Şekil 2.4. Büzülen tanecik modeline göre liçing şeması

Bir heterojen reaksiyonun liçing hızını ifade eden genel eşitlik, Eşitlik 2.2'de gösterildiği gibi ;

$$-\frac{dW}{dt} = k.A.C \quad (2.12)$$

Küresel bir geometriye sahip bir taneciğin yüzey alanı (A) ve ağırlık (W) eşitlikleri, Eşitlik 2.4 ve Eşitlik 2.5'de gösterildiği gibi;

$$A = 4.\pi.r^2 \quad (2.13)$$

$$W = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3 \cdot \rho \quad (2.14)$$

şeklindedirler.

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

$$-\frac{dW}{dt} = -4 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot \rho \cdot \frac{dr}{dt} \quad (2.15)$$

eşitliği elde edilir.

2.4 ve 2.12 eşitlikleri, 2.2 eşitliğinde yerlerine yazılarak, aşağıdaki eşitlik elde edilir:

$$4 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot \rho \cdot \frac{dr}{dt} = 4 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot k \cdot C \quad (2.16)$$

Buradan hareketle,

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

$$r_0 - r = \frac{k \cdot C}{\rho} \cdot t \quad (2.17)$$

eşitliği elde edilir.

Eşitlik 2.11'deki r değeri, Eşitlik 2.14'de yerine yazılırsa;

kimyasal kontrollü liçingi, büzülen tanecik modeline göre ifade eden

$$1 - (1 - x)^{\frac{1}{3}} = \left(\frac{k \cdot C}{r_0 \cdot \rho} \right) \cdot t \quad (2.18)$$

hız eşitliği elde edilir.

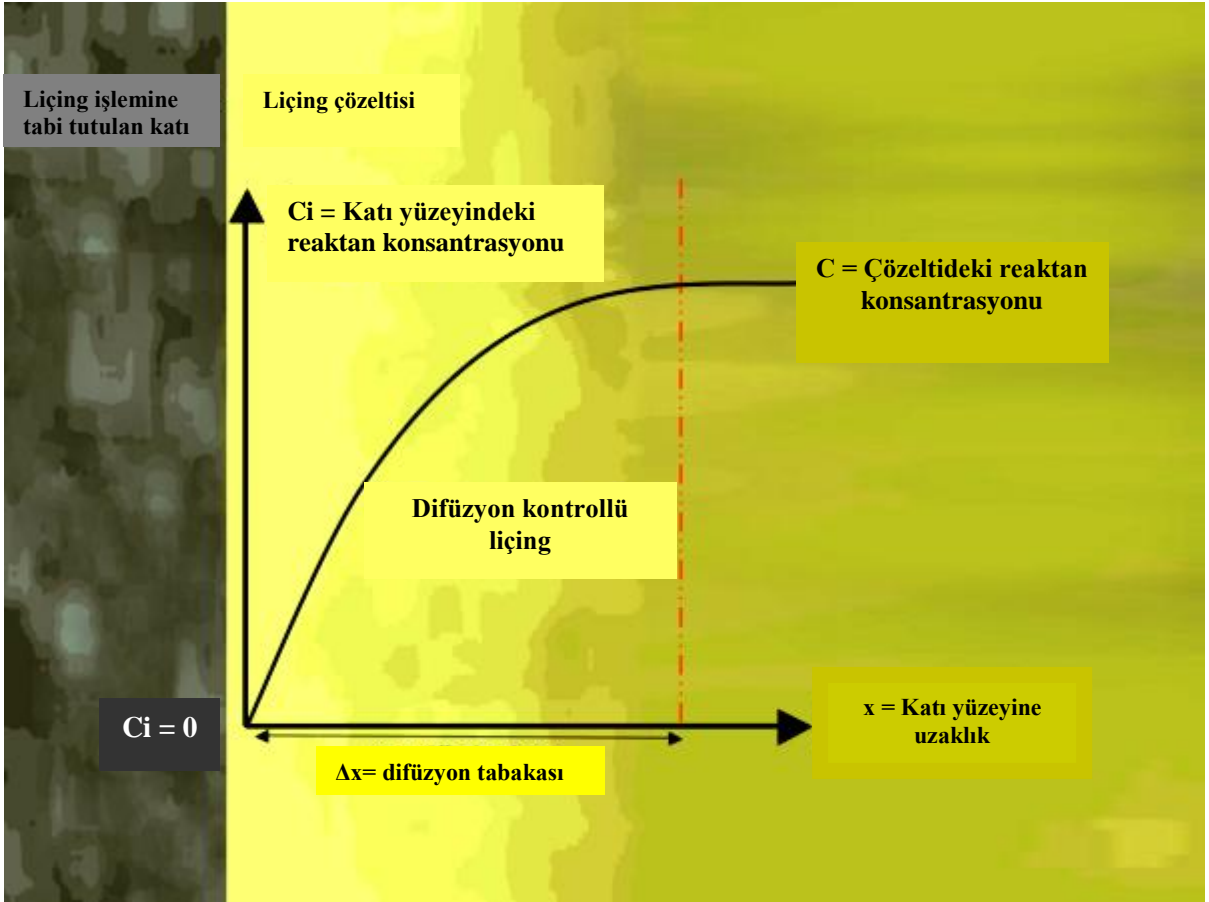
Eşitlik 2.15 den anlaşılacağı üzere, kimyasal kontrollü liçingi ifade eden büzülen tanecik modeline göre liçing hızı, tanecik yarıçapı ile ters orantılıdır. Eğer liç çözeltisinin konsantrasyonu sabit kabul edilirse ve liç edilen katının yoğunluğu da bilinirse;

$1 - (1 - x)^{\frac{1}{3}}$ ün t'ye karşı çizilen grafiğinin eğiminden hız sabiti bulunabilir.

Ayrıca, benzer eşitlikler, geometrileri matematiksel olarak tanımlanabilen küre den farklı şekildeki tanecikler için de türetilebilirler.

2.5. Difüzyon kontrollü liçing eşitlikleri

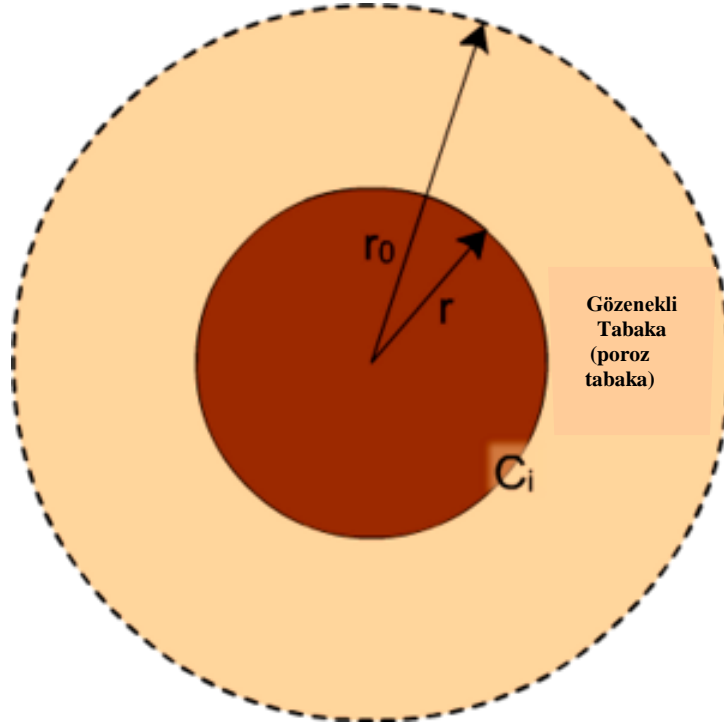
Bu tip proseslerde liç işlemine tabi tutulan katı yüzeyi ile reaktan arasında meydana gelen kimyasal reaksiyon, difüzyon hızından daha hızlıdır. Difüzyon kontrollü liçingde aktivasyon enerjisi, genellikle, 21kj/mol veya daha düşük bir değerdedir (Anonim e, 2012). Difüzyon kontrollü liçing şeması aşağıdaki şekilde incelenebilir (Şekil 2.5).



Şekil 2.5. Difüzyon kontrollü liçing grafiği(Anonim e, 2012)

Yukarıdaki şekilde görüldüğü gibi $C_i = 0$ 'dır.

Liçing prosesi sırasında, liç işlemine tabi tutulan katı tanecik yüzeyinde gözenekli bir ürün tabakası oluştuğu zaman, liçing mekanizması çoğunlukla difüzyon kontrollü olabilmektedir. Küresel bir taneciğin difüzyon kontrollü liçing mekanizması, çoğunlukla büzülen tanecik modeli ile adlandırılır. Bu durum aşağıda görülmektedir (Şekil 2.6).



Şekil 2.6. Büzülen tanecik modeline göre liçing şeması

Burada, C_i ; katı reaktan ara yüzeyindeki akışkan konsantrasyonudur.

Küresel geometri için Fick kanunu aşağıdaki şekilde gösterilebilir.

$$J = -A.D.\frac{dC}{dr} = -4.\pi.r^2.D.\frac{dC}{dr} \quad (2.19)$$

J = Birim zamanda ürün tabakasından geçen akışkanın mol miktarıdır.

Eşitlik 2.16'nın integrali alınarak;

$$\int_{C_i}^c dC = -\frac{J}{4.\pi.D} \int_r^{r_0} \frac{dr}{r^2} \quad (2.20)$$

eşitliği elde edilir.

Difüzyon kontrollü liçingde yüzeydeki reaktan konsantrasyonu $C_i = 0$ olduğu hatırlanırsa,

$$C - C_i = -\left(\frac{J}{4.\pi.\rho}\right)\left(\frac{r_0 - r}{r_0.r}\right) \quad (2.21)$$

Olur ve buradan;

$$J = -4.\pi.D.\left(\frac{r_o.r}{r_o - r}\right).C \quad (2.22)$$

eşitliği bulunur.

Katı reaktan konsantrasyonu, Eşitlik 2.10'daki gibi dönüşüm kesri cinsinden tekrar yazılır,

$$x = 1 - \frac{r^3}{r_o^3} \quad (2.23)$$

Bu eşitlik r'ye göre düzenlendiğinde;

$$r = r_o.(1 - x)^{\frac{1}{3}} \quad (2.24)$$

eşitliği elde edilir.

Büzülen çekirdek modelinde reaksiyona girmemiş katı maddenin mol sayısı N'in değeri aşağıdaki eşitlikle verilir:

$$N = \frac{4}{3}.\pi.r^3.\frac{\rho}{M} \quad (2.25)$$

ρ = Kütlesel yoğunluk

M = Molekül ağırlığı

Eşitlik 2.21'in t'ye göre türevinin alınmasıyla;

$$\frac{dN}{dt} = \frac{dN}{dr}.\frac{dr}{dt} = \frac{4.\pi.\rho.r^2}{M}.\frac{dr}{dt} \quad (2.26)$$

eşitliği elde edilir.

Kararlı halde katının harcanma hızı akışkanın difüzyon hızına eşit olur.

$$J = \beta.\frac{dN}{dt} \quad (2.27)$$

β = Reaksiyona giren akışkanın reaksiyon denklemindeki stokiyometrik katsayısı.

Eşitlik 2.19 ve 2.22'nin 2.23'de yerine yazılırsa,

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

$$-\frac{M.D.C}{\beta.\rho}.dt = \left(r - \frac{r^2}{r_o}\right).dr \quad (2.28)$$

elde edilir. Bu eşitliğin integrali alınarak;

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

$$-\frac{M.D.C}{\beta.\rho} .t = \frac{r^2}{2} - \frac{r_0^2}{6} - \frac{r^3}{3r_0} \quad (2.29)$$

eşitliği elde edilir.

Eşitlik 2.20 ile 2.25 kullanılarak;

$$-\frac{M.D.C}{\beta.\rho} .t = \frac{1}{2} .r_0^2 .(1-x)^{\frac{2}{3}} - \frac{r_0^2}{6} (3-2x) \text{ eşitliği elde edilir.} \quad (2.30)$$

Yukarıdaki eşitlik de sadeleştirmeler yapılarak,

$$1 - \frac{2}{3} .x - (1-x)^{\frac{2}{3}} = \frac{2.M.D.C}{\beta.\rho.r_0^2} .t \quad (2.31)$$

eşitliği elde edilir.

Eşitlik 2.26, büzülen tanecik modeline göre difüzyon kontrollü liçingi ifade eden eşitliktir. Eşitlikten de görüldüğü gibi liçing hızı, taneciğin yarıçapının karesiyle ters orantılıdır.

Tam dönüşümün meydana geldiği durumlarda $x=1$ olacaktır. Dolayısıyla tam dönüşüm için geçen zaman;

$$t_{x=1} = \frac{\beta.\rho.r_0^2}{6.M.D.C} \quad (2.32)$$

şeklinde belirlenebilir.

Eşitlik 2.26'da görüldüğü gibi, liç oranı parçacık yarıçapının karesi ile ters orantılıdır. Konsantrasyonun (C) sabit olduğu kabul edilirse, difüzyon sabiti (D) dışında eşitliğin sol tarafına eşit olur. Difüzyon sabiti eşitliğin sol tarafının zamana karşı grafik edilmesi ile tespit edilebilir. Konsantrasyonun sabit kabul edildiği durumlarda hacim değişiklikleri dikkate alınmaz, liç işlemlerinde %80-90 oranında model doğrudur.

2.6. Liçing Kinetiğini Etkileyen Faktörler

Reaksiyon kontrollü ve difüzyon kontrollü liçinge ait 2.15 ile 2.26 eşitlikleri liç işleminin uygulama alanlarında maliyet üzerine etki etmektedirler. Liç işlemi üzerinde maliyeti arttıran etmenler, öğütme, sıcaklık ve karıştırma hızıdır. Liçing mekanizmasına bağlı olarak (reaksiyon kontrollü yada difüzyon kontrollü) liçing kinetiği bu etmenlerin değişmesiyle etkilenmektedir.

2.6.1. Tane Boyutu

Liçing kinetiği eşitlik 2.15 ve 2.26'da görüldüğü gibi kimyasal kontrollü ve difüzyon kontrollü durumlarda tane boyutundan farklı şekilde etkilenmektedir. Kimyasal reaksiyon kontrollü liçingde, $\frac{1}{r_o}$ ve difüzyon kontrollü liçingde ise, $\frac{1}{r_o^2}$ ile orantılıdır.

2.6.2. Sıcaklık

Sıcaklık parametresi liçing kinetiği üzerinde çok etkilidir. Genellikle yüksek sıcaklık liçing verimini arttırmaktadır. Kimyasal kontrollü liçingde, Arrhenius eşitliğine göre, sıcaklık artışıyla reaksiyon hız sabiti üstel olarak artmaktadır.

$$k = A.e^{-\frac{E}{R.T}} \quad (2.33)$$

Difüzyon kontrollü liçingde, bununla birlikte difüzyon sabiti, Stokes Einstein eşitliğine göre artan sıcaklıkla lineer olarak artar;

$$D = \frac{R.T}{6.\pi.r.\eta.N_a} \quad (2.34)$$

Bu eşitlikde;

R= Genel gaz sabiti

r = Çözünen katı parçacığının yarıçapı

η = ortamın viskozitesi

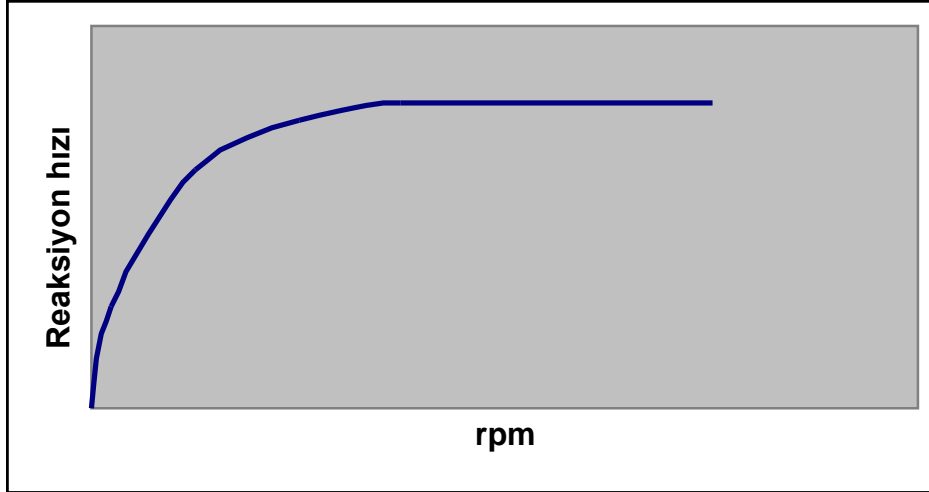
N_a = Avagadro sayısı

2.6.3. Karıştırma Hızı

Karıştırma hızının artması difüzyon tabakasının kalınlığını inceltebileceği için hem kimyasal kontrollü liçing üzerine ve hem de difüzyon kontrollü liçing üzerine etki etmektedir.

Kimyasal kontrollü liçingde kimyasal reaksiyon hızı difüzyon tabakasından difüzyon hızına göre çok yavaştır. Bu nedenle kimyasal kontrollü liçing karıştırma hızından etkilenmez ya da çok sınırlı bir şekilde etkilenir.

Difüzyon kontrollü liçingde, liç hızı difüzyon tabakasının incilmesiyle artar, yani karıştırma hızı arttıkça difüzyon kontrollü liçingde liç hızı artmaktadır. Difüzyon tabakası tam olarak ortadan kalkmaz. Liçing hızının karıştırma hızı ile değişimi aşağıda görülmektedir (Şekil 2.7).



Şekil 2.7. Difüzyon kontrollü liçingde karıştırma hızının liçing hızına etkisi

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

$$\Delta x = L \cdot N_{Re}^{-0,9} \cdot N_{Sc}^{\frac{1}{3}} \quad (2.35)$$

Burada;

Δx = Difüzyon tabakasının kalınlığı

L = Karakteristik uzunluk

N_{Re} = Reynold sayısı

N_{Sc} =Schmidt sayısı

$$N_{Re} = \frac{\rho \cdot n \cdot (2d)^2}{\mu} \quad (2.36)$$

μ = Dinamik viskozite

ρ = Yoğunluk

n = Karıştırıcının dönme hızı

d = Karıştırıcının çapı

$$N_{Sc} = \frac{\mu}{\rho \cdot D} \quad D = \text{Difüzyon katsayısı}$$

2.6.4. Reaktan Konsantrasyonu

Liçing hızı genellikle, reaktan konsantrasyonunun artışı ile maksimum bir düzeye kadar artar. Liçing mekanizması reaktan konsantrasyonunun değişimi ile değişebilir. Reaktan konsantrasyonu yüksek değerden düşük değere doğru değiştirildiğinde liçing mekanizması da kimyasal kontrollüden difüzyon kontrollüye değişebilir.

2.7. İstatistiksel Deney Tasarımı

2.7.1. İstatistiksel yöntemlerin önemi ve kullanım amaçları

Yirminci yüzyılın ikinci çeyreğinden itibaren istatistiksel düşünce ve tekniklerde büyük bir gelişme kaydedilmiştir. Uzun yıllar sadece sayısal verilerin toplanması ve bunların grafikler ile gösterilmesi olarak düşünülmüş olan istatistik, bugün hayatımızın her alanından etkisini gösteren bir bilim dalıdır. İstatistik oldukça yeni bir sözcüktür, ilk kez 18. yy'da Almanya'da kullanılmaya başlanmıştır. İstatistik ilk kez Almanya'da devlet ya da resmi kuruluşlar tarafından ülke hakkında toplanan verilerin anlatılması için kullanılmıştır. Ancak istatistiğin temel kavramı olan sayım işlemi insanlık tarihi kadar eskidir.

İstatistik sözcüğü değişik anlamlarda kullanıldığı için çok farklı tanımları yapılan bir kavramdır. Modern uygulamalarını göz önüne alırsak istatistiği “Gözlenmiş durumlardan elde edilen verilere dayanarak gözlenmemiş durumlar hakkında kestirimler yapmada kullanılan teknik ve yöntemler” olarak tanımlayabiliriz (Çömlekçi, 1998).

Günümüzde istatistik tekniklerinden faydalanılmayan alan yok gibidir. Her alan kendine özgü istatistik teknikleri geliştirmiştir.

İstatistik biliminin yerine getirmesi beklenen temel işlevleri şöyle özetlenebilir;

- İncelediği alan içerisindeki objeleri, ilişkileri ve oluşumları betimlemek.
- İncelediği konularla ilgili verileri kullanarak ilke genelleme ve yasalara temel oluşturmak.
- Gözlenen durumlardan yararlanarak gözlenmeyen ya da gözlenemeyen durumlar hakkında geleceğe yönelik tahminlerde bulunmak.
- İstenen sonuçları elde edebilmek için gerekli şartları oluşturmak.

Günümüzde hükümetler politikalarını formüle etmek, yaptıkları işleri desteklemek ve halkı ikna etmek için istatistikten faydalanmaktadır. Tıbbi araştırmalarda, hastalıkların teşhisinde, yeni ilaçların yan etkilerinin belirlenmesinde istatistiksel teknikler kullanılmaktadır. Fen bilimleri ve sosyal bilimlerinin çoğu alanında istatistiksel yöntemlerden faydalanılmaktadır.

2.7.2. Deney tasarımı

Araştırma yapılan birçok alanda uygulanan denemeler, genellikle belirli bir işlem veya sistem hakkında bilgi elde etmek amacıyla düzenlenirler. Bir denemeyi, işlem ya da sistemdeki girdilerin bilinçli olarak değiştirildiği test veya testler serisi olarak tanımlayabiliriz. Bir sistem içerisinde meydana gelen olayların ve sonuçlarının yorumlanabilmesi ve optimize edilebilmesi için sistemin deneysel tasarımının yapılması gerekmektedir. Deneysel tasarım sistem içerisinde olan olayların meydana gelmesinin belirli bir düzen şeklinde yapılmasıdır. Kimya endüstrisindeki sistemlerin neden-sonuç ilişkilerini belirlemek için en iyi tahmin yaklaşımı, bir defada bir faktör yaklaşımı ya da faktöriyel tasarım gibi farklı deneysel tasarımlar uygulanabilir. Deneysel tasarımlarda amaç geçerli, objektif ve kullanılabilir sonuçlar elde etmektir. Geçerli olan bir deneysel tasarım metodu kullanılarak elde edilen sonuçlar geliştirilerek sorunların çözümünde kolaylıklar sağlanmaktadır (Karakoç, 2006).

Kimya, fizik, tıp ve ziraat bilimleri gibi birçok alanda denemelerden yararlanılarak hedeflenen sonuca ulaşmada en uygun şartlar araştırılır. Deneme yapılan bu alanlardaki amaç, sistemin dış değişkenlerden nasıl etkilendiğini tespit ederek istenilen şartların oluşturulabilmesidir.

Endüstriyel alanda istatistik, üretime etki eden parametrelerin tespiti, üretim üzerine model geliştirme, üretimin optimum şartlarının belirlendiği optimizasyon işlemi gibi alanlarda kullanılmaktadır. Üretime yönelik yapılan araştırmalarda birçok etken söz konusudur. Özellikle girdi maddelerinin birden fazla olduğu sistemlerde hangi faktörün hangi faktörleri nasıl etkilediği ve nasıl etkilendiği üretim şartları için çok önemlidir.

Bu nedenle klasik yöntemlerle yapılan üretimler ekonomi ve zaman problemleri oluşturmaktadır. Bu problemlerin giderilmesinde deney tasarım metodlarının kullanılması çok faydalı olmaktadır. Sistemlere göre uygulanabilecek birçok deney tasarımı türü vardır. Deney tasarım yöntemlerinde aynı anda birden çok değişken değiştirilerek bunların birbirlerinden nasıl etkilendikleri ve sonuca nasıl etki ettikleri incelenerek üretim için en iyi şartlar belirlenebilir. Deney tasarım yöntemleri ilk önce laboratuvar ölçekli olarak uygulanır daha sonra elde edilen sonuçlara göre endüstriyel ölçeklerde kullanılabilirliğine karar verilir (Çalban, 2002).

Deneysel tasarımlarda değişkenler bağımlı değişken ve bağımsız değişken olarak isimlendirilir. Denemeler veya matematiksel denklemlerle elde edilen sonuçlara “bağımlı değişken” adı verilmektedir. Cevap değişkeni de denilen bu büyüklükler, bir deneyde kontrol edilebilen parametrelerin aksine ancak deneyler sonucunda elde edilebilirler. Cevap değişkenleri doğrudan rakamlar kullanılarak kantitatif olarak ifade edilebilirler.

Deneyler esnasında kontrol edilebilen ve istenen değerlere ayarlanabilen değişkenlere “bağımsız değişkenler (parametreler)” denir. Bu değişkenlere ait seviyeler oluşturularak yapılacak deney sayısı tayin edilir. Deneyler belli bir sistem içerisinde düzenli bir sırayla yapılabileceği gibi, geliğigüzel seçilerek de yürütülebilir. Şayet deneyler sonucunda, matematiksel model geliştirilecekse o zaman, modelin tipine karar vermek gerekmektedir. Kullanım alanı fazla olan model türleri, mekanistik ve ampiriktir. Bilhassa optimum şartların tayininde, özellikle de ortogonal (faktöriyel) deney tasarımında ampirik, regresyon ve varyans analizlerinin kullanımı oldukça kolaydır (Montgomery 2005).

Deney tasarımının istatistik yöntemler kullanılarak oluşturulması sistemler için birçok avantaj sağlamıştır. Bunlar;

- 1- Deney tasarım metotları kullanılarak istenen zaman, ekonomik seviyede ve kalitede üretim yapılabilir.
- 2- Deney tasarımı yapılan sistemlerde parametreler arası etkileşim ve bunun ürüne olan katkısı hakkında yorum yapılabilir.
- 3- Sistem otomatik olarak kontrol edilebilir.
- 4- Deneysel tasarım aynı zamanda bir test aracıdır yani yapılan işlemin o alanda ne derece etkili olduğunu belirler

Deneyi yürüten araştırmacının amacı sistemdeki çıktı üzerine etki eden faktörlerin belirlenmesidir. Araştırmacılar denemelerinde birçok strateji kullanabilirler yapılan denemede hangi stratejinin kullanılacağını araştırmacı kendisi belirlemelidir. Çünkü yapılacak işlem hakkında en kapsamlı bilgiye araştırmacı sahiptir.

Denemelerde strateji belirlemek kolay değildir bu nedenle araştırmacıların deneme stratejileri hakkında azami bilgiye sahip olmaları gerekmektedir. Araştırmacının denemelerde kullanabileceği en iyi tahmin yaklaşımı, bir defada bir

faktör yaklaşımı veya faktöriyel tasarım gibi deneme stratejilerinin bazı avantaj ve dezavantajları vardır.

1- En iyi tahmin yaklaşımı: Araştırmacılar yapacakları deneme ile ilgili teknik ve teorik bilgiye sahip oldukları için bu yaklaşımı sık sık kullanırlar. Bu yöntemde deneme sistemi için etkili olduğu düşünülen faktörlerin keyfi bir bileşimi seçilerek test edilir. Bu yöntemde hemen deneme işlemine geçilebilir ama bazı dezavantajlar içermektedir. Bunlardan birincisi deneme için keyfi olarak belirlenen faktörlerin deneme sonucunda, en iyi tahmin edilen sonucu vermemesidir.

Bu durumda araştırmacı en iyi tahmin edilen sonucu elde etmek için yeni keyfi seçimler yapacaktır. Bu durumun ne zaman biteceği ile ilgili bir kesinlik bulunmamaktadır. İkinci dezavantaj ise seçilen keyfi faktörlerin deneme sonunda en iyi tahmin edilen sonucu vermesidir. Bu durumda araştırmacı en iyi tahmin edilen sonucu bulduğu için işlemi durdurabilir ve araştırmaya devam etmez(Karakoç, 2006).

2- Bir defada bir faktör: Araştırmacıların denemelerinde yaygın olarak kullandığı diğer bir deneme stratejisi de “bir defada bir faktör” tasarımıdır. Bu yöntemde bir başlangıç noktası seçimi ya da her bir faktör için başlangıç seviyeleri belirlenir. Her denemede bir parametre değiştirilir. Bütün denemeler yapıldıktan sonra elde edilen verilerin grafiği çizilerek her faktör ile bütün diğer sabit tutulan faktörlerin değiştirilmesiyle tepkinin yani ürünün nasıl etkilendiği belirlenir.

Bu tasarımın en önemli dezavantajı faktörler arasındaki etkileşimin belirlenememesidir. Bu nedenle özellikle faktörler arasında etkileşimin olduğu durumlarda bir defada bir faktör yaklaşımından elde edilen sonuçlar güvenilir olmayacaktır(Karakoç, 2006).

3- Faktöriyel tasarım: Araştırmacı tarafından yapılan denemelerde birçok faktör etkileşimi söz konusu ise bu denemelerde 2ⁿ faktöriyel deney tasarımını kullanmak gerekmektedir. Faktöriyel deney tasarımında birden çok değişkenle en az sayıda deneme yapılır. Faktöriyel tasarımda parametreler yalnız iki seviyede değerlendirilir bu seviyelerden parametre değerlerinin lineer ya da parabolik olduğu sonucuna varılamaz. Bu sorunun giderilmesi için parametre değerlerinin uygun aralıkta seçilmesi

gerekmektir. Bu nedenle faktöriyel tasarımın ilk basamağı ön deneme yapmaktır. Denemelerle ilgili faktör sayısı arttıkça deneme sayısı artacağı için hem zaman hemde madde kaybı söz konusudur. Böyle durumlarda “ fraksiyonel faktöriyel deney tasarım” yöntemleri kullanılır (Montgomery, 2005).

2.7.3. Deneysel tasarımın ana hatları

Denemelerin istatistiksel olarak tasarlanması ve analiz edilebilmesi için araştırmacının ne yapmak istediği, verileri nasıl elde edeceği ve bu verilerin nasıl analiz edileceği sorularına cevap verebilmesi gerekmektedir. Deneysel tasarımın yapılabilmesi için aşağıdaki basamakların sırayla uygulanmasının faydalı olabileceği düşünülmektedir.

- 1- Problemin tanımlanması ve ifade edilmesi
- 2- Tepki değişkeninin seçimi (1,2,3 deney öncesi işlemlerdir)
- 3- Faktörlerin, seviyelerin ve sıralamanın seçimi
- 4- Deneysel tasarımın seçilmesi
- 5- Denemenin uygulanması
- 6- Verilerin istatistiksel analizi
- 7- Sonuçlar ve öneriler

1- Problemin tanımlanması ve ifade edilmesi: Bu durum denemeye başlamadan önce çok açık ve basit bir nokta gibi görülebilir. Fakat pratik de mevcut deneme içerisindeki var olan problemlerin tespiti ve bu problemin açıkça ifade edilebilmesi çok kolay olmamaktadır. Bunun için deneme ile ilgili objektif fikirler geliştirilmelidir. Araştırmacı yürüttüğü denemenin bütün basamakları hakkında yeterli bilgiye sahip olmayabilir. Deneme içerisinde birden çok bilim dalının uzmanlık alanına giren yaklaşımlar yer alabilir.

Araştırmacı kendisini yetkin görmediği bütün basamaklarda ilgili uzman görevlilerden bilgi almalıdır. Örneğin bir liçing işleminde analitik kimya, fizikokimya, kimya mühendisliği, istatistik gibi bilim dallarından faydalanılır araştırmacı kendisinin yeterli olmadığını düşündüğü alanlarda yardım almalıdır yani problemin çözümü için bir takım çalışması gerekmektedir. Problemin tanımlanmasında deneme işlemi üzerinde

düşünülen problemlerin ve soruların bir listesini hazırlamak araştırmacıya yardımcı olacaktır.

Ayrıca sistemle ilgili genel soruların sorulması da problem çözümü için faydalı olacaktır. Örneğin, araştırmacı tarafından yürütülen deneme sistemi yenimidir? Bu sistem üzerinde etkili olan faktörler nasıl karakterize edilebilir. Bu sistemin optimizasyonu nasıl yapılabilir? Bu deneme sistemi geçmişte kullanıldı mı? Eğer bu sistemde yeni materyal kullanılırsa sonuç nasıl değişir? Gibi sorular problemin tanımlanmasında faydalı olabilir. Ayrıca sistemle ilgili genel bir deneme üzerinden problemlerin belirlenmesi yerine daha özel küçük denemeler yapılarak problem daha sağlıklı bir şekilde tanımlanabilir.

2- Tepki değişkeninin seçimi: Araştırmacı tepki değişkenlerini belirlerken yürüttüğü deneme üzerinde belirlediği değişkenin bu deneme ile ilgili faydalı bilgi sağladığından emin olmalıdır. Genellikle ölçülmüş özelliklerin ortalaması veya standart sapması ya da her ikisi birden tepki değişkeni olacaktır. Çoklu değişkenler kullanışlı olmamaktadır. Ölçüm kapasitesi ya da ölçüm hatası önemli faktörlerdir. Eğer ölçüm aletinin kapasitesi yetersiz ise denemelerde tespit edilecek büyük faktör etkisi görülecek veya ek tekrarlara gerek olacaktır. Ölçme aletinin kapasitesinin yetersiz olduğu durumlarda her bir deneme birimi için ölçüm birkaç kez tekrar edilmeli ve bunların ortalaması alınarak gözlemlenmiş tepki gibi kabul edilmelidir. Denemelere başlanmadan önce tepki değişkenlerinin belirlenmesi ve bunların nasıl ölçüleceği önemlidir.

3- Faktörlerin sevilerinin ve sıralamanın seçilmesi: Bu işlem tepki değişkenin seçiminden önce veya her ikisi birden yapılabilir. Bir sistem ya da prosesin performansını etkileyen faktörler belirlendiğinde, araştırmacı bu faktörleri genellikle ya tasarımda kullanılması mümkün ya da ilgisiz faktörler olarak sınıflandırır.

Araştırmacı potansiyel tasarım faktörleri olarak da adlandırılan tasarımda kullanılması mümkün faktörler üzerinde değişiklik yapabilir. Birçok potansiyel tasarım faktörü vardır ve bunların sınıflandırılmaları faydalı olmaktadır. Bunlardan bazıları tasarım faktörleri(desing faktör), sabit tutulan faktörler (held-constant factors) ve değiştirilebilen faktörlerdir(allowed-to-wary factors). Tasarım faktörleri denemelerde çalışmak için seçilen faktörlerdir. Sabit tutulan faktörler belirli sevilerde tutularak

sistem üzerindeki etkisi incelenen faktörlerdir. Sabit tutulan faktörlerde büyük değişiklikler yapılamaz. Değiştirilebilen faktörler deneysel birim ya da materyallerde genellikle homojen olmayan koşullarda uygulanır.

Denemeler üzerine etki eden sabit tutulan ve değiştirilebilen faktörlerin etkisinin genellikle küçük olduğu kabul edilir. İlgisiz faktörler geniş etkilere sahip faktörlerdir. Bu faktörler kontrol edilebilen, kontrol edilemeyen ve gürültü faktörleri olarak sınıflandırılabilirler. Kontrol edilebilen ilgisiz faktörlerin seviyeleri araştırmacı tarafından belirlenebilir. Örneğin araştırmacı denemeyi planlarken haftanın farklı günlerini seçebilir. Deneysel tasarımın temel ilkelerinden olan bloklama prensibi kontrol edilebilen ilgisiz faktörlerin kullanımında faydalıdır. Eğer bir deneme içerisinde ölçülebilen kontrol edilemeyen ilgisiz faktör var ise bu analiz işlemine kovaryans analizi denir. Örneğin denemenin yapıldığı ortamda bulunan nem sistemin performansını etkiliyor, miktarı ölçülebiliyor ama kontrol edilmiyorsa buna kovaryant denir.

Bir faktör proses içerisinde doğal ve kontrol edilemeyen faktörler şeklinde değişebiliyorsa bu faktörler denemenin amacına göre kontrol edilebilir bu faktörlere gürültü faktörleri denir. Böyle durumlarda bizim amacımız, gürültü faktörlerinden iletilen değişkenliği azaltan kontrol edilebilen tasarım faktörlerini ayarlamaktır. Bu durum genellikle güçlülük çalışma işlemi(robustness study) yada güçlü tasarım problemi(robust desing problem) olarak adlandırılır. Araştırmacı önce tasarım faktörlerini belirlemeli daha sonra bu faktörlerin değişim seviyelerinin ve sırasını belirlemelidir. Ayrıca bu faktörlerin nasıl kontrol edilip nasıl ölçülebileceğini belirlemelidir.

Bir proses hakkındaki bilgi teorik bilgilerle deneysel tecrübelerin kombinasyonundan oluşur. Araştırmacı prosesin karakteri hakkında bilgi edinmek istiyorsa faktör seviyelerini düşük tutmalıdır. Genellikle faktör seviyesinin 2 olduğu çalışmalar idealdir.

4- Deneysel tasarımın seçilmesi: Buraya kadar anlatılan 3 basamak doğru olarak yapılmış ise bu basamak diğerlerine göre daha kolay belirlenir. Deneysel tasarımın seçilmesi işlemi; tekrar sayısının dikkate alınması, denemelerde yapılan işlemlerin

uygun sıralamasının belirlenmesi, bloklama yada tesadüf sınırlamalarının işleme dahil olup olmamasından oluşmaktadır.

Deneysel tasarımın seçilmesi işleminde faydalanılacak birçok istatistiksel yazılım paketi bulunmaktadır. Araştırmacı faktörlerin numarası seviyeleri ve oranları hakkında bilgileri programa verir, bu programlar ya kullanılması için birden çok tasarım seçeneği sunar veya belirli bir tasarım önerir. Çoğu durumda birçok alternatifi görmek daha iyidir. Araştırmacı tarafından belirlenen amaca uygun tasarım seçilmesi çok önemlidir.

Hedeflenen amaca uygun olamayan bir deneysel tasarımın kullanılması ile ortaya konan hipotezin doğruluğu etkin bir şekilde kontrol edilemez. Eğer deneysel tasarım hedeflenen amaca uygun ama hipotez yetersiz ise bu durumda ortaya birçok yanlış kabul çıkacaktır. Bu nedenle öncelikle takım çalışması ile geçerli bir hipotez belirlenmeli ve buna uygun deneysel tasarım seçilmelidir.

5- Denemenin uygulanması: Denemenin sağlıklı yürütülmesi için her şeyin yapılan plana göre olması gerekmektedir. Yapılan planların dışına çıkılması birçok hataya neden olur. Bu nedenle deneme sırasında yapılan işlemi gözlemlemek çok önemlidir. Bu basamakta yapılan hatalar deneysel geçerliliği bozar. Denemelere başlanmadan önce birkaç denemenin yapılması sistemin izlenmesi açısından faydalı olabilir.

6- Verilerin istatistiksel analizi: İstatistiksel yöntemler sonuçların daha objektif olarak analiz edilmesini sağlar. Eğer deneme doğru olarak tasarlanmış ve yapılan tasarıma göre uygulanmış ise istatistiksel metotların kullanılması daha kolay olur. Denemelerde kullanılacak çok ayrıntılı veri analizlerine yardımcı birçok yazılım vardır. Verilerin analiz edilmesinde ve yorumlanmasında genellikle basit grafik metotları kullanılır. Tasarlanan denemeden elde edilen veriler araştırmacının cevap aradığı birçok soru için yeterlidir. İstatistiksel yöntemler bir faktörün yada faktörlerin özel etkisini kanıtlamaz. Bu yöntemler sonuçların güvenilirliğini ve geçerliliğini kanıtlar. İstatistiksel yöntemlerin en büyük avantajı karar verme işleminin objektif olmasıdır.

7- Sonuçlar ve öneriler: Araştırmacı deneme sonucunda elde edilen verilerin analiz edilmesinden sonra araştırmacı sonuçlarla ilgili düzenleme yapar ve önerilerde bulunur.

Grafik metodu bu aşamada verilerin karşılaştırılmasına çok faydalıdır. Deneme sonucunda kesin olmayan bir sistem hipotezlerle kesin ve açık olarak belirtilir. Yapılan birçok çalışmadaki temel hata deneysel tasarımın çalışmanın başında yapılmasıdır. Deneysel tasarım yapılmadan önce faktörlerin etkisi, seviyeleri, ölçümleri gibi konuların aydınlatılması gerekmektedir. Yapılacak olan deneme tasarımları belirlenen sırada objektif olarak yapılmalıdır.

2.8. Faktöriyel Deney Tasarımı

Bir matematiksel model bir sistemin yada prosesin özelliklerini matematik terimleri kullanarak ifade eden modeldir. Matematiksel modeller belirli bir amaç için oluşturulurlar. Endüstriyel modeller günümüzde iki şekilde oluşturulurlar. Bunlardan biri kütle ve enerji korunumu denklemleri diğeri ise deneye dayalı olan ampirik denklemlerdir. Bir sistem için matematiksel bir model oluşturulmak istendiğinde öncelikle deneysel tasarım yapılmalıdır. Bu deneysel tasarım belirleme işlemi birkaç basamaktan oluşmaktadır. Bu basamakların hepsine uyularak sisteme uygun bir deneysel tasarım metodu belirlenir. Endüstriyel sistemlerde matematiksel model oluşturmada kullanılan yaygın deney tasarımlarından biri “faktöriyel deney tasarımıdır”. 2^n şeklinde gösterilen faktöriyel tasarımda birden çok faktörün değişik seviyeleri aynı anda incelenebilir. Ayrıca bir faktörün durumu diğer faktör yada faktörlerin değişik seviyelerinde ele alınabilir ve faktörler arasında etkileşim olup olmadığı ortaya çıkarılabilir.

Faktöriyel tasarımda her parametreye alt ve üst düzeyler olmak üzere iki değer verilir. 2^n gösterimindeki n rakamı parametre sayısını göstermektedir. 2^n sayısı yapılacak olan deney sayısıdır. Örneğin 2^3 tasarımında 8 deney, 2^4 tasarımında ise 16 deney yapılır. Deney sonuçlarının analizinde deney sonuçlarının mutlak değerleri yerine kodlanmış değerler kullanılır. Bir parametreye ait olan iki düzeyin kodlanmış değerlerinin aritmetik ortalaması alındığında elde edilen değerlere “orta nokta” yada “merkez noktası” denir. Faktöriyel deney tasarımı metodunda değişkenlerin sayısına göre tasarım matrisi ve her bir deneme sonucu için sonuç matrisi oluşturulur (Çalban, 2002).

Tasarım matrisinde yer alan (-1) değerleri alt seviyeyi, (+1) değerleri ise üst seviyeyi gösterir. Tasarımı yapılan sistemin bütün denemeleri rastgele bir sıra ile yapılmalıdır. Deney seçme işleminde uygulanacak olan en iyi yol kur'a çekmektir. Deneylerin rastgele seçilmesinin nedeni araştırmacıdan gelecek olan yorumsal etkileri ortadan kaldırmaktır.

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

$$D = \begin{bmatrix} - & + & \dots\dots\dots & + \\ + & - & \dots\dots\dots & - \\ - & + & \dots\dots\dots & - \\ + & - & \dots\dots\dots & + \\ \dots\dots\dots & & & \\ \dots\dots\dots & & & \\ \dots\dots\dots & & & \end{bmatrix} \quad y = \begin{bmatrix} 1 \\ A \\ B \\ C \\ AB \\ AC \\ ABC \end{bmatrix} \quad (2.37)$$

Burada; D: tasarım matrisi y: sonuçlar vektörüdür

D matrisini oluşturan sütunlar denemelerde kullanılacak parametre sayısına göre düzenlenir. (+) ve (-) değerler her bir parametre için kodlanmış olan değerlerdir. y sonuç vektörünü oluşturan rakam ve harfler her bir denemede elde edilen sonuç değerini göstermektedir.

D matrisine "1" kolonu eklenerek deney matrisi elde edilir. Örneğin 2^3 deney tasarımı için oluşturulacak deney matrisi aşağıdaki gibi olur.

$$X = \begin{bmatrix} 1 & + & - & + \\ 1 & + & - & - \\ 1 & + & + & - \\ 1 & - & + & + \\ 1 & - & - & - \\ 1 & - & + & + \\ 1 & + & + & - \\ 1 & - & - & + \end{bmatrix} \quad (2.38)$$

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

$$\sum_{j=1}^m X_{ij} X_{kj} = 0 \quad (2.39)$$

2.9. Fraksiyonel Faktöriyel (kesirli faktöriyel) Deney Tasarımı

Denemelerle ilgili faktör sayısı arttıkça deneme sayısı da artmaktadır. Çok sayıda faktör içeren sistemler için faktöriyel tasarım metodu zaman ve madde kaybına neden olmaktadır. Genellikle 5 ve yukarı sayıda faktör içeren sistemlerde fraksiyonel faktöriyel tasarım metodu kullanılır. Fraksiyonel faktöriyel tasarımda 2^n değerinin $\frac{1}{2}$ ve $\frac{1}{4}$ 'lük fraksiyonları alınarak “fraksiyonel faktöriyel” deney tasarımı uygulanır.

Fraksiyonel faktöriyel tasarım, tam faktöriyel tasarımdan dikkatlice seçilmiş deneyleri kullanarak bazı bileşik etki bilgilerinin kaybına karşın deney sayısında önemli miktarlarda azalma sağlamaktadır. Örneğin 7 faktörlü bir deney tam faktöriyel tasarımda $2^7:128$ deney ile incelenebilirken, fraksiyonel faktöriyel tasarımla $\frac{1}{2} 2^7: 64$ deneyle incelenebilir. Deney sayısındaki bu önemli azalış, asıl etkilerin bileşik etkileri ile karıştırılması ile sağlanmaktadır.

2.10. Regresyon Denkleminin Oluşturulması

Parametre değerlerinin (b) hesabı: Regresyon denkleminin çıkarılması için, regresyon'a ait genel denklem ve (b) değerlerinin hesaplanabileceği matrislerden faydalanılır. Yukarıdaki X matrisini örnek alalım. Bu şekilde (b) formülünde yer alan matris işlemlerinin yapılmasıyla, (b_0) ve her bir parametreye karşılık gelen (b_1, b_2, \dots, b_n) değerleri ayrı ayrı hesap edilerek matematiksel modeller ortaya çıkarılabilir. Bu modellerle ilgili bilgisayar programları yapılabilir ayrıca bu işlem deneylerle ilgili gelecekte yapılacak araştırmalar içinde kolaylıklar sağlamaktadır.

$$S_{ij} = \sum_{j=1}^m (X_{ij})^2 = \sum_{j=1}^m (\pm 1)^2 = m = 2^n \quad (2.40)$$

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

$$X^T X = \begin{bmatrix} m & 0 & 0 & 0 \\ 0 & m & 0 & 0 \\ 0 & 0 & m & 0 \\ 0 & 0 & 0 & m \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{bmatrix} \quad (X^T X)^{-1} = \begin{bmatrix} 1/m & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1/m & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1/m & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1/m \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{bmatrix} \quad (2.41)$$

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

(b_o) değeri sonuç vektörünü oluşturan değerlerden elde edilen sonuçların toplamının, deney sayısına bölünmesi ile elde edilir. (b_1, b_2, \dots, b_n) değerleri ise her bir parametrenin deney üzerindeki etkisinin dikkate alınması ile hesap edilir.

$$b_o = \sum_{j=1}^m \frac{y_j}{m} \quad b_i = \frac{S_{iy}}{m} \quad (2.42)$$

$$S_{iy} = \sum_{j=1}^m \pm (y_i - \bar{y}) = \sum_{j=1}^m \pm y_j - \sum_{j=1}^m \pm \bar{y} = \sum_{j=1}^m \pm y_j \quad (2.43)$$

Yukarıda verilen formüllerin 2^2 faktöriyel deney tasarımında uygulandığı düşünülürse, (b) değeri aşağıdaki formüllerle hesaplanır.

$$X = \begin{bmatrix} 1 & - & - \\ 1 & + & - \\ 1 & - & + \\ 1 & + & + \end{bmatrix} \quad y = \begin{bmatrix} 1 \\ A \\ B \\ AB \end{bmatrix} \quad (2.44)$$

$$(X^T X)^{-1} = \begin{bmatrix} 1/4 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1/4 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1/4 & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{bmatrix} \quad (2.45)$$

$$(X^T y) = \begin{bmatrix} 1 + A + B + AB \\ (A + AB) - (1 + B) \\ (B + AB) - (1 + A) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{bmatrix} \quad (2.46)$$

(2.84) ve (2.85) nolu matrisler çarpılarak (b) değerleri oluşturulur. Çarpma işlemi sonuçlarına göre aşağıdaki formüller oluşturulur.

$$b_0 = \frac{1 + A + B + AB}{4} \quad b_1 = \frac{(A + AB) - (1 + B)}{4} \quad b_2 = \frac{(B + AB) - (1 + A)}{4} \quad (2.47)$$

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

$$LOF_{eğim} = \frac{m_0 m_1 (\bar{y}_1 - \bar{y}_0)^2}{m_0 + m_1} \quad (2.48)$$

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

$LOF_{\text{eğim}}$ değeri oluşturulacak matematiksel model için çok önemlidir. Varyans analizleri neticesinde $LOF_{\text{eğim}}$ değerinin etkin olması ikinci merteye terimlerinin etkin olduğunu gösterir dolayısıyla matematiksel model değiştirilir. 1. merteye model yerine kuadratik terimleri içeren 2. merteye model oluşturulur.

Saf Hata Hesabı: Denemeler üzerinde araştırmacı kaynaklı ölçü, gözlem vb. hatalarından kaynaklı hataların olması mümkündür. Kişisel hatalar dışında ölçü aletlerinden, deneme ortamından kaynaklanan hatalarda mevcuttur. Bu tip hataların deney üzerindeki etkisi saf hata hesabı yapılarak bulunabilir. Hata oranının yüksek olması, hatanın araştırmacıdan veya birtakım sistematik durumdan kaynaklandığını göstermektedir.

2.11. İkinci Merteye Terimleri İçin Deney Tasarımı

Araştırmacı kullanılan deney tasarımı yönteminden elde edilen verileri inceleyerek matematiksel modelin 1. merteye veya 2. merteye terimlerini içereceğine karar vermelidir. İkinci merteye deney tasarımında iç etkileşimlerin etkisi olabileceği gibi kare terimleri de etkili olabilir. Araştırmacı bu etkilerin tümünü göz önünde bulundurmalıdır.

2. merteye terimlerini içeren deney tasarımı için ek denemeler şu şekilde yapılmalıdır.

Ek denemeler için yapılacak hesaplamalar ve tasarım matrisinin oluşturulması:

Araştırmacı ek denemeleri belirlemeden önce α (yıldız noktası) değerlerini tayin etmelidir. Bu değerler uygun seçilerek tasarım ortogonal yapılabilir. Bunun için aşağıdaki hesaplamalar yapılır.

$$\alpha = \left(\frac{QF}{4} \right)^{1/4} \quad (2.49)$$

$$Q = \left[N^{1/2} - F^{1/2} \right]^2 \quad (2.50)$$

Burada; n: değişken sayısı, F: Birinci merteye faktöriyel deney sayısı, m_0 : merkez noktalı deney sayısıdır. Yapılacak toplam ek deney sayısı aşağıdaki formülle hesaplanır.

$$N = F + 2n + m_0 \quad (2.51)$$

Ek deneyler için tasarım matrisi Şu Şekilde olur.

$$D = \begin{bmatrix} -\alpha & 0 & 0 & 0 \dots\dots \\ +\alpha & 0 & 0 & 0 \dots\dots \\ 0 & -\alpha & 0 & 0 \dots\dots \\ 0 & +\alpha & 0 & 0 \dots\dots \\ 0 & 0 & -\alpha & 0 \dots\dots \\ 0 & 0 & +\alpha & 0 \dots\dots \\ \dots\dots\dots\dots\dots\dots \\ \dots\dots\dots\dots\dots\dots \end{bmatrix} \quad (2.52)$$

İkinci merteye model için uygulanacak tasarım matrisi, ek deneylerle birlikte aşağıda verilmiştir.

$$D = \begin{bmatrix} + & - & - & + & + & - \\ + & - & + & - & + & - \\ \dots\dots\dots\dots\dots\dots \\ \dots\dots\dots\dots\dots\dots \\ -\alpha & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ +\alpha & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -\alpha & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & +\alpha & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \dots\dots\dots\dots\dots\dots \\ \dots\dots\dots\dots\dots\dots \end{bmatrix} \quad (2.53)$$

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

$$\mathbf{X} = \begin{bmatrix}
1 & + & + & + & 1-c & 1-c & \dots & + & \dots \\
1 & + & + & - & 1-c & 1-c & \dots & + & \dots \\
1 & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\
1 & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\
1-\alpha & 0 & 0 & & \alpha^2-c-c & & \dots & 0 & \dots \\
1+\alpha & 0 & 0 & & \alpha^2-c-c & & \dots & 0 & \dots \\
1 & 0 & -\alpha & 0 & -c & \alpha^2-c & \dots & 0 & \dots \\
1 & 0 & +\alpha & 0 & -c & \alpha^2-c & \dots & 0 & \dots \\
1 & \dots & \dots & \dots & -c & & \dots & 0 & \dots \\
1 & \dots & \dots & \dots & -c & & \dots & 0 & \dots \\
1 & \dots & \dots & \dots & -c & & \dots & \alpha^2-c & \dots \\
1 & \dots & \dots & \dots & -c & & \dots & \alpha^2-c & \dots \\
1 & \dots & \dots & \dots & -c & & \dots & 0 & \dots \\
1 & \dots & \dots & \dots & -c & & \dots & 0 & \dots \\
1 & \dots & \dots & \dots & -c & & \dots & 0 & \dots \\
1 & \dots & \dots & \dots & -c & & \dots & 0 & \dots
\end{bmatrix} \quad (2.54)$$

İkinci mertebeye terimleri kullanılarak oluşturulan X matrisindeki c aşağıdaki formülle hesaplanır.

$$c = \overline{\mathbf{X}}^2 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N X_i^2 = \frac{(\mathbf{F} + 2\alpha^2)}{N} \quad (2.55)$$

Yukarıda açıklanan matris kullanılarak ($\mathbf{X}^T \mathbf{X}$) matrisi oluşturulabilir.

$$X^T X = \begin{bmatrix}
N & 0 & 0 & 0 & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\
0 & F & +2\alpha^2 & 0 & 0 & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\
0 & 0 & F+2\alpha^2 & 0 & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\
\dots & \dots \\
\dots & \dots \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 2\alpha^4 & 0 & 0 & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 2\alpha^4 & 0 & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\
\dots & \dots \\
\dots & \dots \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & F & 0 & 0 & \dots & \dots & \dots \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & F & 0 & \dots & \dots & \dots \\
\dots & \dots \\
\dots & \dots \\
0 & F
\end{bmatrix} \quad (2.56)$$

İkinci mertebe modeli için kullanılan denklem aşağıda şekildedir (Çalban, 2002).

$$y = b_0 + \sum_{i=1}^n b_i X_i + \sum_{i=1}^n b_{ij} \left(X_i^2 - \bar{X}_i^2 \right) + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n b_{ij} X_i X_j \quad (2.57)$$

2.12. Anova Tablosunun Oluşturulması

Her sistem için uygulan belirli deneysel tasarımlar vardır. Bunlardan bir tanesi de faktöriyel tasarımdır. Faktöriyel tasarım kullanılarak planlanan bir deneysel işlemede elde edilen sonuçlar test edilir. Sistem üzerinde etkili ve etkisiz olan parametreler tayin edilir. Parametreler arasında iç etkileşim varsa veya 2. mertebe terimleri etkili ise oluşturulacak tablolarda bu durumlar göz önüne alınarak değişiklikler yapılır. Faktöriyel tasarımda anlatılan bu durumların hepsinin kontrol edildiği ve üzerinde yorum yapılabilen Anova tabloları genel olarak aşağıdaki şekilde olmaktadır (Çizelge 2.1).

Çizelge 2.1. Faktöriyel tasarım metodunda uygulanan anova tablosu

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

Anova tablosu ile ilgili aşağıdaki basamaklar izlenir.

- 1- Hata riski göz önünde bulundurularak F değeri bulunur.
- 2- Kaynak kısmında yer alan değerler için hesaplanmış olan F değerleri, (1)'de bulunan değerle karşılaştırılır.
- 3- Hesap edilen F değeri büyük çıkarsa parametre etkindir. Küçük ise etkisizdir.
- 4- LOF_{egim} değeri etkin ise kuadratik yani 2. merteye terimleri dikkate alınmalıdır.
- 5- Model uyuşmazlığı etkin değilse 1. merteye model uygulanır. Model uyuşmazlığı etkin çıkarsa iç etkileşimler ve kuadratik terimlerin yer aldığı ikinci merteye model geliştirilir.
- 6- Sistem için oluşturulan matematiksel modelde fazla parametrenin etkin olması isteniyorsa, hata riskinin değeri yüksek tutulabilir. Fakat yine de kimya sektöründe uygulanan hata risk oranı %5'i geçmemelidir.
- 7- Hata oranının yüksek çıkması durumunda denemeler tekrarlanmalıdır.

8- Sistemde hata oranının tespiti, merkez noktalı denemeler sonucunda ortaya çıkabilir. Merkez noktalı deneyler, parametrelerin orta değerleri kullanılarak yapıldığı için, sonuçlar; orta değere tekabül edecek derece çıkmalıdır. Şayet bu değerlerden sapmalar varsa, sistemin çalışmasında hata riskinin yüksek olduğu söylenebilir. Denemeler tekrar gözden geçirilmelidir (Çalban 2002).

Faktöriyel deney tasarımında regrasyon analizi yapılırken ve anova tablosu oluşturulurken bazı varsayımlarda bulunulabilir bunlar;

- 1- Deneylerde yapılan hatalar sadece denemenin kendisine mahsus bir durumdur diğer hatalar bu durumdan bağımsızdır.
- 2- Deneysel hata ortalaması sıfıra eşit ve varyansı sabit bir normal dağılım göstermektedir.

Her bir deneye ait y_i ve modelden elde edilen Y_i değerleri grafik edilir. Bu değerlerden elde edilen noktalar oluşturulan doğrudan anormal sapmalar göstermiyor ise modelin doğru olduğu ama anormal sapmalar mevcut ise modelin yanlış olduğu yeni modellerin geliştirilmesi gerektiği kabul edilir.

2.13. Deneysel Tasarımlarla İlgili Yapılan Çalışmalar

Kimyasal proseslerinin verimli ve kontrollü bir şekilde yürütülmesi deneysel tasarımlarla mümkün olmaktadır. Her proses için uygulanabilecek deneysel tasarım metotları vardır. Deneysel tasarımlar kullanılarak bir prosesin verimli bir şekilde işlemesi ve sistemin otomatik kontrolü sağlanabilir bu işlem genellikle optimizasyon olarak adlandırılır. Bu amaçla yapılmış birçok çalışma vardır.

Anod çamurundan kurşun ve gümüşün ekstrakte edildiği bir çalışmada, bu deneysel işlemin faktöriyel tasarım metodu kullanarak optimizasyonu yapılmıştır. Çözünme hızı üzerine etki derecesi yüksek değişkenlerin trietanolamin (TEA) ve sıcaklık olduğu reaksiyon sıcaklığı ve katı/sıvı oranının da çözünme hızı üzerine etki ettiği tespit edilmiştir. Bu çalışmada denemeler mikrodalga deney sistemi kullanılarak yapılmıştır. Çalışma sonunda hem kurşun hemde gümüş eldesinde mikrodalga deney

sisteminin klasik deney sistemine göre daha verimli olduğu tespit edilmiştir. Bu durum için regresyon denklemleri oluşturulmuştur (Tokkan, 2008).

Bakır cevherinden amonyak ve amonyum sülfat çözeltilerinde bakırın liçing işleminin optimizasyonunun incelendiği bir çalışmada faktöriyel tasarım metodu kullanılmıştır. Liçing üzerine etkili olan parametreler olarak amonyak konsantrasyonu, amonyum sülfat konsantrasyonu, liçing süresi ve katı/sıvı oranı belirlenmiştir. Denemeler sonunda liçing üzerine etki eden en etkili parametrelerin amonyak konsantrasyonu ve liçing süresi olduğu tespit edilerek bakırın geri kazanımı için optimum şartların 2.824 mol/L amonyak, 0.236 mol/L amonyum sülfat, 0.167g/mL katı/sıvı oranı ve 2 saatlik liçing süresi olduğu bulunmuştur. Bütün denemeler oda sıcaklığında, 2.8mm tane boyutu ve 500 rpm karıştırma hızında yapılmıştır. Optimum şartlarda bakırın %98.87'si geri kazanılmıştır (Çalban ve ark., 2005).

Bakır ihtiva eden liç çözeltilerinden chevreul tuzunun geri kazanılma işleminin matematiksel modellemesi faktöriyel tasarım metodu kullanılarak incelenmiştir. Çalışmada sıcaklık, pH, karıştırma hızı ve reaksiyon parametreleri değişken olarak kabul edilmiştir. Faktöriyel tasarım metodu ile oluşturulan varyans analiz tablolarından sıcaklık, karıştırma hızı ve reaksiyon süresinin en etkili parametreler olduğu tespit edilmiştir (Çalban ve ark. 2006).

İyon değiştirici reçinelerle çamurdan ağır metallerin geri kazanımının incelendiği bir çalışmada faktöriyel deney tasarımı uygulanarak modelleme yapılmıştır. Çamurdaki toplam metal konsantrasyonu, reçine ve çözelti fazları 30 dakikalık bir reaksiyon aralığında değişik şartlarda ölçülmüştür. Bu çalışmadaki reaktif olarak nitrik asit ve sitrik asit kullanılmıştır. İyon değiştirici reçine olarak Amberlite IRC-178 ve IR-120 tercih edilmiş sıcaklık olarak 50°C ve 70°C kullanılmıştır. Denemeler sonucunda çamurdaki ağır metallerin geri kazanımının sıcaklık ve reaktif konsantrasyonlarının artmasıyla arttığı tespit edilmiştir (Lee ve ark, 2006).

Kolemanitin fosforik asit çözeltilerinde çözünmesinin optimum şartlarının araştırıldığı bir çalışmada taguchi metodu kullanılmıştır. Çözünme üzerine etkili olan parametreler olarak asit konsantrasyonu, tane boyutu, karıştırma hızı ve reaksiyon süresi seçilmiştir. Çözünme üzerine en etkili parametre olarak reaksiyon süresi ve tane boyutu bulunmuştur asit konsantrasyonu ve karıştırma hızının ise daha az etkili olduğu tespit edilmiştir. Optimum çözünme şartlarınının 12 dakika, 2.4 mm tane boyutu, 2.7 M asit

konsantrasyonu, 450 rpm karıştırma hızı, 94 derece sıcaklık ve 0.25 katı/sıvı oranı değerlerinde olduğu tespit edilerek bu şartlarda çözünmenin %100 gerçekleştiği bulunmuştur (Yeşilyurt ve ark., 2005).

Üleksitin sülfür dioksit ile doyurulmuş sulardaki çözünürlüğün optimum şartlarının incelendiği bir çalışmada taguchi metodu kullanılmıştır. Çalışmanın amacı monododyum penta borat üretimine yeni bir proses önermek ve üretim için en uygun şartları belirlemektir. Çalışma iki aşamada yapılmıştır. birinci aşama sıcaklık: 14-50°C, katı/sıvı oranı: 0.05-0.20 gmL⁻¹, reaksiyon süresi: 5-30 dk, karıştırma hızı: 200-500 rpm, tane boyutu: 1440-181 µm aralığı olarak belirlenmiştir. Bu parametreler için optimum şartlar 50°C, 0.1 gmL⁻¹, 10 dk, 400 rpm, 725 µm olarak belirlenmiştir. Bu şartlarda üleksitin %91.98 oranında çözüldüğü tespit edilmiştir. Optimizasyon sonuçlarına göre sıcaklık ile katı/sıvı oranının etkin parametreler olduğu bulunmuştur. Çalışmanın ikinci aşamasında ise daha yüksek üleksit çözünürlüğü için yüksek katı/sıvı oranı ve yüksek sıcaklık kullanılmıştır. Bu şartlarda optimum parametrelerin 92°C, 0.25gmL⁻¹, 30 dk, 400 rpm, 725 µm olduğu ve çözünmenin %100 olduğu tespit edilmiştir (Küçük ve Kocakerim, 2005).

Arsenik içeren kolemanitten, karbondioksit ile doyurulmuş sulu çözelti içerisinde borik asit ekstraksiyonun incelendiği bir çalışmada optimum şartların belirlenmesi için taguchi metodu kullanılmıştır. Çalışma iki aşamadan oluşmaktadır. Birinci aşama denemeleri için reaksiyon sıcaklığı 25-75°C, katı/sıvı oranı 0.091-0.333 (g/mL), gaz debisi 66.70-711 (mL/min), tane boyutu 10-100 meş, karıştırma hızı 200-600 rpm, reaksiyon süresi 10-90 dakika olarak belirlenmiştir. Bu değerler kullanılarak yapılan çalışma sonrasında optimum şartlar için, sıcaklık 70°C, katı/sıvı oranı 0.091 g/mL, gaz debisi 711 mL/min, tane boyutu 100 meş, karıştırma hızı 500 rpm reaksiyon süresi 90 dakika olarak tespit edilmiştir. Bu optimum koşullarda kolemanitten borik asit ekstraksiyonu yaklaşık %54 oranında gerçekleşmiştir. Çalışmanın ikinci aşamasında ise belirlenen parametre değerleri; sıcaklık için 60-80°C, katı/sıvı oranı 0.1-0.167 g/mL, gaz basıncı 1.5-2.7 atm, reaksiyon süresi için 45-120 dakika şeklinde olmuştur. Bu aralık için optimum koşullar 70°C, 0.1 g/mL, 2.7atm ve 120 dakika olarak tespit edilmiştir. Bu optimum koşullarda kolemanitten yaklaşık %75 oranında borik asit ekstrakte edilmiştir. Ayrıca bu optimum koşullarda kalsine edilmiş kolemanitin yaklaşık %99.5 lik kısmı ekstrakte edilmiştir (Ata ve ark., 2000).

Sulu çözeltilerden adsorpsiyonla bor gideriminin faktöriyel tasarımıyla incelendiği bir çalışmada adsorban türü, pH(5.57-10) ve sıcaklık (20°C - 40°C) değişken olarak kabul edilmiş ve 2³ şeklinde deney tasarımı yapılmıştır. Adsorban olarak β sepiolit-aktifleştirilmiş β sepiolit, α sepiolit-aktifleştirilmiş α sepiolit, alümina-aktif karbon çiftleri kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlar göre üç değişkeninde üç adsorban çifti için etkili olduğu bulunmuştur. β sepiolit diğer adsorbanlara göre yüksek bir giderim sağlayamamıştır. Aktifleştirilmiş β sepiolit, Normal ve aktifleştirilmiş α sepiolit, aktif karbon ve alümina için maksimum giderim 20°C, pH = 10 şartlarında sağlanmıştır. Sıcaklık arttıkça tüm adsorbanların giderim kapasitelerinin azaldığı bulunmuştur (Bayar, 2001).

Tam faktöriyel deney tasarım tekniği ile hidroksiapatit kaplı titanyum implant malzemelerin mekanik özellikleri üzerine parametrelerin etkisinin incelendiği bir çalışmada saf titanyum altlık malzeme üzerine hidroksiapatit (Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂) ve TiO₂ tozları kullanılarak plazma sprej kaplama yapılmıştır. Bağlanma katmanı, hidroksiapatite ilave edilen TiO₂ %'si ve sprej mesafesi parametreleri üç seviyeli olarak seçilmiş ve kaplamalar tam faktöriyel deney tasarımı tekniği kullanılarak plazma spreyleme teknolojisi ile gerçekleştirilmiştir. Deneyler sonucunda elde edilen hidroksiapatit kaplamaların metalografik ve mekanik özellikleri incelenmiş ve kaplamaların yapışma mukavemetleri üzerine seçilen parametrelerin etkileri değişimlerin analizi ve regresyon analizleri yapılarak değerlendirilmiştir. Bu çalışma sonucunda; titanyum implant üzerine yapılan hidroksiapatit kaplamanın içeriğindeki TiO₂ tozunun kaplama mukavemeti üzerinde olumlu etkisi olduğu tespit edilmiştir. Yapılan analizler sonucunda en etkili parametre TiO₂ %'si olarak belirlenmiş ve sprej mesafesi de ikinci sırada yer almıştır (Zümrüt, 2009).

Çinko oksit ve borik asit kullanılarak çinko borat üretiminin gerçekleştirildiği bir çalışmada üretim için optimum şartlar araştırılmıştır. Çinko borat üretiminin optimizasyonu için sıcaklık, karıştırma hızı, borik asit/çinko oksit oranı, % aşısı, ve süre değişkenleri kullanılmıştır. Deneysel tasarımda 1/2 2⁵ ortagonal fraksiyonel ve merkezi bileşekli tasarım metodu kullanılmıştır. Optimum proses şartlarının 78°C, 766 rpm, borik asit/çinko oksit oranı 10, % aşısı 01,424x10⁻⁵, 182 dk olduğu bulunmuştur (Engin, 2009).

Remazol Brilliant Blue boyar maddesinin aktif karbon ve ultrases kullanılarak giderilmesinin incelendiği bir çalışmada fraksiyonel faktöriyel ve ortagonal merkezi yaklaşım metotları kullanılmıştır. Bu çalışmada madde konsantrasyonu, süre, ultrases gücü, sıcaklık, aktif karbon konsantrasyonu ve pH parametreleri incelenmiştir. Denemeler sonucu elde edilen optimum sonuçlara göre; Remazol Brilliant Blue boyasının renk giderimi verimi üzerine; ultrasesle yapılan deneylerde; boya konsantrasyonu düşük parametre seviyesinde diğer parametrelerin ise yüksek parametre seviyesinde etkili olduğu, aktif karbonla yapılan deneylerde; boya konsantrasyonu, karıştırma hızı, sıcaklık ve pH parametreleri düşük parametre seviyesinde, süre ve aktif karbon konsantrasyonu parametrelerinin ise yüksek parametre seviyesinde etkili olduğu, kombine aktif karbon ve ultrasesle yapılan deneylerde ise tüm parametrelerin yüksek parametre seviyesinde etkili olduğu görölmektedir (Edecan, 2006).

3. MATERYAL VE YÖNTEM

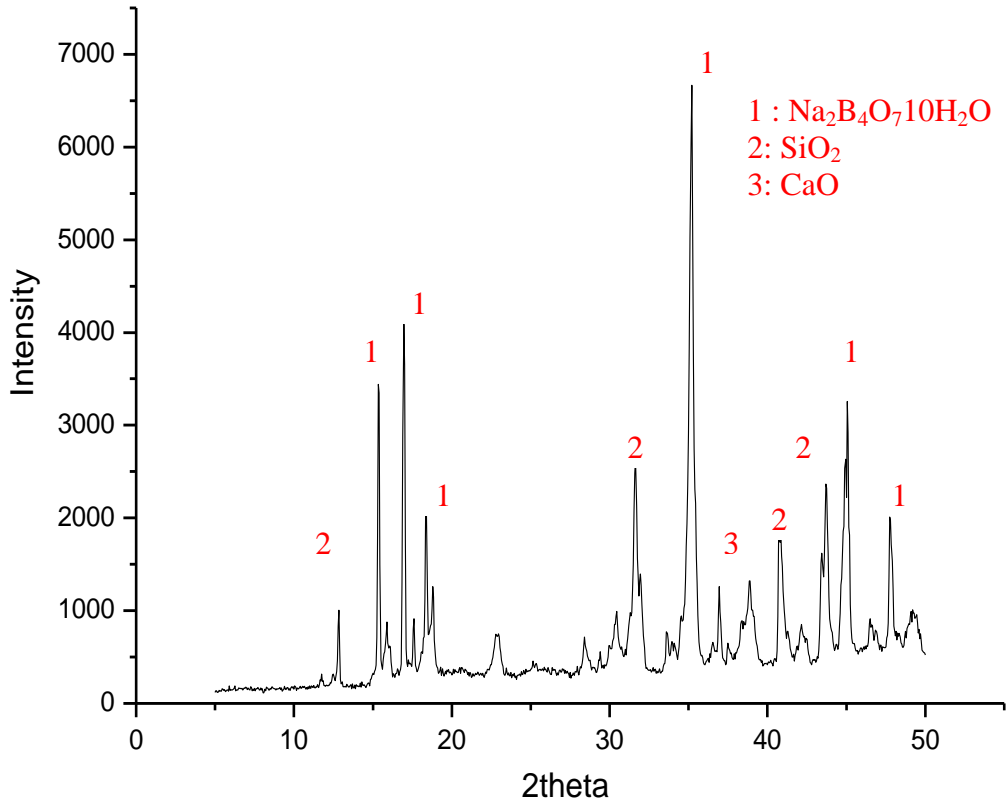
3.1. Materyallerin Temini ve Hazırlanması

Deneysel çalışmalarda kullanılan tinkal cevheri, Eti Maden Genel Müdürlüğü Kırka-Bor işletme müdürlüğünden temin edilmiştir. Cevher görünür safsızlıklardan temizlendikten sonra birkaç kez su ile yıkanmış ve gölgede kurutulmuştur. Ardından cevher laboratuvar ortamında kırıcılarla kırılarak ASTM standartlarındaki eleklerle -5+8, -8+18, -18+30, -30+40 ve -40+50 meş'lik fraksiyonlara ayrılmıştır.

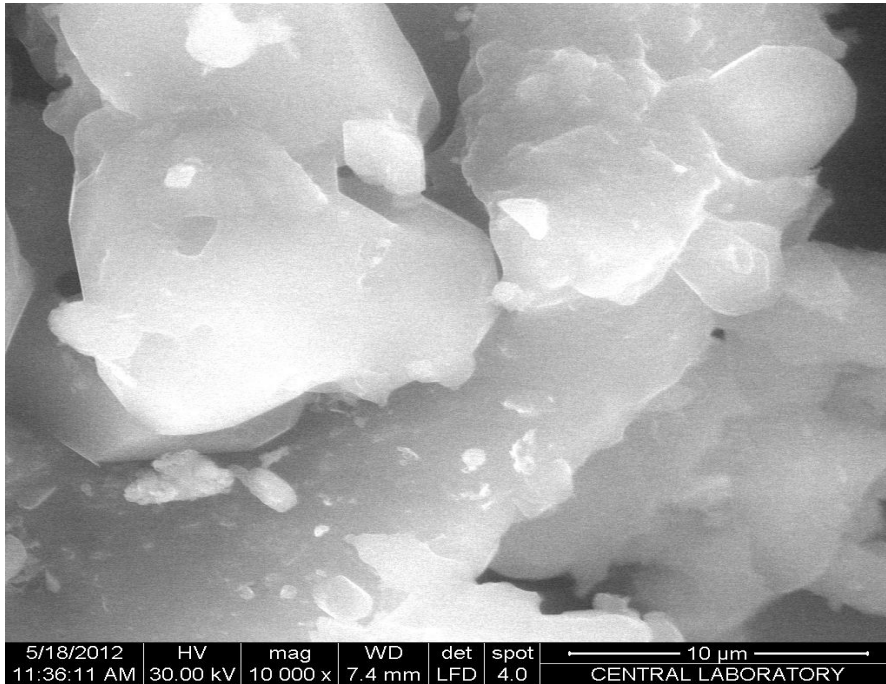
Çalışmalarda kullanılan cevherin kimyasal analiz (XRF) sonucuna göre sahip olduğu kimyasal bileşimi (Çizelge 3.1) aşağıda gösterilmiştir. Kullanılan cevherin XRD analiz sonucunda cevher içerisinde var olan maddeler görülmektedir (Şekil 3.1). Ayrıca çalışmalarda kullanılan tinkal cevherinin SEM fotoğrafıda (Şekil 3.2) aşağıda görülmektedir.

Çizelge 3.1. Çalışmada kullanılan tinkal numunesinin kimyasal analizi

Cevherdeki Bileşenler	%
B ₂ O ₃	36.2
Na ₂ O	15.6
SiO ₂	1
CaO	0.8
H ₂ O	46.1
Diğer	0.3

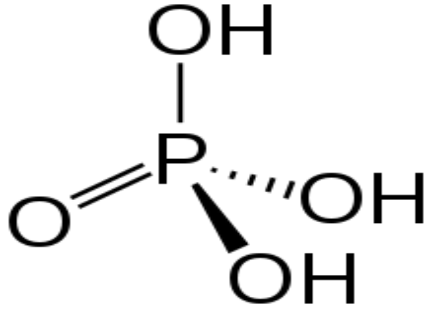


Şekil 3.1. Çalışmalarda kullanılan tinkalin XRD grafiği



Şekil 3.2. Çalışmalarda kullanılan tinkal mineralinin SEM fotoğrafı

3.2. Fosforik Asidin Genel Özellikleri



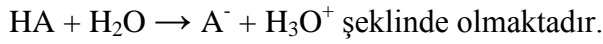
Şekil 3.3. Fosforik asit (Anonim h, 2012)

Ortofosforik asit olarak da adlandırılan fosforik asit (Şekil 3.3); fosfor, oksijen ve hidrojen atomlarından oluşmaktadır. Ticari olarak kalsiyum fosfat kaya parçalarının sülfürik asitle ısıtılmasıyla elde edilen fosforik asidin daha saf tipleri; 42°C erime noktasına sahip olan kristal bir katı madde olup daha düşük konsantrasyon şekillerinde renksiz, şurup kıvamında bir sıvı halini almaktadır. Tribazik bir asit olan fosforik asitten, hidrojen iyonlarının biri, ikisi veya bazen üçünün diğer pozitif iyonlarla yer değiştirmesiyle ortofosfat tuzlar meydana gelmektedir. Bu tuzlar; gübre, elektrokimyasal parlatma ve şekillendirme, metal temizlemesi gibi amaçlarla kullanılmaktadır. Fosforik asit ve tuzları (sodyum, potasyum, kalsiyum) asitliği düzenleyici olan tek organik asit grubu olup, bu amaçla kullanılan asitler içinde en düşük maliyetli, en düşük pH'ı veren ve en kuvvetli etkiyi göstereni olarak bilinmektedir. Gıda sanayiinde en çok kullanılan asitlik düzenleyiciler arasında ikinci sırayı alan fosforik asit; bu dereceyi kolalı içeceklerde kullanılmasına borçludur. Fosforik asitin sahip olduğu sert ve keskin tat, kolalı içeceklere özgül aromayı oluşturmaktadır. Fosforik asidin başlıca kullanım alanları; Kola gibi yumuşak içeceklerin asitlendirilmesi, cottage proses peynirin, katı yağın ve shorteninglerin üretilmesi, imitasyon jölelerin üretilmesinde pH kontrolü, maya üretiminde besi yeri bileşeni, seçili işlenmiş gıda ürünlerinde bakteri gelişiminin kontrolü, kireçleme sonrası şeker özsularının berraklaştırılmasında çökeltici ajan, fosfat tuzlarının üretilmesi alanlarıdır.

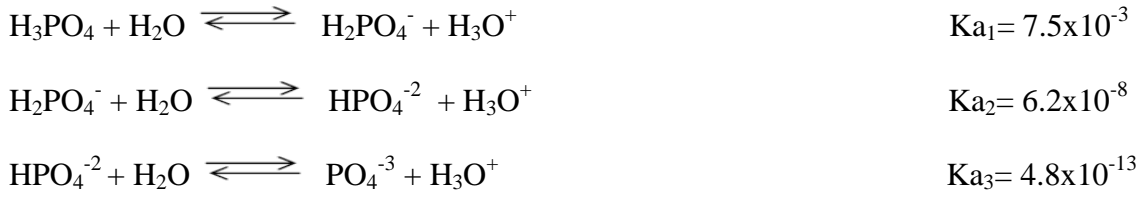
Fosforik asit tuzlarının, gıda endüstrisinde diğer birçok kullanım alanı daha bulunmaktadır. Kabartma tozlarında tamponlayıcı ve asitliği düzenleyici madde olarak görev yaparken, proses peynirlerde eritme tuzları olarak uygulama alanı bulmaktadır. Bunların dışında fosforik asit gıdalarda su bağlama ve antimikrobiyal amaçlarla da kullanılmaktadır (Anonim f, 2012).

Asitler suda çözündükleri zaman tamamen yada kısmen iyonlaşırlar. Hidroklorik asit, nitrik asit, sülfürik asit gibi kuvvetli asitler suda çözündüklerinde tamamen iyonlarına ayrışırlar. Bazı durumlarda, fosforik asit gibi birden çok protona sahip çok kuvvetli olmayan asitler ise, kısmen iyonlarına ayrışırlar.

Kuvvetli bir asidin iyonlaşma tepkimesi



Fosforik asidin iyonlaşma tepkimeleri ise aşağıda görülmektedir.

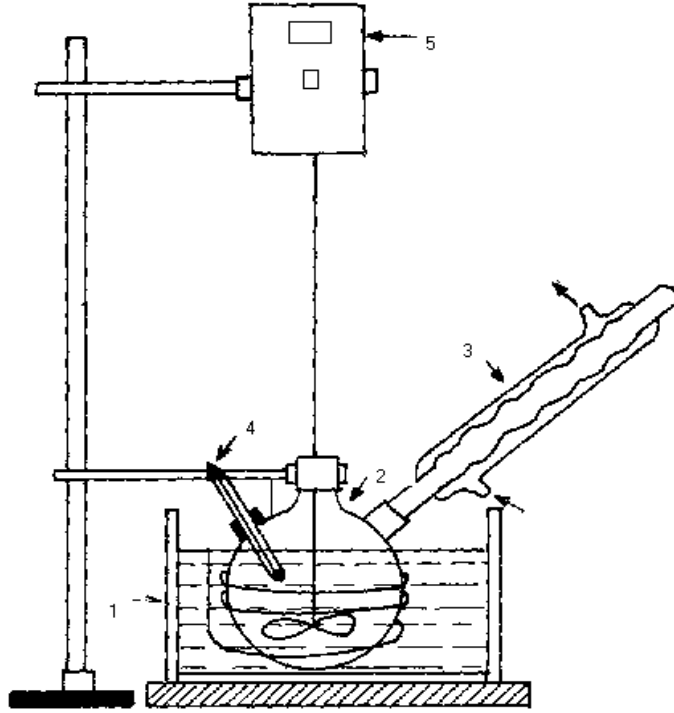


Fosforik asit tepkimelerinde K_a sabiti değerleri incelendiğinde çözünme işlemlerinde öncelikle 1. protonun daha sonra ise 2. protonun kullanılacağı düşünülmektedir. Fosforik asit tepkimelerinde 3. protonun ortama verilmesi çok zordur. Bu durum $K_{a3} = 4.8 \times 10^{-13}$ sabiti değerinin çok küçük olmasından anlaşılmaktadır. Bu nedenle zayıf bazik bir tuz olan tinkalin fosforik asit ile reaksiyonunda fosforik asitin sadece 2 protonunun kullanılacağı aşıkardır.

3.3. Çözünme İşlemlerinin Yapıldığı Düzenek

Deneysel çalışmalarda kullanılan deney düzeneği aşağıda verilmiştir (Şekil 3.4). Çözünme işlemleri, 250 mL'lik dibi yuvarlak bir balonda atmosfer basıncında yapılmıştır. Karıştırma işlemlerinde Heidolph marka mekanik karıştırıcı kullanılmıştır. Sıcaklığın sabit tutulması için GFL marka sabit sıcaklık sirkülatörü kullanılmıştır.

Yüksek sıcaklıklarda çalışıldığı için madde kaybını engellemek amacıyla denemeler geri soğutucu kullanılarak yapılmıştır.



Şekil 3.4. Deneysel çalışmaların yürütüldüğü deney düzeneği

- 1- Sabit sıcaklık sirkülatörü
- 2- Cam reaktör
- 3- Geri soğutucu
- 4- Termometre
- 5- Mekanik karıştırıcı

3.4. Çözünme İşlemlerinde Kullanılan Parametreler

Çözünme işlemlerinde kullanılan parametreler aşağıda gösterilmiştir (Çizelge 3.2). Çalışmada kullanılan tinkal minerali kolay çözünebilen bir tuzdur. Deneyler yüksek sıcaklıklarda yapıldığı için, tinkal daha da kolay çözünmüştür. Bu nedenle

çözünme işlemlerinde zaman saniye cinsinden ele alınmış ve denemeler 10 ile 60 s'lik aralıklarda yapılmıştır.

Çizelge 3.2. Çözünme işlemlerinde kullanılan parametreler ve değerleri

Parametreler	Değerler
Tane boyutu (meş)	-5+8 [*] , -8+18, -18+30, -30+40, -40+50
Asit Konsantrasyonu (M)	0.25, 0.5, 1 [*] , 2, 3, 5, 7
Katı/Sıvı oranı (g/mL)	1/100, 2/100, 4/100 [*] , 6/100, 8/100, 10/100, 12/100
Karıştırma Hızı (rpm)	50, 100, 200 [*] , 300, 400, 600, 800, 900
Reaksiyon Sıcaklığı (°C)	60 [*] , 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95

* Bütün denemelerde ortak olarak kullanılan parametre değerleri

3.5. Çözünme İşlemlerinin Yapılışı

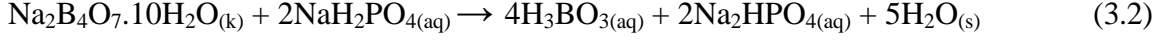
Çözünme işlemlerinde reaksiyon kabına her deneme için 100 ml fosforik asit çözeltisi konulup reaktör kapağı kapatılarak karıştırma işlemi başlatılmıştır. Reaksiyon kabındaki çözeltiliye sıcaklığı istenen değere geldikten sonra belirli miktardaki cevher eklenerek işleme başlanmıştır.

Belirlenen süre sonunda karıştırma durdurulmuş analize yetecek miktarda madde reaksiyon kabından alınarak G-4 cam krozede tromp yardımıyla birkaç saniyelik kısa bir sürede süzölmüştür. Elde edilen süzöntü içerisindeki borik asit miktarı pH metre kullanılarak yapılan titrasyon işlemi sonucunda tayin edilmiştir.

3.6. Reaksiyon Süresi Sonunda Elde Edilen Çözeltilerin Analizi

Reaksiyon süresi sonunda elde edilen karışım süzöldükten sonra süzöntüden belirli bir miktar alınıp hacmi saf su ile 100 mL'ye tamamlanmıştır. Bu madde miktarının tümü B₂O₃ tayininde kullanılmıştır.

Tinkalin fosforik asit çözeltilerindeki çözünürlüğünün aşağıdaki denklemlere göre meydana geldiği düşünülmektedir.

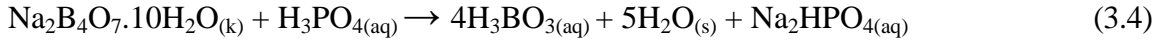


+ _____

Toplam Reaksiyon;



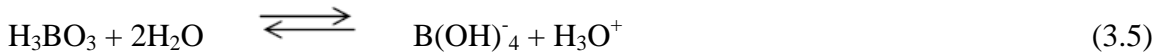
Sonuç olarak çözünme işleminin aşağıda yazılan genel denkleme göre meydana geldiği kabul edilmektedir.



3.6.1. B₂O₃ Tayini

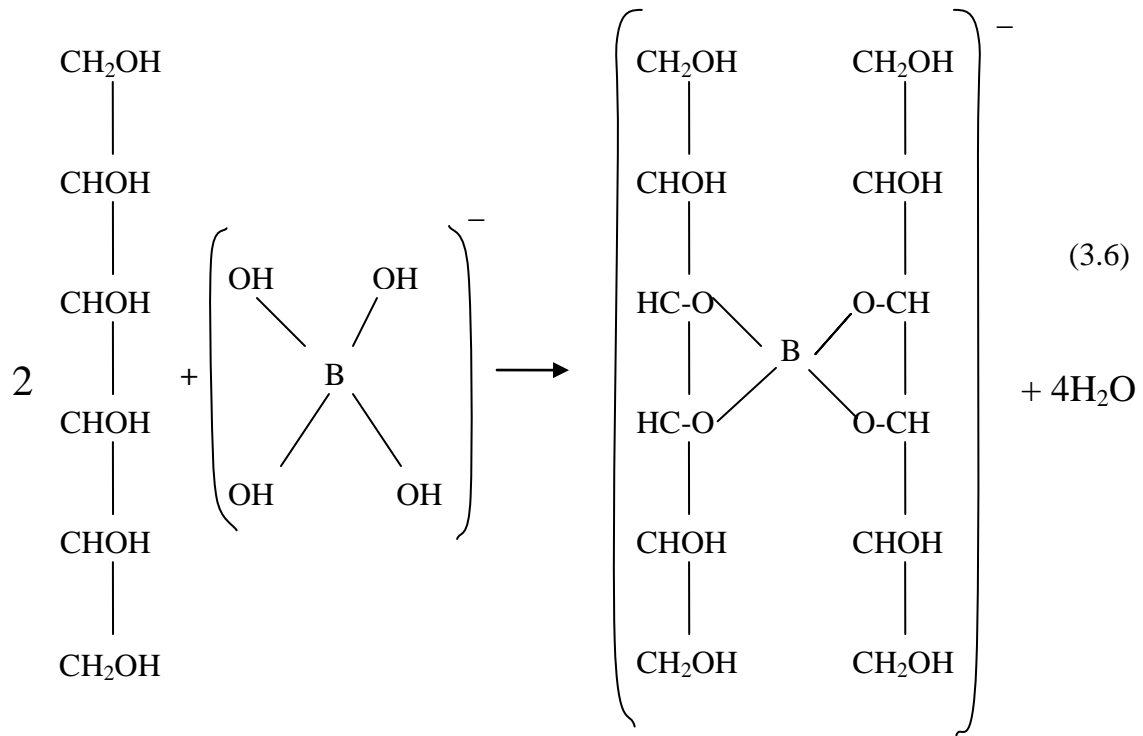
Boratlar asit çözeltilerinde çözüldüklerinde yapılarında bulunan B₂O₃, çözelti ortamında ortoborik asit adı verilen H₃BO₃ haline dönüşmektedir. Borik asit sulu çözeltilerde zayıf asidik özellik gösterdiğinden, bir baz çözeltisiyle doğrudan titrasyonu yapılamamaktadır. Bu nedenle titrasyon işleminden önce çözelti ortamına nötral bir polialkol ilave edilerek borik asit kompleksleştirildikten sonra titrasyon mümkün olmaktadır. Polialkol olarak genellikle gliserin yada nötral mannit kullanılmaktadır. Yapılan bu çalışmada mannit kullanılmıştır.

H₃BO₃ sulu çözeltilerde aşağıdaki denge reaksiyonuna göre ayrışmaktadır;



H₃BO₃ çok zayıf bir asit olduğundan, dönüm noktasının belirlenmesi zordur. Bu nedenle çözelti ortamına mannit ilave edilerek (3.5) reaksiyonu sonucu oluşan B(OH)₄⁻, aşağıda yazılan reaksiyona göre (3.6.) sanki kuvvetli bir asit anyonuymuş gibi davranmaktadır. Böylece bir H⁺ iyonu serbest hale gelen H₃BO₃, tek değerli kuvvetli bir asit gibi davranmakta ve ayarlı NaOH çözeltisi ile titre edilerek tayin edilmektedir. H₃BO₃ sulu çözeltilerde aşağıdaki denge reaksiyonuna göre ayrışmaktadır.

B(OH)₄⁻'ün mannit ile meydana gelen reaksiyonu aşağıdaki gibi yazılır.



Bu çalışmada B_2O_3 tayini potansiyometrik yöntem kullanılarak yapılmıştır. Borik asit tayini için belirli miktar çözelti alınıp pH'sı pH-metre kullanılarak 7.6 'ya ayarlanır ve daha sonra mannit ilave edilerek çözelti pH'sı tekrar 7.6 oluncaya kadar 0.1M NaOH ile titre edilir. Bu tayinde 1mL titrasyon çözeltisi 3.482 mg B_2O_3 'e eşdeğerdir. Dönüşüm miktarı, reaksiyon sonunda çözeltiye geçen H_3BO_3 miktarından B_2O_3 miktarına geçilerek bulunmuştur.

Cevherin B_2O_3 cinsinden dönüşüm kesri;

$$X_{\text{B}_2\text{O}_3} = \frac{\text{Çözeltiye geçen } \text{B}_2\text{O}_3 \text{ miktarı}}{\text{Orjinal cevherdeki } \text{B}_2\text{O}_3 \text{ miktarı}} \quad (3.7)$$

eşitliği kullanılarak hesaplanmıştır.

4. BULGULAR

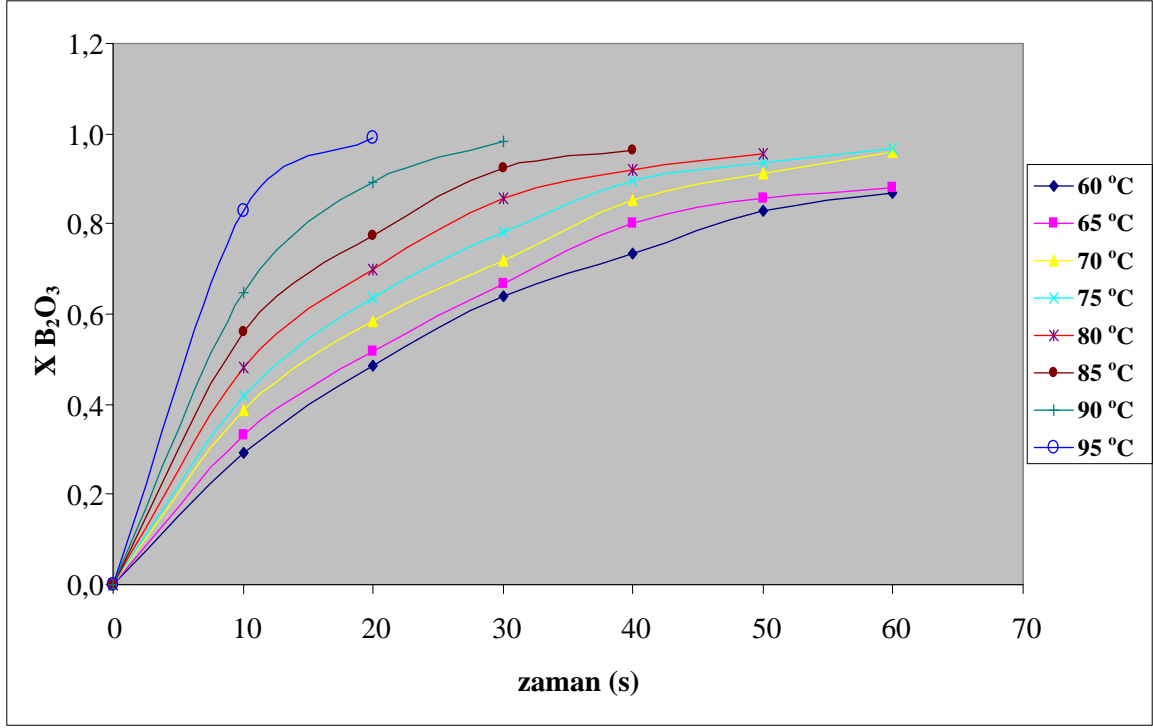
Tinkalin fosforik asit çözeltilerinde çözünme hızına etki eden parametreler olarak sıcaklık, asit konsantrasyonu, tane boyutu, katı/sıvı oranı, karıştırma hızı seçilmiş ve bu parametrelerin çözünme hızı üzerine etkisi incelenmiştir.

4.1. Sıcaklığın Çözünme Hızı Üzerine Etkisi

Tinkalin çözünme hızı üzerine sıcaklığın etkisi 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95°C'de incelenmiştir. Denemelerde tane boyutu -5+8 meş, katı/sıvı oranı 4/100 g/mL, karıştırma hızı 200 devir/dk ve 1M H₃PO₄ asit konsantrasyonu sabit tutulmuştur. Denemeler sonucu elde edilen değerler X çözünme kesri cinsinden aşağıda verilmiştir (Çizelge 4.1). Elde edilen sonuçlara göre, çizilen grafikten görüldüğü gibi reaksiyon sıcaklığı arttıkça çözünme hızı artmaktadır (Şekil 4.1).

Çizelge 4.1. Tinkalin fosforik asit çözeltilerinde çözünme hızı üzerine sıcaklığın etkisi

Süre (s)	60 °C (X _{B2O3})	65 °C (X _{B2O3})	70 °C (X _{B2O3})	75 °C (X _{B2O3})	80 °C (X _{B2O3})	85 °C (X _{B2O3})	90 °C (X _{B2O3})	95 °C (X _{B2O3})
10	0.2913	0.3303	0.3750	0.4200	0.4809	0.5604	0.6272	0.8279
20	0.4847	0.5187	0.5941	0.6340	0.6975	0.7740	0.9038	0.9900
30	0.6378	0.6677	0.7394	0.7823	0.8573	0.9243	0.9845	
40	0.7328	0.8031	0.8542	0.8959	0.9180	0.9644		
50	0.8277	0.8549	0.9135	0.9368	0.9561			
60	0.8684	0.8905	0.9477	0.9660				



Şekil 4.1. Tinkalin fosforik asit çözeltilerinde çözünme hızı üzerine sıcaklığın etkisi

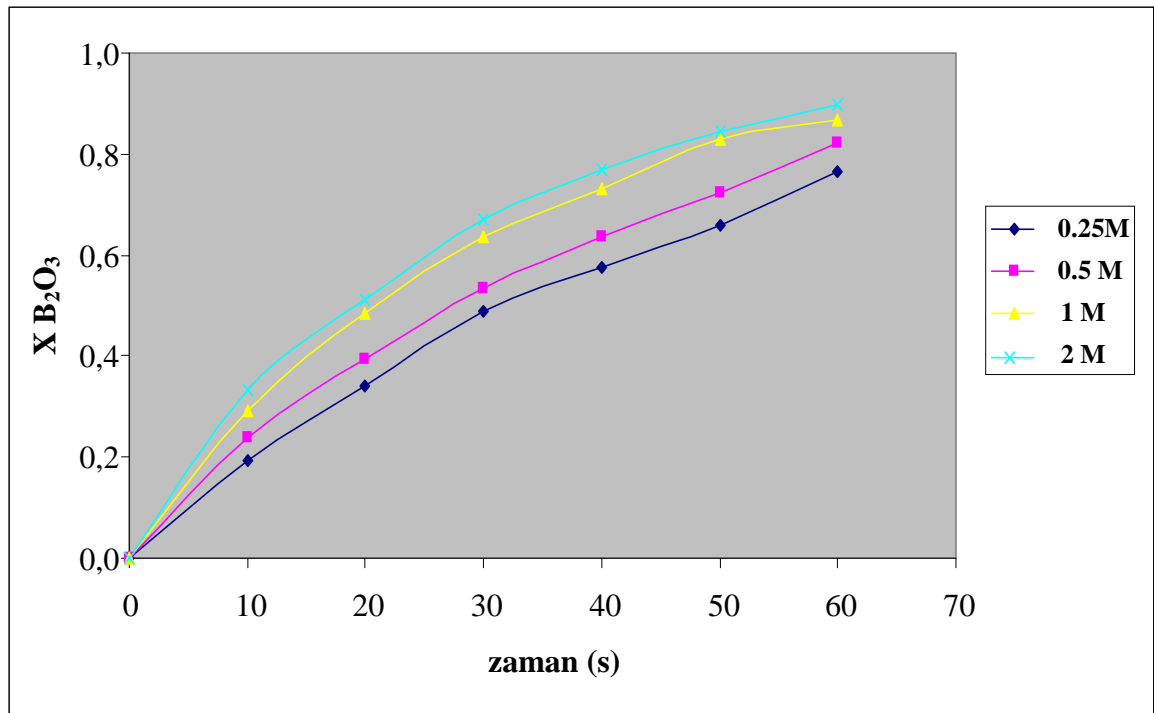
4.2. Asit Konsantrasyonunun Çözünme Hızı Üzerine Etkisi

Tinkalin çözünme hızı üzerine asit konsantrasyonunun etkisi 0.25M, 0.5M, 1M, 2M, 3M, 5M ve 7M'lık derişimlerde incelenmiştir. Denemelerde tane boyutu -5+8 meş, sıcaklık 60 °C, katı/sıvı oranı 4/100 g/mL, karıştırma hızı ise, 200 devir/dak.'da sabit tutulmuştur.

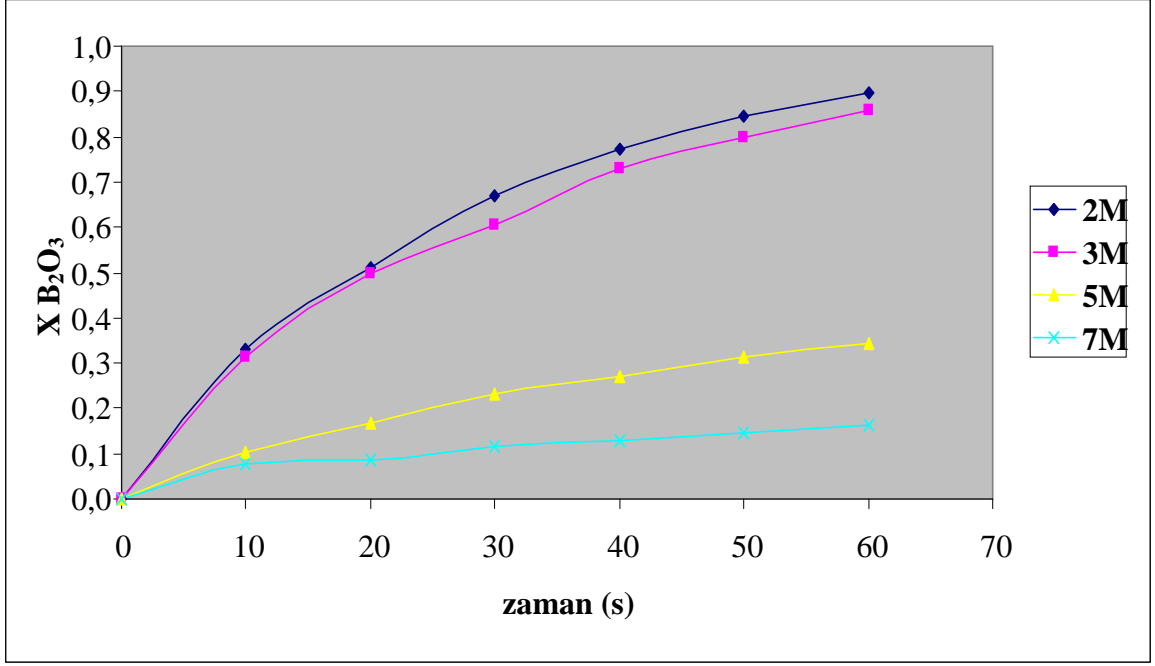
Asit konsantrasyonu denemelerinde çözünme hızı 0.25M dan 2M'a kadar artan asit konsantrasyonu ile orantılı olarak artış göstermiş ve 2M'dan sonra ise artan asit konsantrasyonu ile ters orantılı olarak azalma göstermiştir. Aşağıda denemeler sonucunda elde edilen değerler X dönüşüm kesri cinsinden verilmiştir (Çizelge 4.2). Ayrıca, çözünme hızının asit konsantrasyonundan nasıl etkilendiği elde edilen sonuçlara göre çizilen grafiklerden açıkça görülmektedir (Şekil 4.2, Şekil 4.3).

Çizelge 4.2. Tinkalin fosforik asit çözeltilerinde çözünme hızı üzerine asit konsantrasyonunun etkisi

Süre (s)	0.25M ($X_{B_2O_3}$)	0.5M ($X_{B_2O_3}$)	1M ($X_{B_2O_3}$)	2M ($X_{B_2O_3}$)	3M ($X_{B_2O_3}$)	5M ($X_{B_2O_3}$)	7M ($X_{B_2O_3}$)
10	0.1837	0.2205	0.2913	0.3323	0.3150	0.1044	0.0779
20	0.3342	0.4030	0.4847	0.5110	0.4983	0.1666	0.0975
30	0.4869	0.5532	0.6378	0.6690	0.6060	0.2310	0.1158
40	0.5761	0.6555	0.7328	0.7707	0.7278	0.2708	0.1269
50	0.6673	0.7231	0.8277	0.8464	0.7997	0.3122	0.1462
60	0.7665	0.8228	0.8684	0.8980	0.8591	0.3437	0.1651



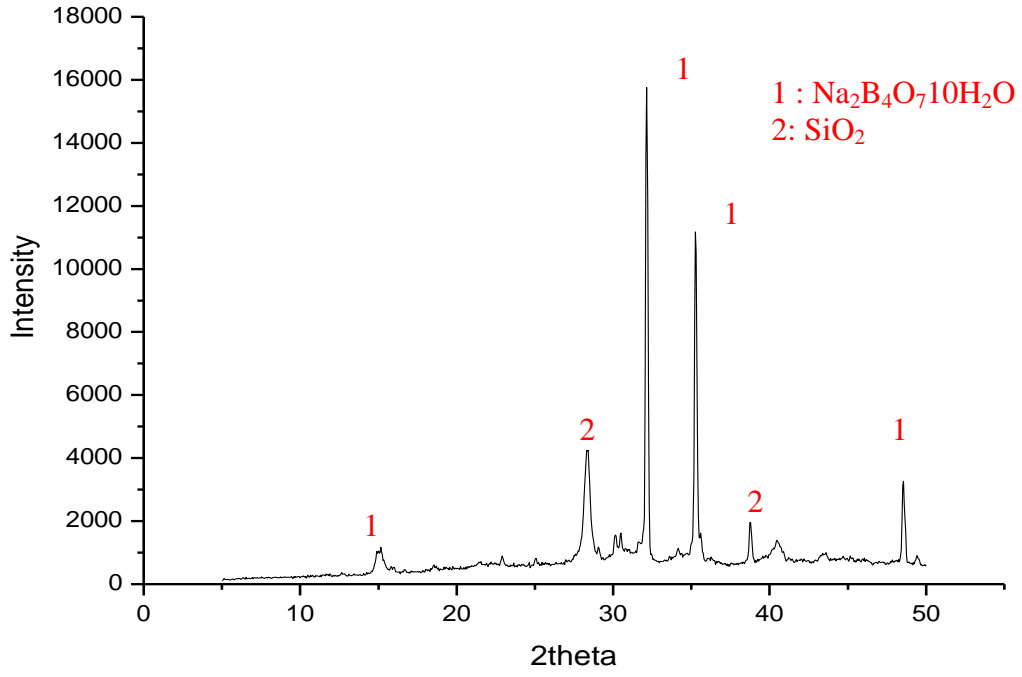
Şekil 4.2. Tinkalin fosforik asit çözeltilerinde çözünme hızı üzerine asit konsantrasyonunun etkisi (0.25M-2M).



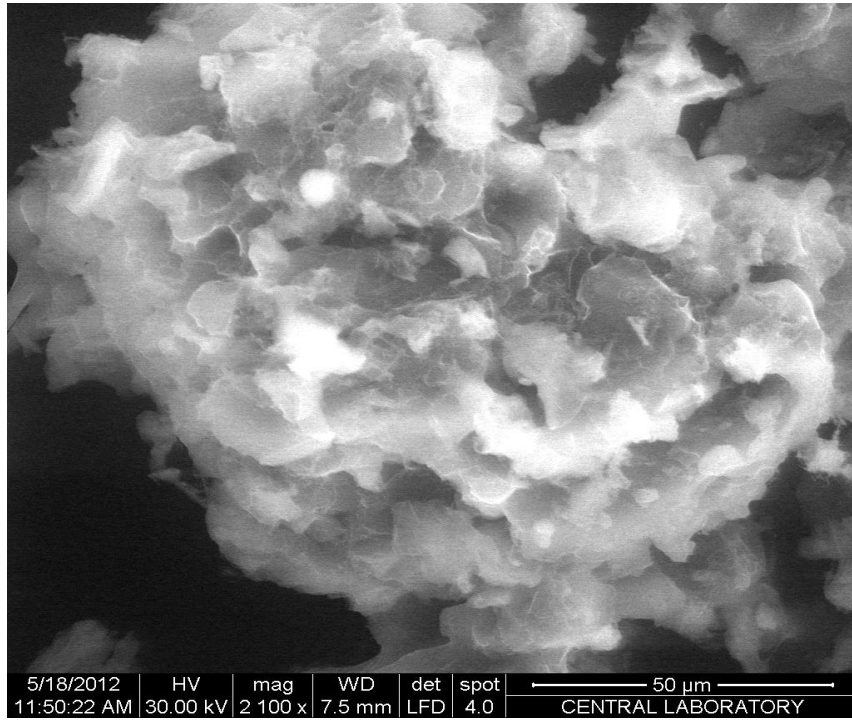
Şekil 4.3. Tinkalin fosforik asit çözeltilerinde çözünme hızı üzerine asit konsantrasyonunun etkisi (2M-7M).

Çözünme hızı üzerine asit konsantrasyonunun etkisinin incelendiği denemelerde 2M derişimin üzerindeki denemelerde çözünme hızının artan asit konsantrasyonu ile azaldığı tespit edilmiştir.

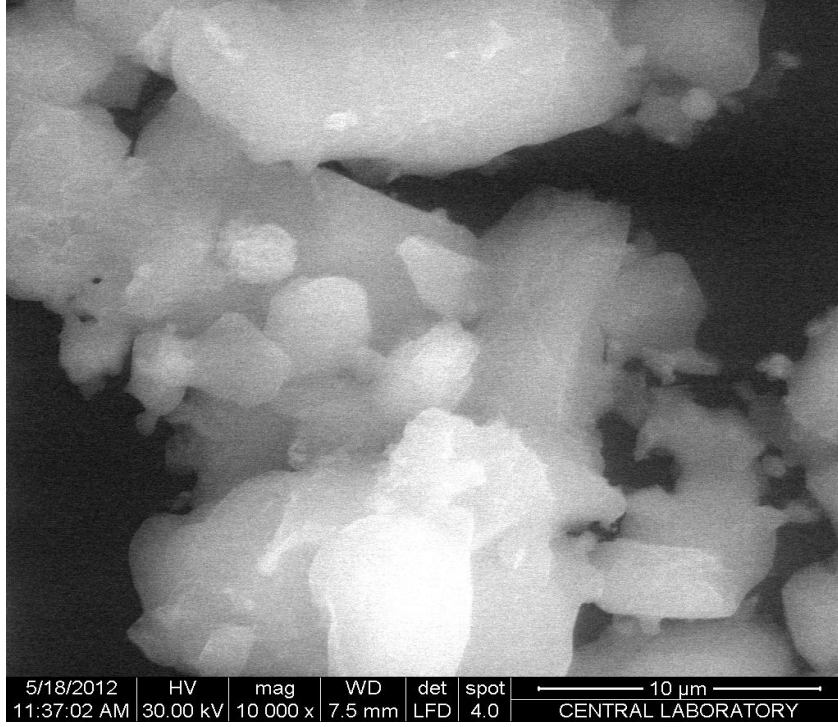
5M derişimde yapılan deneme sonucunda çözelti süzölmüş ve arta kalan katının XRD ve SEM analizi yapılmıştır. XRD analiz sonucundan da göröldüğü gibi katı içerisinde orijinal cevherde mevcut olan maddelere rastlanmıştır (Şekil 4.4). Çözünme işlemi sonucunda arta kalan katının SEM fotoğrafı aşağıda görölmektedir (Şekil 4.5). Orijinal cevher ile (Şekil 4.6) yüksek asit konsantrasyonunda çözünmeyen cevherin sem fotoğrafları incelendiğinde yüksek asit konsantrasyonunda çözünmeyen cevherin yüzeyinde deformasyonlar açıkça görölmektedir. Asit konsantrasyonu denemelerinde 2M'ın üzerinde çalışıldığı durumlarda cevher tam olarak çözünmemektedir.



Şekil 4.4. 5M asit konsantrasyonu denemelerinden arta kalan katının XRD grafiği



Şekil 4.5. 5M asit konsantrasyonu denemesi sonucunda arta kalan katının SEM fotoğrafı



Şekil 4.6. Denemelerde kullanılan tincal mineralinin SEM fotoğrafı

4.3. Tane Boyutunun Çözünme Hızı Üzerine Etkisi

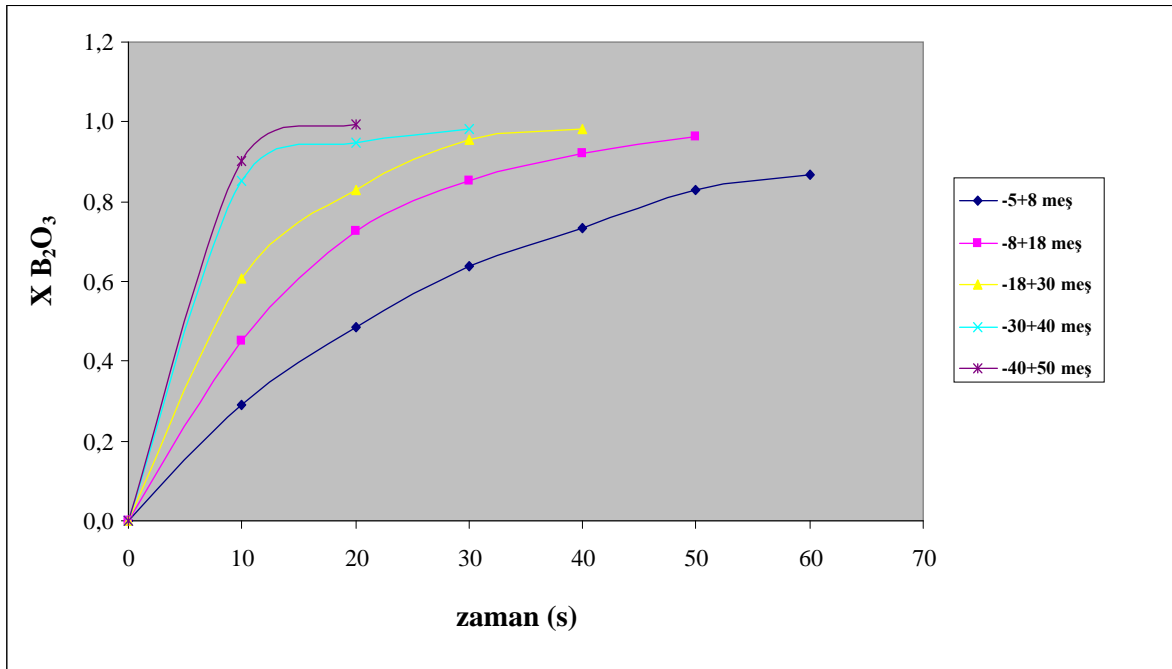
Tincal cevherinin fosforik asit çözeltilerinde çözünme hızı üzerine tane boyutunun etkisi -5+8, -8+18, -18+30, -30+40, -40+50 meş'lik fraksiyonlarda incelenmiştir. Bu fraksiyonlara ait ortalama tane boyutları aşağıda verilmiştir (Çizelge 4.3). Denemelerde sıcaklık 60°C, asit konsantrasyonu 1M, katı/sıvı oranı 4/100 g/mL, karıştırma hızı ise 200 devir/dak.'da sabit tutulmuştur. Denemelerden elde edilen değerler X dönüşüm kesri cinsinden verilmiştir (Çizelge 4.4). Elde edilen sonuçlara göre çizilen grafikten de görüldüğü gibi, tane boyutunun küçülmesiyle çözünme hızında artış olmaktadır (Şekil 4.7).

Çizelge 4.3. Tincal mineraline ait fraksiyonların ortalama tane boyutları

Tane boyutları (meş)	Ortalama tane boyutları (µm)
-5+8	3190
-8+18	1690
-18+30	797.5
-30+40	497.5
-40+50	348.5

Çizelge 4.4. Tinkalin fosforik asit çözeltilerinde çözünme hızı üzerine tane boyutunun etkisi

Süre (s)	-5+8 meş ($X_{B_2O_3}$)	-8+18 meş ($X_{B_2O_3}$)	-18+30 meş ($X_{B_2O_3}$)	-30+40 meş ($X_{B_2O_3}$)	-40+50 meş ($X_{B_2O_3}$)
10	0.2913	0.4509	0.6076	0.8518	0.9220
20	0.4847	0.7280	0.8283	0.9478	0.9940
30	0.6378	0.8540	0.9538	0.9825	
40	0.7328	0.9214	0.9811		
50	0.8277	0.9628			
60	0.8684				



Şekil 4.7. Tinkalin fosforik asit çözeltilerinde çözünme hızı üzerine tane boyutunun etkisi

4.4. Katı/Sıvı Oranının Çözünme Hızı Üzerine Etkisi

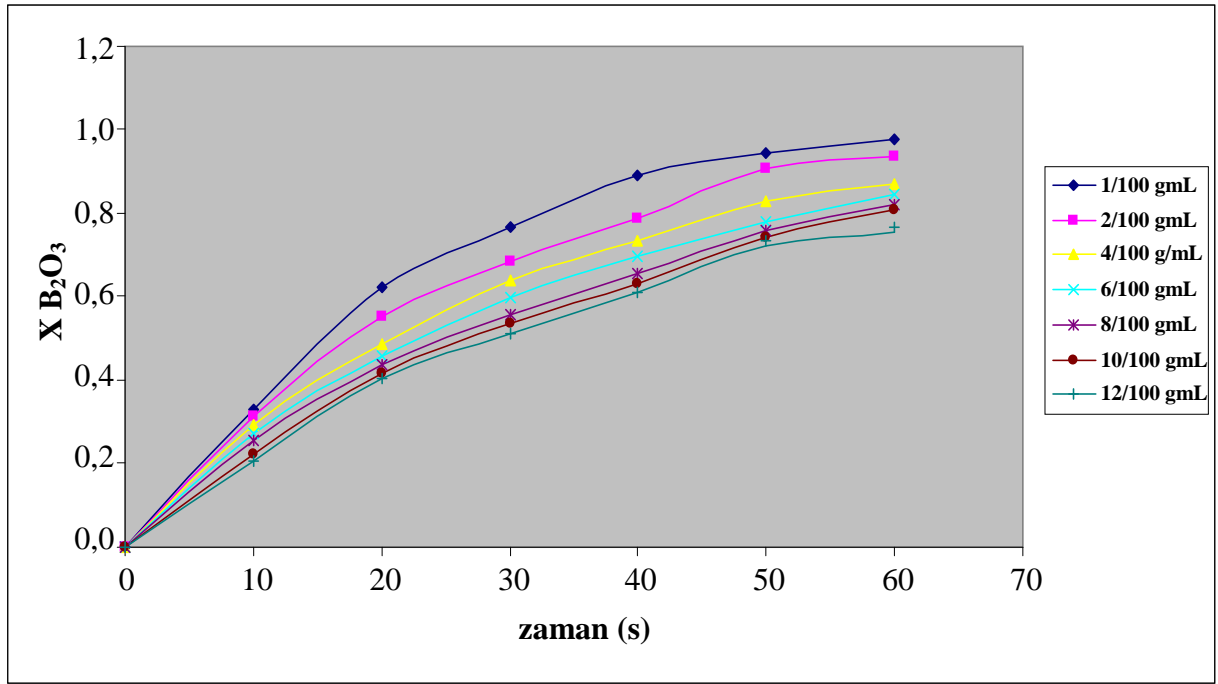
Tinkal cevherinin fosforik asit çözeltilerindeki çözünme hızı üzerine katı/sıvı oranının etkisi 1/100, 2/100, 4/100, 6/100, 8/100, 10/100 ve 12/100 g/mL değerlerinde incelenmiştir.

Denemelerde tane boyutu -5+8 meş, reaksiyon sıcaklığı 60°C, asit konsantrasyonu 1M, karıştırma hızı ise 200 devir/dak.'da sabit tutulmuştur. Denemelerden elde edilen değerler X dönüşüm kesri cinsinden verilmiştir (Çizelge 4.5).

Elde edilen sonuçlara göre çizilen grafikten de açıkça görüldüğü gibi katı/sıvı oranı arttıkça çözünme hızı azalmaktadır (Şekil 4.8).

Çizelge 4.5. Tinkalin fosforik asit çözeltilerinde çözünme hızı üzerine katı/sıvı oranının etkisi.

Süre (s)	1/100 g/mL ($X_{B_2O_3}$)	2/100 g/mL ($X_{B_2O_3}$)	4/100 g/mL ($X_{B_2O_3}$)	6/100 g/mL ($X_{B_2O_3}$)	8/100 g/mL ($X_{B_2O_3}$)	10/100 g/mL ($X_{B_2O_3}$)	12/100 g/mL ($X_{B_2O_3}$)
10	0.3310	0.3119	0.2913	0.2736	0.2548	0.2242	0.2063
20	0.6214	0.5541	0.4847	0.4566	0.4370	0.4166	0.4056
30	0.7680	0.6860	0.6378	0.5996	0.5574	0.5380	0.5104
40	0.8900	0.7984	0.7328	0.6960	0.6566	0.6326	0.6109
50	0.9423	0.8877	0.8277	0.7781	0.7582	0.7414	0.7196
60	0.9770	0.9349	0.8684	0.8465	0.8194	0.8063	0.7556



Şekil 4.8. Tinkalin fosforik asit çözeltilerinde çözünme hızı üzerine katı/sıvı oranının etkisi

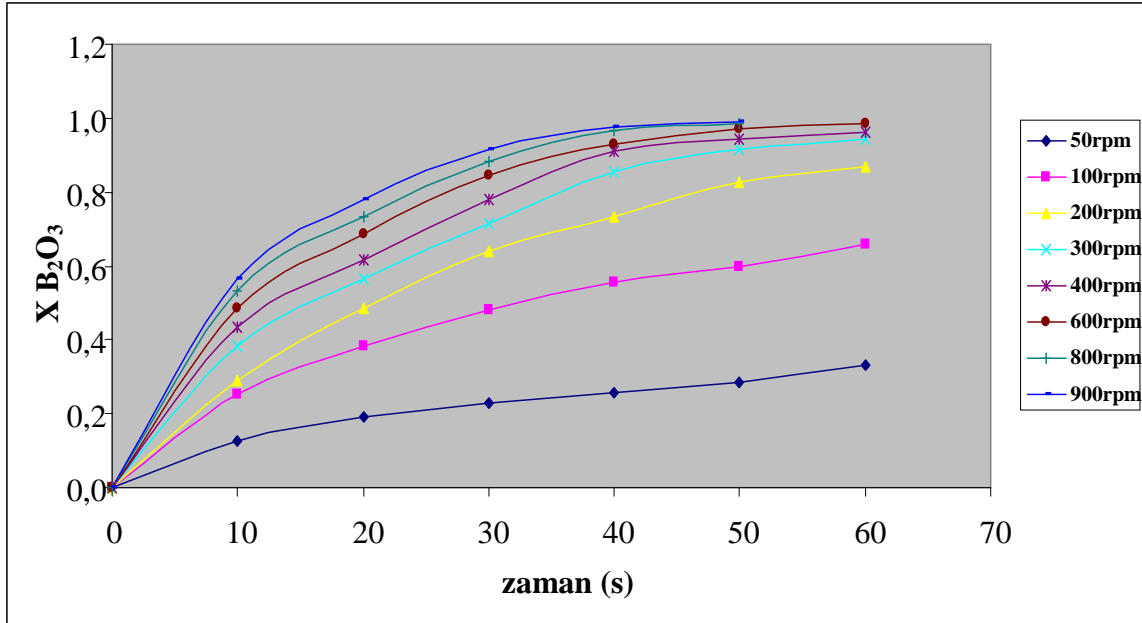
4.5. Karıştırma Hızının Çözünme Hızı Üzerine Etkisi

Tinkalin fosforik asit çözeltilerinde çözünme hızı üzerine karıştırma hızının etkisi 50, 100, 200, 300, 400, 600, 800 ve 900 devir/dak. hızlarında incelenmiştir.

Denemelerde tane boyutu -5+8 meş, katı/sıvı oranı 4/100 g/mL, reaksiyon sıcaklığı 60°C, asit konsantrasyonu ise, 1M olarak belirlenmiştir. Denemeler sonucunda elde edilen sonuçlar, X dönüşüm kesri cinsinden verilmiştir (Çizelge 4.6). Deneysel verilere göre çizilen grafikten de görüldüğü gibi karıştırma hızı arttıkça çözünme hızı da artmaktadır (Şekil 4.9).

Çizelge 4.6. Tinkalin fosforik asit çözeltilerinde çözünme hızı üzerine karıştırma hızının etkisi

Süre (s)	50 devir/dk	100 devir/dk	200 devir/dk	300 devir/dk	400 devir/dk	600 devir/dk	800 devir/dk	900 devir/dk
10	0.1439	0.2505	0.2913	0.3837	0.4259	0.4877	0.5130	0.5632
20	0.1919	0.3820	0.4847	0.5640	0.6364	0.6860	0.7351	0.7821
30	0.2291	0.4796	0.6378	0.7130	0.7950	0.8460	0.8834	0.9164
40	0.2584	0.5576	0.7328	0.8524	0.9018	0.9304	0.9574	0.9751
50	0.2861	0.5988	0.8277	0.9172	0.9331	0.9717	0.9838	0.9911
60	0.3320	0.6564	0.8684	0.9427	0.9651	0.9866		



Şekil 4.9. Tinkalin fosforik asit çözeltilerinde çözünme hızı üzerine karıştırma hızının etkisi

4.6. Kinetik Modelleme

Katı ile sıvı arasında gerçekleşen reaksiyonlar heterojen ve homojen reaksiyon modelleri ile incelenebilirler. Bu tür modellerle incelenen reaksiyon sistemlerinde tanecik boyutu çok önemlidir. Sağlıklı bir incelemenin yapılabilmesi için tanecik boyutunun büyük olması gerekir. Çok öğütülmüş katılarla bu tür incelemelerin yapılması güçleşir. Bu çalışmada kullanılan cevher herhangi bir kalsinasyon ya da zenginleştirme işlemine tabi tutulmamıştır. Cevher, ocaktan alındıktan sonra laboratuvar ortamında yıkanmış ve görünür safsızlıklarından ayrılmıştır. Cevher üzerinde herhangi bir işlem yapılmadığı için, taneciklerin gözenekli yapıda olmadığı kabul edilerek öncelikle heterojen reaksiyon modellerinden başlanarak hem heterojen ve hem de homojen reaksiyon modelleri kullanılarak hız kontrol basamağı bulunmaya çalışılmıştır. Heterojen ve homojen reaksiyon modelleri aşağıda gösterilmiştir (Çizelge 4.7)

Çizelge 4.7. Akışkan-Katı reaksiyonları için integre hız denklemleri

Heterojen Reaksiyon modelleri			
Parçacık	Hız Kontrol Basamağı	t / τ	$X_B = 1$ için gerekli süre (τ)
Sabit	Akışkan filminden	$t / \tau = X_B$	$\tau = \frac{\rho_B R}{3bk_g C_{Ag}}$
	difüzyon kontrollü		
Boyutlu	Kül filminden	$t/\tau = 1 - 3(1 - X_B)^{2/3} + 2(1 - X_B)$	$\tau = \frac{\rho_B R^2}{6bDeC_{Ag}}$
	difüzyon kontrollü		
Parçacıklar	Kimyasal reaksiyon	$t/\tau = 1 - (1 - X_B)^{1/3}$	$\tau = \frac{\rho_B R}{bk'' C_{Ag}}$
	kontrollü		
Küçülen küre	Akışkan filminden	$t/\tau = 1 - (1 - X_B)^{2/3}$	$\tau = \frac{\rho_B R o^2}{2bDC_{Ag}}$
	difüzyon kontrollü	(küçük parçacıklar için)	
		$t/\tau = 1 - (1 - X_B)^{1/2}$	$\tau = \frac{(\text{sabit})R^{3/2}}{C_{Ag}}$
	Kimyasal reaksiyon	$t/\tau = 1 - (1 - X_B)^{1/3}$	$\tau = \frac{\rho_B R o}{bk'' C_{Ag}}$
	kontrollü		

ρ_B : Katı parçacığın ortalama yoğunluğu, C_A : Akışkanın konsantrasyonu, R : Katı parçacığın yarıçapı, X_B : Katının dönüşüm kesri, b : 1 mol A ile reaksiyona giren katının mol sayısı, t : liç süresi, D_e : Difüzyon katsayısı k'' : Reaksiyon hız sabiti, τ : dönüşümün tamamlanması için gereken zaman.

Çizelge 4.8. Homojen reaksiyon modelleri

Reaksiyon modeli	Hız eşitliği
Birinci dereceden yalancı homojen reaksiyon kontrollü	$-\ln(1-X_A) = k.t$
İkinci dereceden yalancı homojen reaksiyon kontrollü	$[X_A(1-X_A)^{-1}] = k.t$

4.6.1. Tinkalin Dönüşüm Kinetiği

Tinkal mineralinin dönüşüm kinetiği elde edilen deneysel veriler kullanılarak incelenmiştir. Tinkalin dönüşüm kinetiği ile ilgili veriler heterojen ve homojen reaksiyon modelleri kullanılarak incelenmiştir (EK-1). Uygulanan integrale hız denklemleri sonucunda reaksiyon hızının,

$$-\ln(1-X) = k.t^n \quad (4.1)$$

Şeklinde bir modelle (Avrami modeli) ifade edilebileceği bulunmuştur. Eşitlikte X, katı maddenin t anındaki dönüşüm kesri, k ise reaksiyon hız sabitidir. Eşitlik 4.1'in her iki tarafının logaritması alınarak elde edilen

$$\ln[-\ln(1-X)] = \ln k + n.\ln t \quad (4.2)$$

bağıntısına göre, deneylerdeki bütün parametreler kullanılarak $\ln[-\ln(1-X)]$ değerlerine karşı $\ln t$ değerleri kullanılarak çoklu regrasyon yapılmıştır. Çoklu regrasyonda 168 deneysel veri kullanılmıştır. Regrasyon analizi neticesinde aşağıdaki bağıntı bulunmuştur.

$$-\ln(1-X) = k.t^{1.0065} \quad (4.3)$$

$$-\ln(1-X) = k.t \quad (4.4)$$

Yapılan hesaplamalar sonucunda bulunan t'nin üs değeri 1.0065 olup bu değer, 1'e çok yakındır. Her iki durumda (Eşitlik 4.3 ve 4.4) yapılan hesaplama sonucu elde edilen

aktivasyon enerjileri yaklaşık olarak aynı değerde bulunmuştur. Bu nedenle genel dönüşüm denklemi;

$$-\ln(1-X) = k \cdot t \quad (4.5)$$

Şeklinde kabul edilmiş ve hesaplamalar bu bağıntıya göre yapılmıştır. Bu bağıntının I. mertebeden yalancı homojen hız eşitliği olduğu görülmektedir (Çizelge 4.7).

Bağıntıda yer alan k, hız sabiti olup, aşağıdaki ifadeyle verilir.

$$k = f(R_p, [C_A]_0, K/S, KH \text{ ve } T)$$

şeklinde ifade edilebilir.

4.6.2. Parametrelerin Reaksiyon Hızına Etkileri

Yapılan çalışmada bütün denemelerde sıcaklık 60°C, asit konsantrasyonu 1M, tane boyutu -5+8 meş, katı/sıvı oranı 4/100 g/mL, karıştırma hızı 200 devir/dakika sabit parametreler olarak kabul edilmiştir. Bu parametrelerin reaksiyon hızı üzerine etkisini ifade eden hız eşitliğinin;

$$-\ln(1-X) = k \cdot t \quad (4.6)$$

$$k = k_0(R_p)^a [C_A]_0^b (K/S)^c (K.H)^d e^{-E/RT}$$

şeklinde ifade edilebileceği kabul edilerek, parametrelerin etkisini gösteren a, b, c, d, E ve k₀ değerleri bulunmuştur.

4.6.3. Tane Boyutuna Bağlılık

Dönüşüm hızı üzerine etki eden -5+8, -8+18, -18+30, -30+40, -40+50 meş'lik tane boyutları ile yapılan denemelere ait sonuçlardan yararlanarak $-\ln(1-X)$ değerleri t'ye karşı grafik edilmiştir. Aşağıdaki grafik de görülen doğruların eğiminden her fraksiyon için görünür hız sabiti (k) hesaplanmıştır (Şekil 4.10). Hesaplanan k değerleri ve bunlara karşılık gelen tane boyutları aşağıda gösterilmiştir (Çizelge 4.9).

Başlangıç hızı ile tane boyutu arasındaki bağıntının;

$$k = k_1 (R_p)^a$$

$$k_1 = k_0 [C_A]_0^b (K/S)^c (K.H)^d e^{-E/RT} \quad (4.7)$$

$k_1 = \text{sabit}$

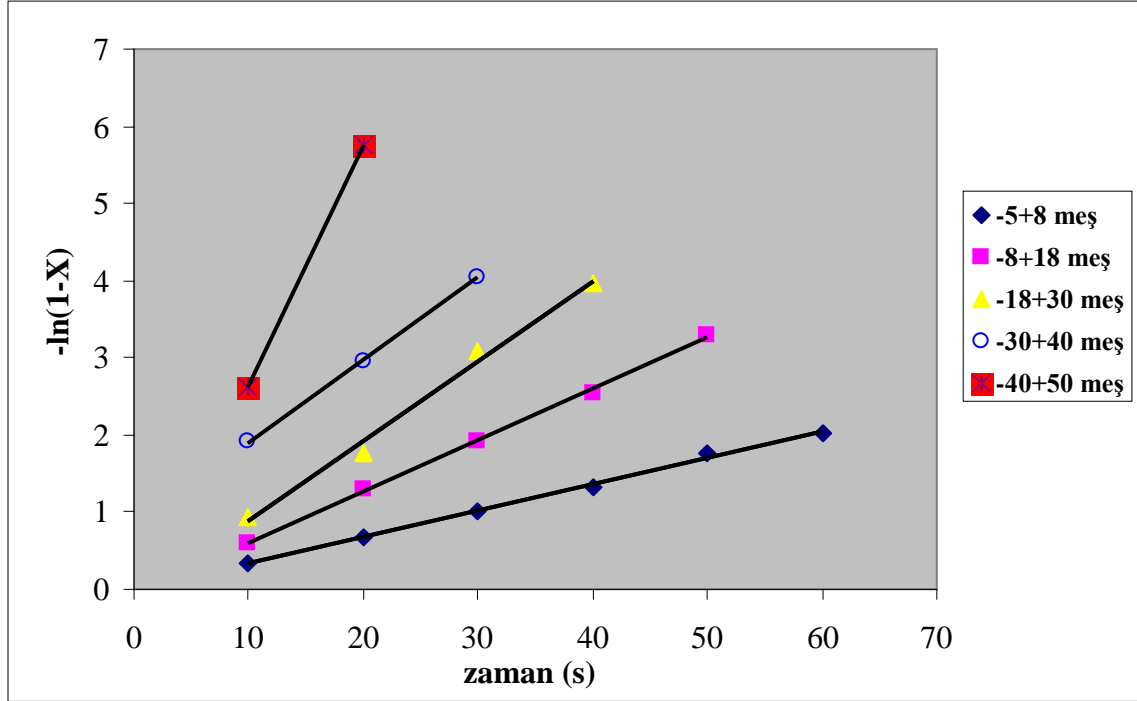
$$\ln k = \ln k_1 + a \cdot \ln R_p \quad (4.8)$$

şeklinde olduğu kabul edilerek $\ln k$ değerlerine karşı $\ln R_p$ değerleri grafik edilmiştir (Şekil 4.11). Bu grafikde elde edilen doğrunun eğiminden $a = -0.7775$ olarak bulunmuştur. Hesaplanan değerler aşağıda verilmiştir (Çizelge 4.10).

Elde edilen değerlere göre;

$$k = k_1 (R_p)^{-0.7775} \text{ yazılabilir.}$$

Buradaki k_1 sabiti tane boyutuna bağlı değildir.



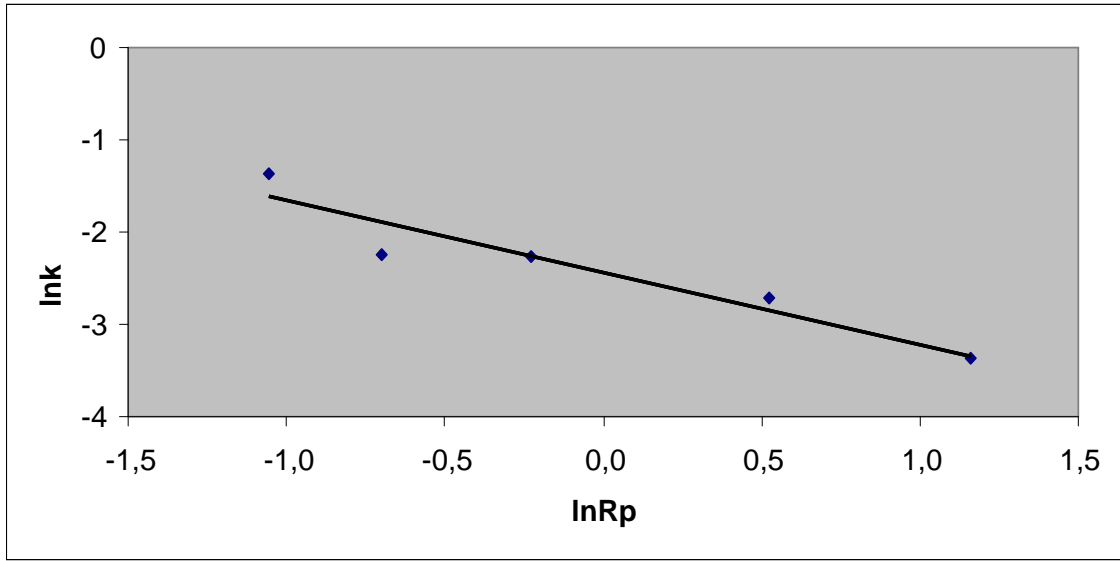
Şekil 4.10. Tane boyutlarından elde edilen $-\ln(1-X)$ değerlerinin zamanla değişim grafiği

Çizelge 4.9. Denemelerde kullanılan tane boyutları için hesaplanan $-\ln(1-X)$ ve hız sabiti değerleri

Tane Boyutu (meş)	t (s)	X	$-\ln(1-X)$	k	R^2
-5+8	10	0.2913	0.3443	0.0343	0.9974
	20	0.4847	0.6630		
	30	0.6378	1.0156		
	40	0.7328	1.3199		
	50	0.8277	1.7586		
	60	0.8684	2.0277		
-8+18	10	0.4509	0.5995	0.0663	0.9989
	20	0.7280	1.3020		
	30	0.8540	1.9241		
	40	0.9214	2.5440		
	50	0.9628	3.2921		
-18+30	10	0.6076	0.9355	0.1041	0.9923
	20	0.8283	1.7618		
	30	0.9538	3.0737		
	40	0.9811	3.9694		
-30+40	10	0.8518	1.9089	0.1067	0.9998
	20	0.9478	2.9530		
	30	0.9825	4.0435		
-40+50	10	0.9220	2.5510	0.2565	1
	20	0.9940	5.1160		

Çizelge 4.10. Denemelerde kullanılan tane boyutları için hesaplanan k, Rp, lnk, lnRp ve a değeri.

Ortalama tane boyutu Rp (mm)	lnRp	k	lnk	a
3.19	1.1600	0.0343	-3.3726	-0.7775
1.69	0.5247	0.0663	-2.7136	
0.80	-0.2263	0.1041	-2.2624	
0.50	-0.6982	0.1067	-2.2377	
0.35	-1.0541	0.2565	-1.3606	



Şekil 4.11. lnk'nın lnRp'ye karşı grafiği

4.6.4. Asit Konsantrasyonuna Bağımlılık

Asit konsantrasyonunun dönüşüm hızı üzerine etkisi 0.25M, 0.5M, 1M, 2M, 3M, 5M, 7M'lık konsantrasyonlarda incelenmiştir. Dönüşüm hızı bu konsantrasyon aralıklarından 0.25M-2M arası artış, 2M'dan sonra azalma göstermektedir. Deneysel işlemlerden elde edilen sonuçlara göre $-\ln(1-X)$ değerleri t'ye karşı grafik edilmiştir (Şekil 4.12).

Yapılan bu çalışmanın amacı tinkalin yüksek sıcaklıklarda fosforik asit çözeltilerinde çözündürülmesiyle, H_3BO_3 ve Na_2HPO_4 üretimi yapılabileceği ayrıca bu şartlarda yapılacak üretimin düşük maliyetli olabileceğidir. Bu amaç doğrultusunda yürütülen denemeler sonucunda asit konsantrasyonu için daha önce bahsedildiği gibi iki farklı durum ortaya çıkmıştır. 2M dan sonraki derişimlerde çözünürlük, artan asit konsantrasyonu ile azaldığı için bu çalışmada 2M'dan daha derişik konsantrasyonlar kullanmak kullanışlı değildir. Hem madde hem de zaman kaybı söz konusudur. Bu nedenle oluşturulacak hız ifadesi için 0.25M-2M konsantrasyonları esas alınarak hız eşitliği denklemi, 2M'dan düşük asit konsantrasyonlarına göre yazılacaktır.

Aşağıda gösterilen grafikten elde edilen doğruların eğiminden her bir asit konsantrasyonu için görünür hız sabitleri (k) bulunmuştur (Şekil 4.12). Bu hız sabitleri ve bunlara karşılık gelen asit konsantrasyonları 0.25M-2M aralığı için aşağıda gösterilmiştir (Çizelge 4.11).

$k=k_1(Rp)$ veya,

$$k_1 = \frac{k}{Rp^a} \quad (4.9)$$

eşitliğinden, tane boyutundan bağımsız k_1 değerleri hesaplanmış ve bu değerler aşağıda gösterilmiştir. (Çizelge 4.12). Reaksiyon hız sabiti (k_1) ile asit konsantrasyonu arasında,

$$k_1 = k_2[C_A]_o^b \quad (4.10)$$

şeklinde bir ilişkinin olduğu kabul edilerek, $\ln k_1$ değerlerine karşı $\ln[C_A]_o$ değerleri grafik edilmiş elde edilen doğrunun eğiminden b değeri bulunmuştur (Şekil 4.13).

0.25M-2M aralığı için, $b = 0.2162$

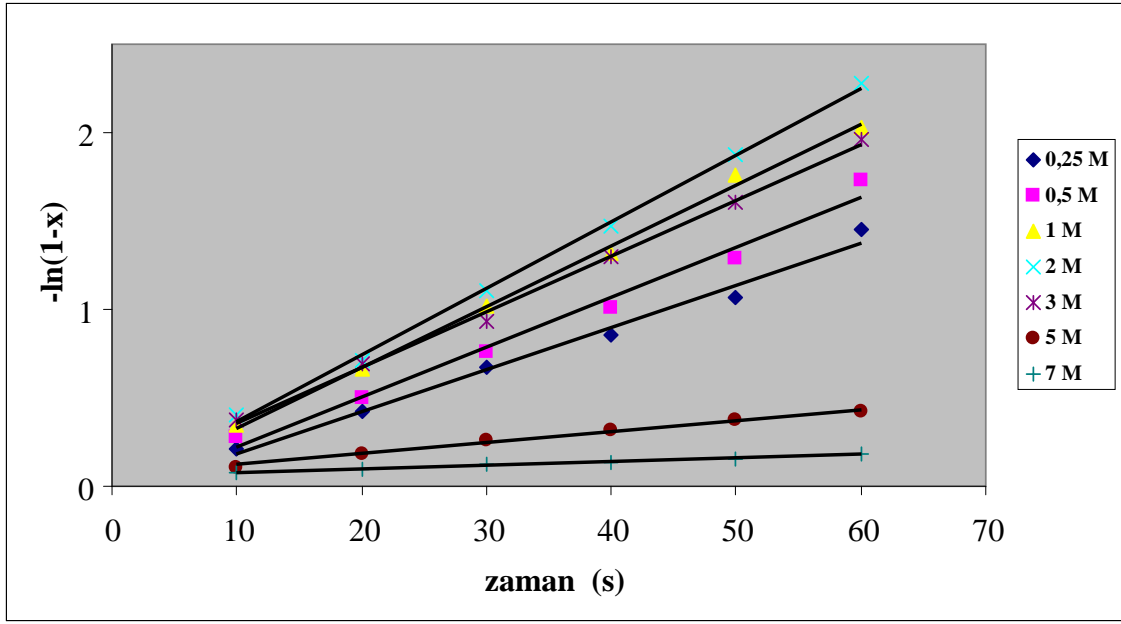
Çözünme hızının asit konsantrasyonu ile arttığı 0.25M-2M aralığı için;

$$k_1 = k_2(Rp)^{-0.7775} [C_A]_o^{0.2162} \quad (4.11)$$

şeklinde yazılabilir.

Çizelge 4.11. Denemelerde kullanılan asit konsantrasyonları için $-\ln(1-X)$ ve hesaplanmış hız sabiti değerleri

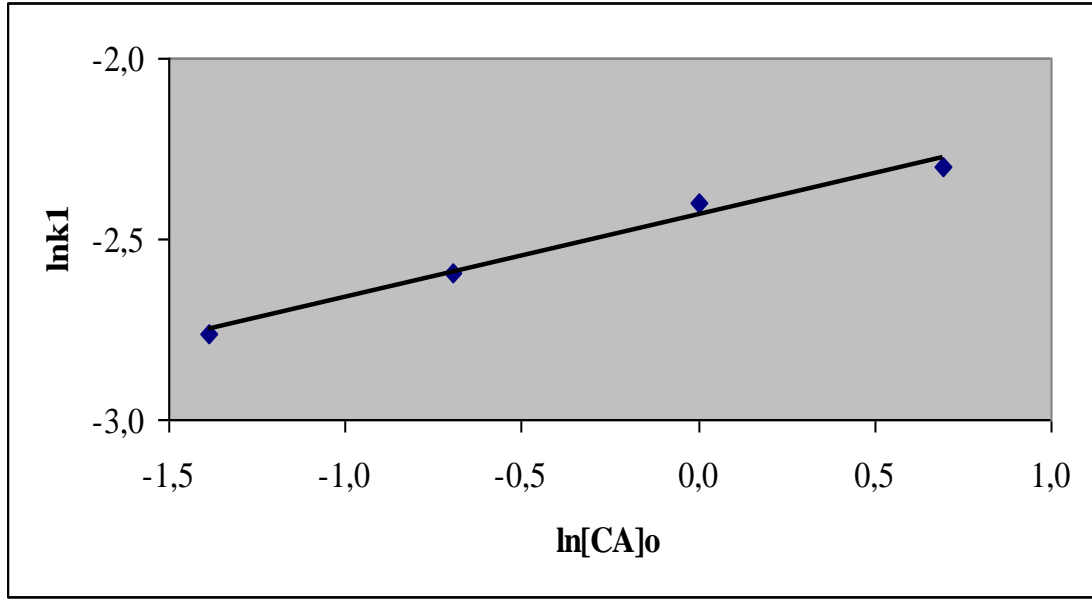
Asit Konsantrasyonu (M)	t (s)	X	$-\ln(1-X)$	k	R²
0.25	10	0.1837	0.2030	0.0244	0.9911
	20	0.3342	0.4068		
	30	0.4869	0.6673		
	40	0.5761	0.8582		
	50	0.6673	1.1006		
	60	0.7665	1.4545		
0.5	10	0.2205	0.2491	0.0285	0.9903
	20	0.4030	0.5158		
	30	0.5532	0.8057		
	40	0.6555	1.0656		
	50	0.7231	1.2842		
	60	0.8228	1.7307		
1	10	0.2913	0.3443	0.0343	0.9974
	20	0.4847	0.6630		
	30	0.6378	1.0156		
	40	0.7328	1.3199		
	50	0.8277	1.7586		
	60	0.8684	2.0277		
2	10	0.3323	0.4039	0.0378	0.9984
	20	0.5110	0.7154		
	30	0.6690	1.1056		
	40	0.7707	1.4727		
	50	0.8464	1.8734		
	60	0.8980	2.2828		



Şekil 4.12. Denemelerde kullanılan asit konsantrasyonu için $-\ln(1-X)$ 'in t ye karşı grafiği

Çizelge 4.12. 0.25, 0.5, 1, 2M asit konsantrasyonları için $[C_A]_0$, $\ln[C_A]_0$, k ve $\ln k_1$ değerleri

Asit Konsantrasyonu (M)	$\ln[C_A]_0$	k	$(R_p)^a$	$k_1 = \frac{k}{R_p^a}$	$\ln k_1$	b
0.25	-1.3863	0.0244		0.0601	-2.8113	
0.5	-0.6931	0.0285	0.4058	0.0702	-2.6560	0.2162
1	0	0.0343		0.0845	-2.4707	
2	0.6931	0.0378		0.0931	-2.3736	



Şekil 4.13. ln[CA]₀' ın lnk₁'e karşı grafiği (0.25M-2M)

4.6.5. Katı/Sıvı Oranına Bağımlılık

Dönüşüm hızı üzerine 1/100, 2/100, 4/100, 6/100, 8/100, 10/100 ve 12/100 g/mL katı/sıvı oranı ile yapılan denemelere ait sonuçlardan yararlanarak $-\ln(1-X)$ değerleri t 'ye karşı grafik edilmiştir (Şekil 4.14). Grafikte yer alan doğruların eğiminden her bir katı/sıvı oranı için görünür hız sabitleri (k) hesaplanmıştır. Bu değerler ve bunlara karşılık gelen katı/sıvı oranları aşağıda gösterilmiştir (Çizelge 4.13).

$$k = k_2(R_p)^a [C_A]_0^b \quad \text{veya,}$$

$$k_2 = \frac{k}{(R_p^a) \cdot [C_A]^b} \quad (4.12)$$

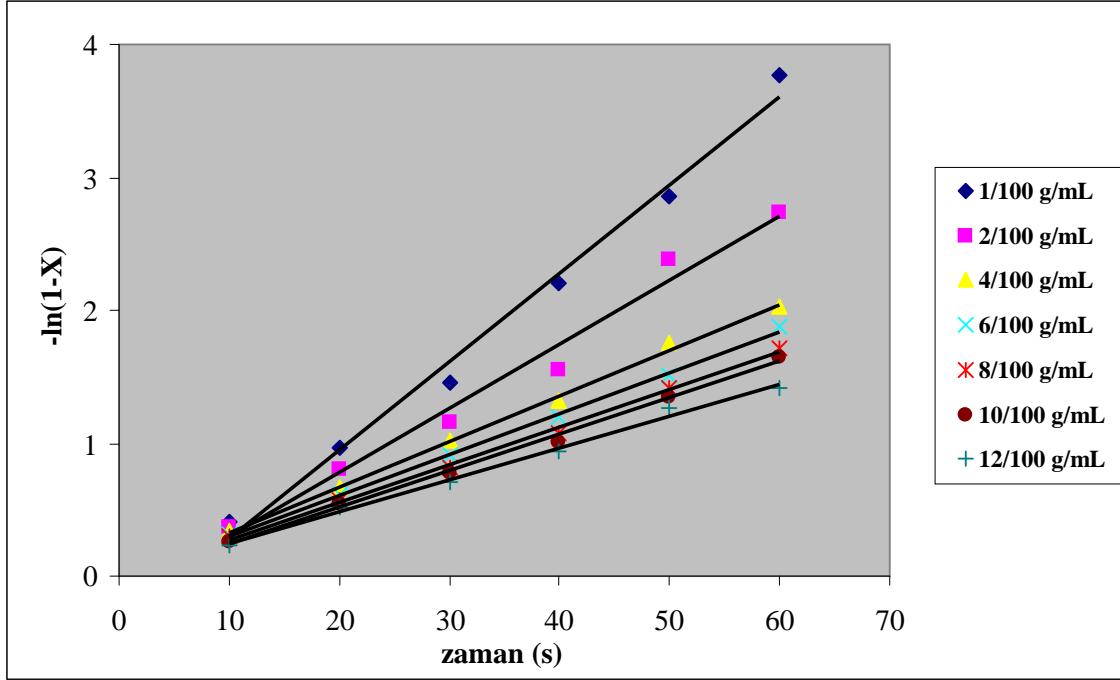
eşitliğinden, tane boyutu ve asit konsantrasyonundan bağımsız k_2 değerleri hesaplanmış ve bu değerler aşağıda verilmiştir (Çizelge 4.14). Reaksiyon hız sabiti (k_2) ile katı/sıvı oranı arasında,

$$k_2 = k_3(K/S)^c \quad (4.13)$$

şeklinde bir ilişkinin olduğu kabul edilerek $\ln k_2$ değerlerine karşı $\ln(K/S)$ değerleri grafik edilmiş ve elde edilen doğrunun eğiminden $c = -0.3893$ bulunmuştur (Şekil 4.15).

Elde edilen verilere göre ;

$$k = k_3(Rp)^{-0.7775} [C_A]_0^{0.2162} (K/S)^{-0.3893} \quad (4.14)$$



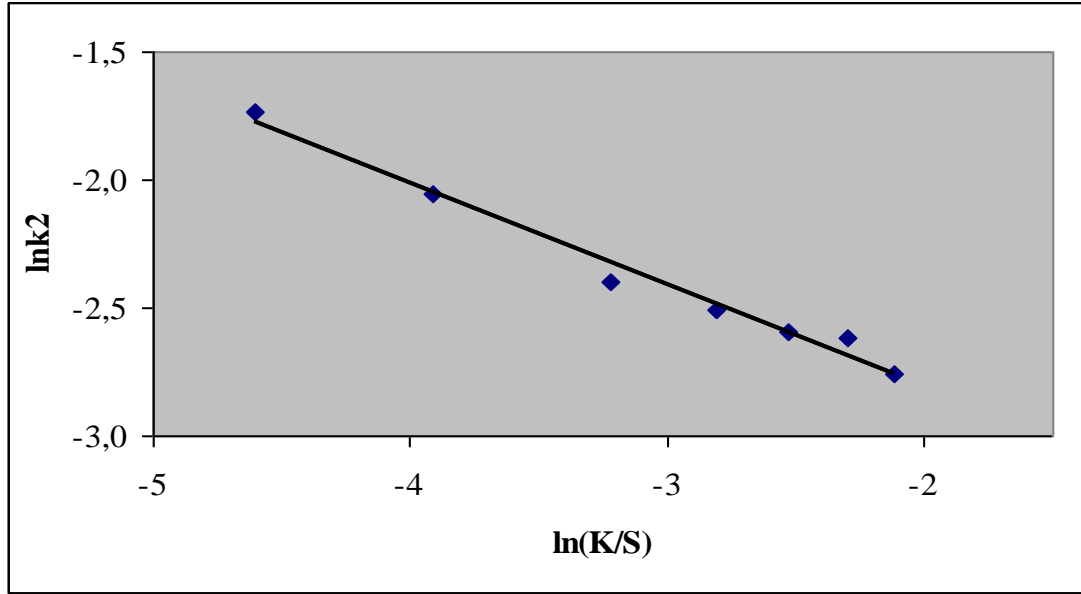
Şekil 4.14. Denemelerde kullanılan katı/sıvı oranlarına ait $-\ln(1-X)$ değerlerinin zamanla değişim grafiği

Çizelge 4.13. Denemelerde kullanılan katı/sıvı oranları için hesaplanan $-\ln(1-X)$ ve hız sabiti değerleri

Katı / Sıvı oranı (g/mL)	t (s)	X	$-\ln(1-X)$	k	R²
1/100	10	0.3310	0.4019	0.0664	0.99
	20	0.6214	0.9713		
	30	0.7680	1.4610		
	40	0.8900	2.2069		
	50	0.9423	2.8520		
	60	0.9770	3.7723		
2/100	10	0.3119	0.3739	0.0468	0.9917
	20	0.5541	0.8076		
	30	0.6860	1.1583		
	40	0.7984	1.6013		
	50	0.8877	2.1866		
	60	0.9349	2.7321		
4/100	10	0.2913	0.3443	0.0343	0.9974
	20	0.4847	0.6630		
	30	0.6378	1.0156		
	40	0.7328	1.3199		
	50	0.8277	1.7586		
	60	0.8684	2.0277		
6/100	10	0.2736	0.3197	0.0307	0.998
	20	0.4566	0.6099		
	30	0.5996	0.9154		
	40	0.6960	1.1907		
	50	0.7781	1.5056		
	60	0.8465	1.8741		
8/100	10	0.2548	0.2942	0.0282	0.9965
	20	0.4370	0.5745		
	30	0.5574	0.8151		
	40	0.6566	1.0690		
	50	0.7582	1.4199		
	60	0.8194	1.7114		
10/100	10	0.2242	0.2538	0.0275	0.9955
	20	0.4166	0.5388		
	30	0.5380	0.7722		
	40	0.6326	1.0014		
	50	0.7414	1.3523		
	60	0.8063	1.6415		
12/100	10	0.2063	0.2310	0.0239	0.9924
	20	0.4056	0.5202		
	30	0.5104	0.7142		
	40	0.6109	0.9439		
	50	0.7196	1.2716		
	60	0.7556	1.4088		

Çizelge 4.14. Değişik katı/sıvı oranları için k , k_2 , $\ln k_2$ ve $\ln(K/S)$ değerleri

Katı / Sıvı oranı (g/mL)	$\ln(K/S)$	k	$k_2 = \frac{k}{(R_p^a) \cdot [C_A]^b}$	$\ln k_2$	c
0.01	-4.6052	0.0664	0.1636	-1.8102	
0.02	-3.9120	0.0468	0.1153	-2.1600	
0.04	-3.2189	0.0343	0.0845	-2.4707	
0.06	-2.8134	0.0307	0.0757	-2.5816	
0.08	-2.5257	0.0282	0.0695	-2.6665	-0.3893
0.1	-2.3026	0.0275	0.0678	-2.6917	
0.12	-2.1203	0.0239	0.0589	-2.8320	

Şekil 4.15. $\ln k_2$ 'nin $\ln(K/S)$ 'ye karşı grafiği

4.6.6. Karıştırma Hızına Bağımlılık

Dönüşüm hızı üzerine karıştırma hızının etkisi 50,100, 200, 400, 600, 800, 900 devir/dk hızlarında incelenmiştir. Karıştırma hızlarından elde edilen sonuçlara göre $\ln(1-X)$ in t 'ye karşı aşağıda görülen grafiği çizilmiştir (Şekil 4.16). Bu grafikteki doğruların eğiminden her karıştırma hızı değeri için görünür hız sabitleri (k) değerleri hesaplanmıştır. Bulunan değerler ve bu değerlere karşılık gelen karıştırma hızları aşağıda gösterilmiştir (Çizelge 4.15).

$$k = k_3(R_p)^a [C_A]_0^b (K/S)^c \quad \text{veya,}$$

$$k_3 = \frac{k}{(R_p)^a [C_A]_0^b (K/S)^c} \quad (4.15)$$

eşitliğinden tane boyutu, asit konsantrasyonu ve katı/sıvı oranından bağımsız k_3 değerleri hesaplanmış ve bu değerler aşağıda gösterilmiştir (Çizelge 4.16).

Reaksiyon hız sabiti (k_3) ile karıştırma hızı arasında,

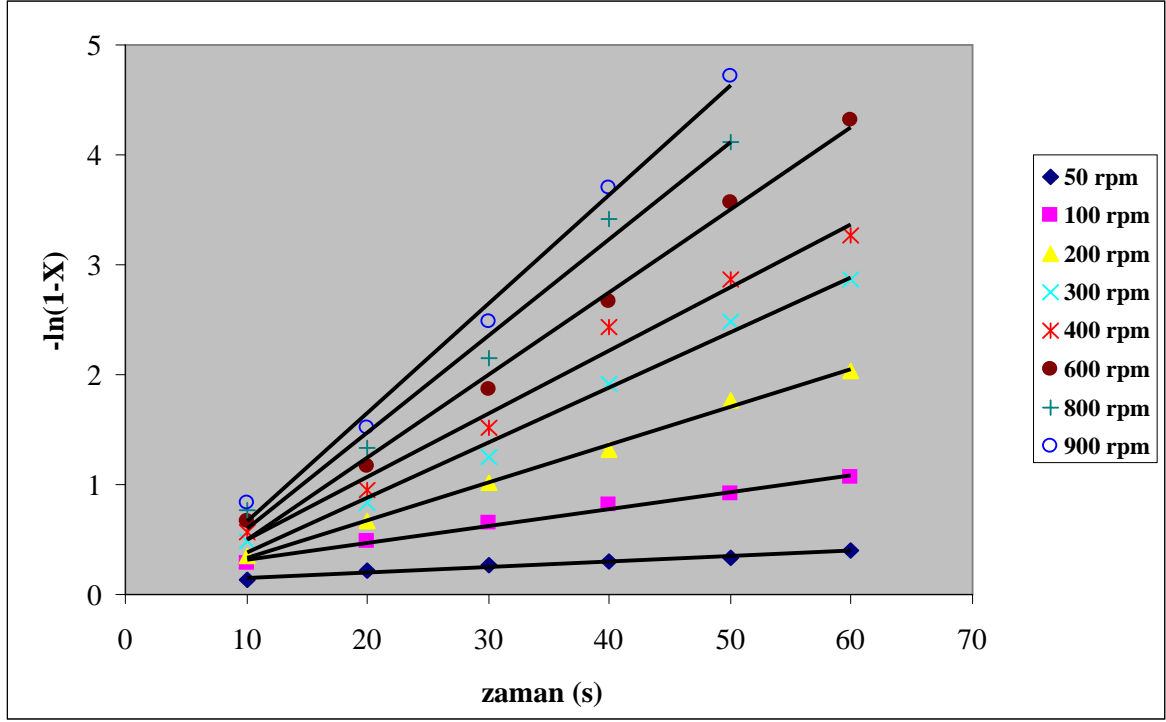
$$k_3 = k_4(K.H)^d \quad (4.16)$$

şeklinde bir ilişkinin olduğu kabul edilerek $\ln k_3$ değerlerine karşı $\ln(K.H)$ değerleri grafik edilmiş ve elde edilen doğrunun eğiminden $d = 0.9901$ bulunmuştur (Şekil 4.17).

Buna göre 0.25M-2M için;

$$k_3 = k_4(R_p)^{-0.7775} [C_A]_0^{0.2162} (K/S)^{-0.3893} (K.H)^{0.9901} \quad (4.17)$$

şeklinde bir eşitlik elde edilmiştir. Buradaki k_4 ; tane boyutu, asit konsantrasyonu, katı/sıvı oranı ve karıştırma hızından bağımsızdır. Çeşitli karıştırma hızları için k , k_3 , $\ln k_3$ ve $\ln(K.H)$ değerleri aşağıda gösterilmiştir (Çizelge 4.17).



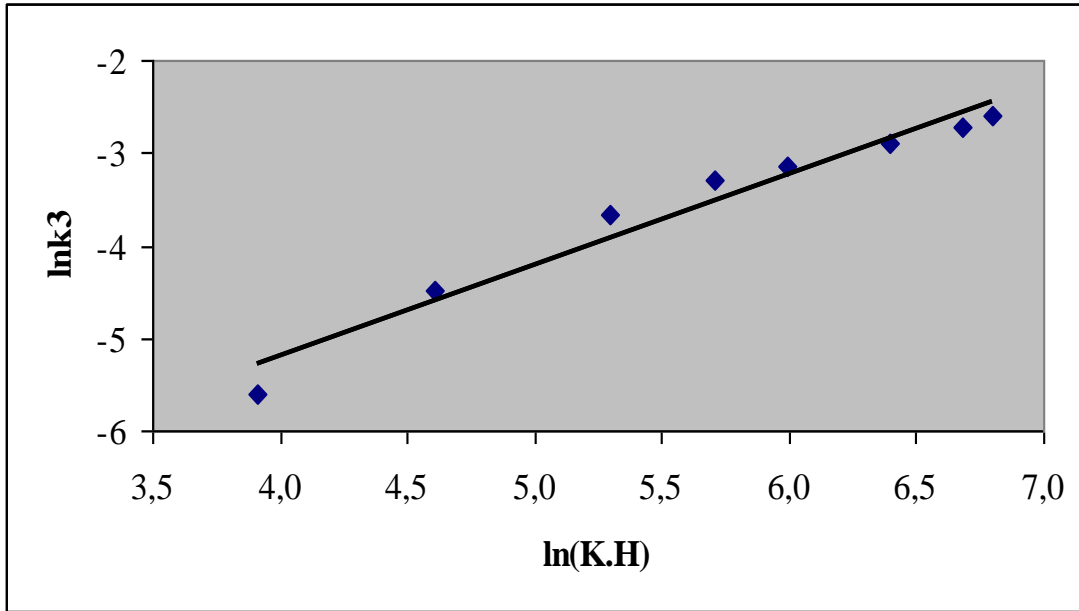
Şekil 4.16. Karıştırma hızlarından elde edilen $-\ln(1-X)$ değerlerinin zamana karşı grafiği

Çizelge 4.15. Karıştırma hızları için $-\ln(1-X)$ ve hesaplanmış hız sabiti değerleri

Karıştırma hızı (rpm)	t (sn)	X	$-\ln(1-X)$	k	R^2
50	10	0.1439	0.1553	0.0047	0.9925
	20	0.1919	0.2131		
	30	0.2291	0.2601		
	40	0.2584	0.2989		
	50	0.2861	0.3370		
	60	0.3320	0.4035		
100	10	0.2505	0.2883	0.0153	0.9909
	20	0.3820	0.4813		
	30	0.4796	0.6532		
	40	0.5576	0.8155		
	50	0.5988	0.9133		
	60	0.6564	1.0682		
200	10	0.2913	0.3443	0.0343	0.9974
	20	0.4847	0.6630		
	30	0.6378	1.0156		
	40	0.7328	1.3199		
	50	0.8277	1.7586		
	60	0.8684	2.0277		
300	10	0.3837	0.4839	0.0501	0.99
	20	0.5640	0.8301		
	30	0.7130	1.2483		
	40	0.8524	1.9132		
	50	0.9172	2.4915		
	60	0.9427	2.8587		
400	10	0.4259	0.5550	0.0566	0.9952
	20	0.6364	1.0118		
	30	0.7950	1.5847		
	40	0.9018	2.3207		
	50	0.9331	2.7042		
	60	0.9651	3.3539		
600	10	0.4877	0.6688	0.075	0.993
	20	0.6860	1.1584		
	30	0.8460	1.8708		
	40	0.9304	2.6643		
	50	0.9717	3.5636		
	60	0.9866	4.3161		
800	10	0.5130	0.7194	0.0863	0.9914
	20	0.7351	1.3284		
	30	0.8834	2.1490		
	40	0.9574	3.1557		
	50	0.9838	4.1199		
	60	0.9911	4.7168		
900	10	0.5632	0.8283	0.0995	0.9918
	20	0.7821	1.5237		
	30	0.9164	2.4820		
	40	0.9751	3.6939		
	50	0.9911	4.7168		
	60	0.9911	4.7168		

Çizelge 4.16. Karıştırma hızlarına ait k , k_3 , $\ln k_3$ ve $\ln(K.H)$ değerleri

Karıştırma hızı (rpm)	$\ln(K.H)$	k	$k_3 = \frac{k}{(R_p)^a [C_A]^b (K/S)^c}$	$\ln k_3$	d
50	3.9120	0.0047	0.0033	-5.7114	
100	4.6052	0.0153	0.0108	-4.5311	
200	5.2983	0.0343	0.0241	-3.7238	
300	5.7038	0.0501	0.0353	-3.3450	0.9901
400	5.9915	0.0566	0.0398	-3.2230	
600	6.3969	0.0750	0.0528	-2.9415	
800	6.6846	0.0863	0.0607	-2.8011	
900	6.8024	0.0995	0.0700	-2.6588	

Şekil 4.17. $\ln k_3$ 'ün $\ln(K.H)$ 'na karşı grafiği

4.6.7. Reaksiyon Sıcaklığına Bağımlılık

Dönüşüm hızı üzerine reaksiyon sıcaklığının etkisi incelenirken 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90 ve 95°C'de denemeler yapılmıştır. Bu denemelere ait sonuçlardan yararlanılarak $-\ln(1-X)$ değerleri t 'ye karşı grafik edilmiştir (Şekil 4.18). Grafikte elde edilen doğruların eğiminden her reaksiyon sıcaklığı için görünür hız sabitleri (k) hesaplanmıştır. Bu değerler ve bunlara karşılık gelen reaksiyon sıcaklıkları aşağıda gösterilmiştir (Çizelge 4.17).

$$k = k_4(R_p)^a [C_A]_0^b (K/S)^c (K.H)^d$$

$$k_4 = \frac{k}{(R_p)^a \cdot [C_A]^b \cdot (K/S)^c \cdot (KH)^d} \quad (4.18)$$

eşitliğinden tane boyutu, asit konsantrasyonu, katı/sıvı oranı ve karıştırma hızından bağımsız k_4 değerleri hesaplanmış ve bu değerler aşağıda verilmiştir (Çizelge 4.18). Reaksiyon hız sabiti (k_4) ile reaksiyon sıcaklığı arasındaki değişimi veren Arrhenius denklemi

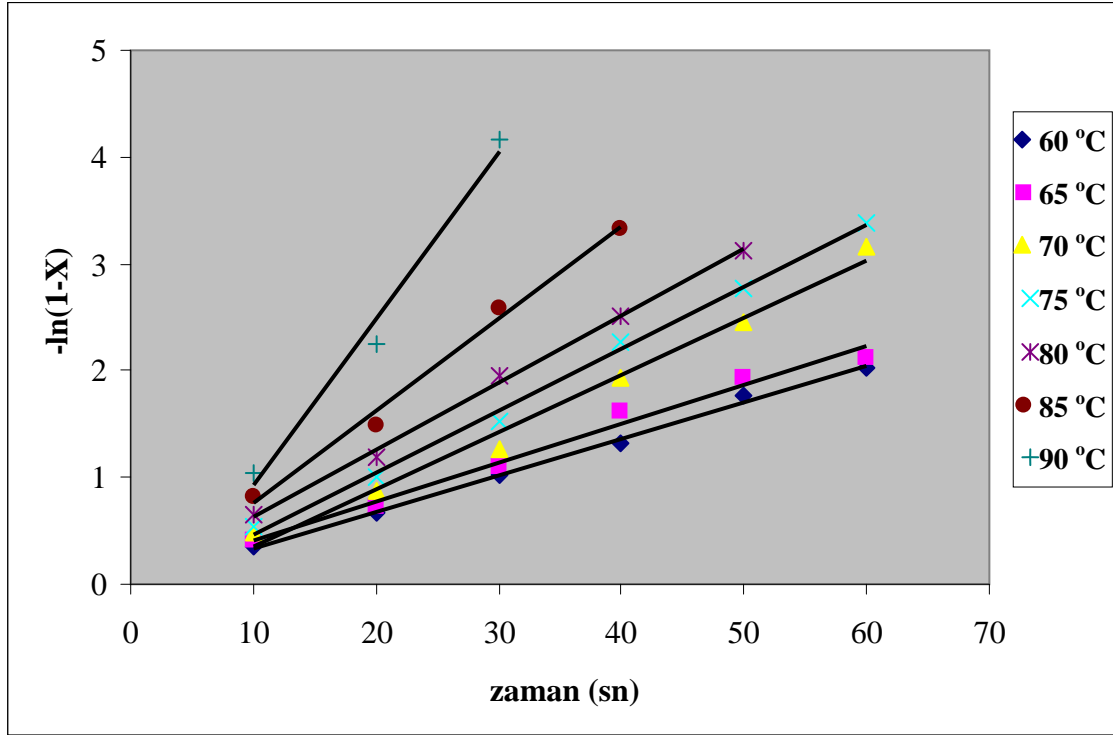
$$k_4 = k_0 \cdot e^{-E/RT} \quad (4.19)$$

şeklinde olduğu bilinmektedir. Bu yüzden $\ln k_4$ 'e karşılık $1/T$ değerleri grafik edilmiştir (Şekil 4.19). Bu grafikten elde edilen doğrunun eğiminden aktivasyon enerjisi 11061.21cal/mol (46.21kj/mol) ve Arrhenius sabiti ise, 1988.03 olarak bulunmuştur. k_4 , $\ln k_4$, T , $1/T$ değerleri aşağıda gösterilmiştir (Çizelge 4.18).

Bu sonuçlara göre çözünmeye ait hız ifadesi;

$$-\ln(1-X) = (1988)(R_p^{-0.78})(C_A^{0.22})(K/S^{-0.39})(KH^{0.99})(e^{5558.4/T})(t) \quad (4.20)$$

şeklinde bulunur.



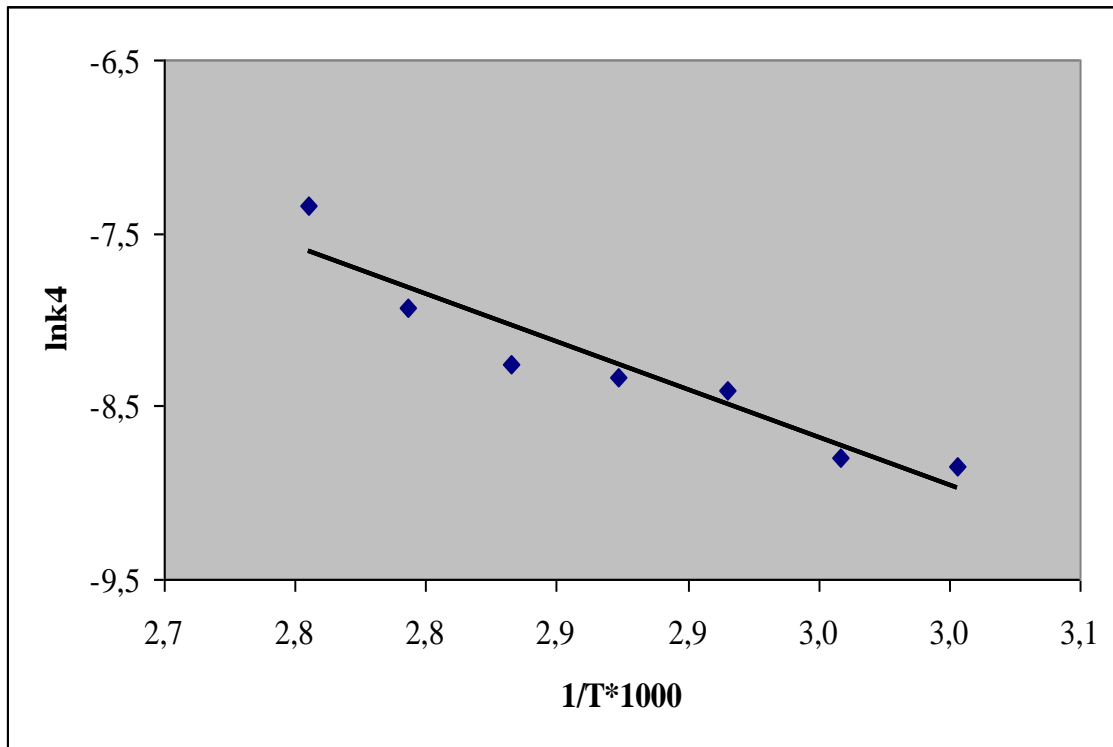
Şekil 4.18. Reaksiyon sıcaklıklarında elde edilmiş $-\ln(1-X)$ değerlerinin t'ye karşı grafiği

Çizelge 4.17. Reaksiyon sıcaklıkları için $-\ln(1-X)$ ve hesaplanmış hız sabiti değerleri

Sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$)	t (s)	X	$-\ln(1-X)$	k	R^2
60	10	0.2913	0.3443	0.0343	0.9974
	20	0.4847	0.6630		
	30	0.6378	1.0156		
	40	0.7328	1.3199		
	50	0.8277	1.7586		
	60	0.8684	2.0277		
65	10	0.3303	0.4009	0.0376	0.9924
	20	0.5187	0.7312		
	30	0.6677	1.1016		
	40	0.8031	1.6251		
	50	0.8549	1.9301		
	60	0.8905	2.2121		
70	10	0.3750	0.4700	0.0504	0.9978
	20	0.5941	0.9016		
	30	0.7394	1.3446		
	40	0.8542	1.9255		
	50	0.9135	2.4476		
	60	0.9477	2.9510		
75	10	0.4200	0.5447	0.0577	0.9962
	20	0.6340	1.0051		
	30	0.7823	1.5248		
	40	0.8959	2.2628		
	50	0.9368	2.7615		
	60	0.9660	3.3828		
80	10	0.4809	0.6557	0.0625	0.9978
	20	0.6975	1.1956		
	30	0.8573	1.9472		
	40	0.9180	2.5016		
	50	0.9561	3.1254		
85	10	0.5604	0.8219	0.0863	0.9916
	20	0.7740	1.4872		
	30	0.9243	2.5810		
	40	0.9644	3.3354		
90	10	0.6272	0.9867	0.1589	0.9928
	20	0.9038	2.3418		
	30	0.9845	4.1649		

Çizelge 4.18. Reaksiyon sıcaklıkları için k , k_4 , $\ln k_4$, T ve $1/T$ değerleri

Sıcaklık T (°K)	$1/T \cdot 1000$	k	$k_4 = \frac{k}{(R_p)^a \cdot [C_A]^b \cdot (K/S)^c \cdot (KH)^d}$	$\ln k_4$	$-\frac{E}{R}$
333	3.0030	0.0343	0.0001	-8.9697	
338	2.9586	0.0376	0.0001	-8.8778	
343	2.9155	0.0504	0.0002	-8.5848	-5558.4
348	2.8736	0.0577	0.0002	-8.4496	
353	2.8329	0.0625	0.0002	-8.3697	
358	2.7933	0.0863	0.0003	-8.0470	
363	2.7548	0.1589	0.0006	-7.4366	

Şekil 4.19. $1/T$ 'nin $\ln k_4$ 'e karşı değişim grafiği

4.7. Tinkalin Fosforik Asit Çözeltilerinde Çözünmesi İşleminde Birinci Mertebe Model Tasarımı

Optimizasyon işleminde kullanılacak olan faktöriyel tasarım metodunu uygulamada, kinetik çalışma sonuçları incelenerek liçing verimi üzerine etkinliği olduğu düşünülen reaksiyon sıcaklığı, tane boyutu, katı/sıvı oranı ve asit konsantrasyonu değişken parametreler olarak belirlenmiştir.

Kinetik değerlendirme sonucunda karıştırma hızının etkinliği az olarak kabul edilmiş ve tüm optimizasyon çalışmalarında karıştırma hızı 600 devir/dak. olarak kabul edilmiş ve tüm denemeler bu karıştırma hızında yapılmıştır. Optimizasyon denemelerinin tümünde zaman 30 s' de sabit tutulmuştur.

Deney sistemi “Faktöriyel Deney Tasarımı” yöntemleri kullanılarak oluşturulmuştur. Liçing veriminde etkili olan parametreler belirlenerek 2^4 faktöryel deney tasarım yöntemi kullanılmıştır. Standart sapmanın belirlenmesi amacıyla seçilen parametrelerin ortalama değerleri kullanılarak 3 adet tekrarlı merkez noktası deneyi yapılmıştır. Parametrelerin alt ve üst sınır değerlerinin belirlenmesinde kinetik çalışmadan elde edilen sonuçlardan ve ilgili literatür çalışmalarından faydalanılmıştır. Parametrelerin alt, üst sınır değerleri ve merkez noktası değerleri aşağıda verilmiştir (Çizelge 4.19).

Çizelge 4.19. Tinkalin fosforik asit çözeltilerinde çözünmesinin optimizasyonunda kullanılan değişkenler ve değerleri

Değişkenler	Alt Sınır (-1)	Üst Sınır (+1)	Merkez Noktası (0)
X ₁ : Asit konsantrasyonu (M)	0.5	1	0.75
X ₂ : Reaksiyon sıcaklığı (°C)	75	85	80
X ₃ : Tane boyutu (meş)	4.75	9.5	5.6
X ₄ : Katı/Sıvı oranı (g/mL)	1/6	1/4	5/24

Sanayide kullanımda göz önüne alınarak tane boyutu seçiminde elekten geçen elek altı taneciklerin hepsi kullanılmıştır. Tinkal cevherinin fosforik asit çözeltilerinde çözünmesinin optimizasyonuna ait 2^4 faktöriyel deney tasarımı aşağıda verilmiştir (Çizelge 4.20).

Çizelge 4.20. Tinkalin fosforik asit çözeltilerinde çözünmesinin optimizasyonuna ait deney tasarımı

Deney No	X₁	X₂	X₃	X₄
1	0.5M	75 °C	-4.76 meş	1/6
2	1M	75 °C	-4.76 meş	1/6
3	0.5M	85 °C	-4.76 meş	1/6
4	1M	85 °C	-4.76 meş	1/6
5	0.5M	75 °C	-9.5 meş	1/6
6	1M	75 °C	-9.5 meş	1/6
7	0.5M	85 °C	-9.5 meş	1/6
8	1M	85 °C	-9.5 meş	1/6
9	0.5M	75 °C	-4.76 meş	¼
10	1M	75 °C	-4.76 meş	¼
11	0.5M	85 °C	-4.76 meş	¼
12	1M	85 °C	-4.76 meş	¼
13	0.5M	75 °C	-9.5 meş	¼
14	1M	75 °C	-9.5 meş	¼
15	0.5M	85 °C	-9.5 meş	¼
16	1M	85 °C	-9.5 meş	¼
M 1	0.75M	80 °C	-5.6 meş	5/24
M 2	0.75M	80 °C	-5.6 meş	5/24
M 3	0.75M	80 °C	-5.6 meş	5/24

M: Ortalama

Tinkal cevherinin fosforik asit çözeltilerinde çözünmesinin optimizasyonu için planlanan faktöriyel tasarım metodu sonucunda elde edilen değerler aşağıda verilmiştir (Çizelge 4.21).

Çizelge 4.21. Tinkalin fosforik asit çözeltilerinde çözünmesinin optimizasyonuna ait 2⁴ faktöriyel deney tasarımı ve sonuçları

Deney No	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	Y _{B2O3}	Y _{teorik}
1	-1	-1	-1	-1	29.3	29.02
2	1	1	-1	1	32.33	32.58
3	-1	1	1	1	28.42	27.66
4	1	-1	1	-1	26.4	26.90
5	-1	-1	-1	1	25.09	26.03
6	1	1	-1	-1	35.66	35.57
7	-1	1	1	-1	30.13	30.64
8	1	-1	1	1	24.15	23.92
9	1	1	1	-1	31.12	32.05
10	-1	1	-1	1	31.22	31.18
11	1	-1	-1	-1	31.13	30.42
12	1	1	1	1	29.53	29.06
13	-1	-1	1	1	22.01	22.51
14	-1	1	-1	-1	34.05	34.16
15	-1	-1	1	-1	26.03	25.50
16	1	-1	-1	1	27.18	27.44
M	0	0	0	0	29.55	29.04
M	0	0	0	0	29.66	29.04
M	0	0	0	0	28.91	29.04
Mort	0	0	0	0	29.37	29.04

*M: Merkez noktalı deneyler

*Y_{B2O3}: Deneysel olarak elde edilen çözünme yüzdesi

*Y_{teorik}: Oluşturulan modele göre elde edilen çözünme yüzdesi

Yukarıda yer alan çizelgeden de görüldüğü üzere en yüksek yüzdeli verim 6 numaralı deneyde reaksiyon sıcaklığının ve asit konsantrasyonu değerlerinin üst sınır, tane boyutu ve katı/sıvı oranının alt sınırdaki deneyde elde edilmiştir. Yine en düşük yüzdeli verim ise 13 numaralı denemede reaksiyon sıcaklığının ve asit konsantrasyonunun alt sınır, tane boyutu ve katı/sıvı oranının üst sınırdaki deneyde elde edilmiştir. En yüksek verim % 35.66 en düşük verim ise % 22.51 olarak tespit edilmiştir. Merkez noktası deneylerinin ortalaması ise % 29,37 olarak bulunmuştur. Merkez noktası değerinin en yüksek ve en düşük verim arasında olması deneylerde hata oranının düşük olduğunu göstermektedir.

Tinkal cevherinin fosforik asit çözeltilerindeki liçingi üzerine deneysel değişkenlerin ana etkilerini hesaplamak amacıyla, regrasyon denklemi ($b=(X^T X)^{-1} X^T y$)

denklemleri kullanılarak parametre değerleri hesaplanmış ve bu değerler aşağıda verilmiştir (Çizelge 4.22).

Çizelge 4.22. Tinkalin fosforik asit çözeltilerinde çözünmesinin optimizasyonuna ait 1. mertebe model parametre değerleri

b_0	b_1	b_2	b_3	b_4
29.04579	0.703125	2.573125	-1.760625	-1.493125

Liçing veriminin hesaplandığı 1. mertebe komple model ve etkin parametrelili modeli oluşturmak amacıyla, verim üzerine etkili ve etkisiz olan değişkenlerin belirlenmesi için, varyans analiz tablosu olan “Anova Tablosu” hazırlanmıştır. Bu anova tablosu aşağıda görülmektedir (Çizelge 4.23).

Çizelge 4.23. Tinkalin fosforik asit çözeltilerinde çözünmesinin optimizasyonuna ait anova tabosu

Değişkenler	Kareler Toplamı	Ser. Derecesi	Kareler Ortalaması	F ₀ Ceb. Hesaplama	Karar ($\alpha : 0,05$)	Karar ($\alpha : 0,01$)
x1	7.910156	1	7.910156	48.22286	Etkili	Etkisiz
x2	105.9356	1	105.9356	645.8173	Etkili	Etkili
x3	49.59681	1	49.59681	302.3581	Etkili	Etkili
x4	35.67076	1	35.67076	217.4604	Etkili	Etkili
LOF eğim	0.382203	1	0.382203	2.330031	Etkisiz	Etkisiz
Saf Hata	0.328067	2	0.164033			
Model	4.337719	11	0.394338	2.404012	Etkisiz	Etkisiz
Uyuşmazlığı Toplam	204.1613	18				

$F_{0,95; 1; 2} = 18,50$

$F_{0,99; 1; 2} = 98,50$

$F_{0,95; 11; 2} = 19,40$

$F_{0,99; 11; 2} = 99,40$

Anova tablosundan görüldüğü gibi, hem %99'lük hemde %95'lik güven düzeyinde tüm parametreler etkindir. Ayrıca %95'lik güven düzeyinde 2. mertebeden (kuadratik) terimler etkinliğini ölçen LOF_{eğim} terimi etkisizdir yani terimler arasında iç etkileşim söz konusu değildir bu durum aşağıdaki çizelgede görülmektedir (Çizelge 4.24).

Çizelge 4.24. Tinkalin fosforik asit çözeltilerinde çözünmesinin optimizasyonuna ait iç etkileşimli model için varyans analizi

Değişkenler	Kareler Toplamı	Ser. Derecesi	Kareler Ortalaması	F ₀ Ceb. Hesaplama	Karar (α : 0,05)	Karar (α : 0,01)
x1	7.910156	1	7.910156	48.22286	Etkili	Etkisiz
x2	105.9356	1	105.9356	645.8173	Etkili	Etkili
x3	49.59681	1	49.59681	302.3581	Etkili	Etkili
x4	35.67076	1	35.67076	217.4604	Etkili	Etkili
LOF eğim	0.382203	1	0.382203	2.330031	Etkisiz	Etkisiz
Saf Hata	0.328067	2	0.164033			
x1x2	0.162006	1	0.162006	0.987642	Etkisiz	Etkisiz
x1x3	0.257556	1	0.257556	1.570146	Etkisiz	Etkisiz
x1x4	0.170156	1	0.170156	1.037327	Etkisiz	Etkisiz
x2x3	0.000156	1	0.000156	0.000953	Etkisiz	Etkisiz
x2x4	1.543806	1	1.543806	9.41154	Etkisiz	Etkisiz
x3x4	1.410156	1	1.410156	8.596766	Etkisiz	Etkisiz
MODEL UYUŞMAZLIĞI	0.793881	5	0.158776	0.967951	Etkisiz	Etkisiz

$F_{0,95; 1; 2} = 18.50$

$F_{0,99; 1; 2} = 98.50$

$F_{0,95; 5; 2} = 19.30$

$F_{0,99; 5; 2} = 99.30$

Elde edilen değerlerden görüldüğü gibi parametreler arasında iç etkileşim söz konusu değildir. Yani modelimiz 1. mertebe modeldir. Oluşturulacak 1. mertebe model için gerekli olan parametre değerleri aşağıda görülmektedir (Çizelge 4.25).

Çizelge 4.25. Tinkalin fosforik asit çözeltilerinde çözünmesine ait iç etkileşimli 1.mertebe model bütün parametre değerleri

b₀	b₁	b₂	b₃	b₄	b₁₂	b₁₃	b₁₄	b₂₃	b₂₄	b₃₄
29.04	0.70	2.57	-1.76	-1.49	-1.61	-2.03	1.65	0.05	4.97	4.75

1. mertebe model denemelerine ait değişkenlerin tamamı kullanılarak deney sistemi için bütün parametreleri içeren komple model ve yalnızca etkin parametreleri içeren etkin model elde edilmiştir.

Tinkalin fosforik asit içerisinde çözünmesine ait komple regresyon modeli (Y_k) aşağıdaki gibidir.

$$Y_{B2O3(k)} : 29.04 + 0.70X_1 + 2.57X_2 - 1.76X_3 - 1.49X_4 - 1.61X_1X_2 - 2.03X_1X_3 + 1.65X_1X_4 + 0.05X_2X_3 + 4.97X_2X_4 + 4.75X_3X_4 \quad (4.21)$$

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

$$Y_{B2O3(e)} = 29.04 + 0.70X_1 + 2.57X_2 - 1.76X_3 - 1.49X_4 \quad (4.22)$$

Çalışma sonucunda elde edilen modellerde tüm parametreler etkindir. Komple modelde parametreler arası etkileşim de göz önüne alınmıştır. Çizelge 4.24’de görüldüğü gibi parametreler arasında iç etkileşim olmadığı için komple model yanında etkin modelde geliştirilmiş ve bu model kullanılmıştır.

Etkin modelde X_3 (tane boyutu) ve X_4 (katı/sıvı oranı) artışı negatif yönde, X_1 (asit konsantrasyonu) ve X_2 (reaksiyon sıcaklığı) artışı pozitif yönde etkilidir. Yani X_1 ve X_2 'nin artışı reaksiyonu pozitif yönde etkilerken X_3 ve X_4 artışı reaksiyonu negatif yönde etkileyecektir.

Deney sonucunda elde edilen değerler komple model ve etkin modelden elde edilen değerler ile karşılaştırılmıştır. Deneysel değerlerle uyum gösteren modelin etkin model olduğu görülmüştür. Deneysel sonuçlarla etkin model arasındaki fark dan kaynaklanan normalize kalıntı değerleri aşağıda verilmiştir (Çizelge 4.26).

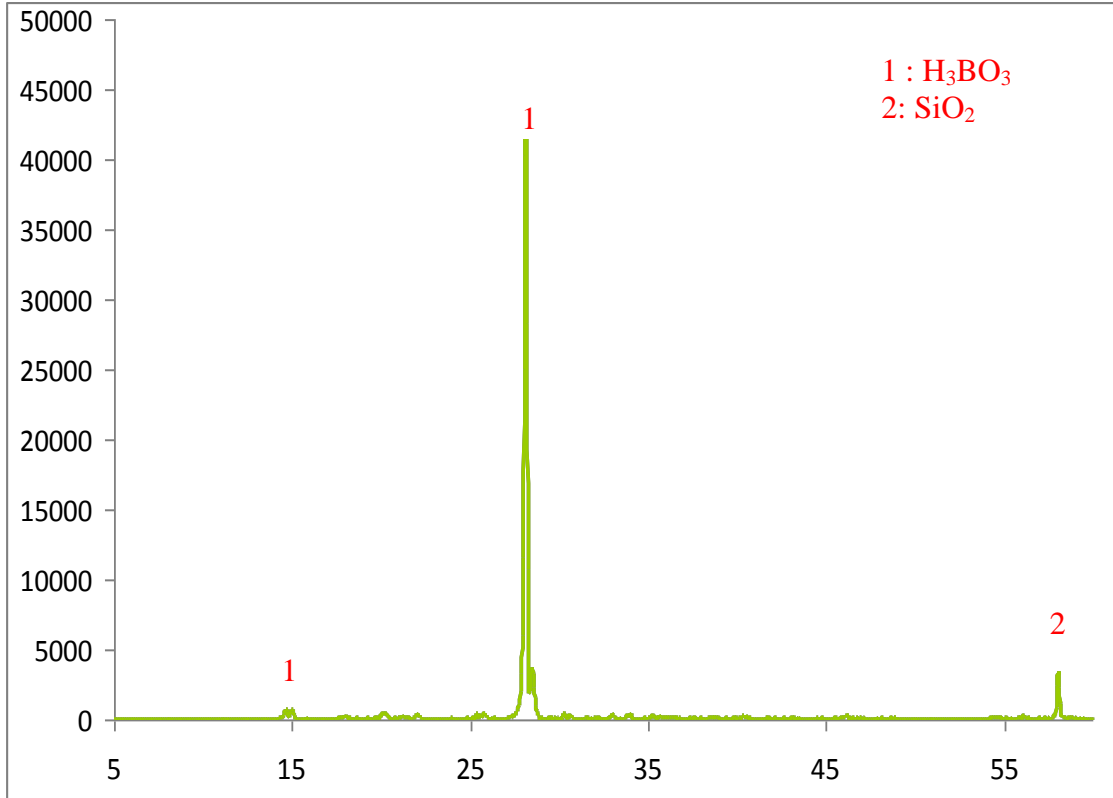
Çizelge 4.26. Tinkalin fosforik asit çözeltilerinde çözünmesinin optimizasyonuna ait deneysel ve modelden elde edilen sonuçlar ile kalıntı değerleri

Deneysel sonuçlar	Etkin modelden elde edilen sonuçlar	Normalize kalıntı	Komple modelden elde edilen sonuçlar
29.300	29.02329	0.276711	36.80329
32.3300	32.58954	-0.25954	34.82954
28.4200	27.66204	0.757961	39.42204
26.400	26.90829	-0.50829	25.00829
25.0900	26.03704	-0.94704	11.07704
35.6600	35.57579	0.084211	34.07579
30.1300	30.64829	-0.51829	26.26829
24.1500	23.92204	0.227961	24.88204
31.1200	32.05454	-0.93454	17.09454
31.2200	31.18329	0.036711	29.28329
31.1300	30.42954	0.700461	42.18954
29.5300	29.06829	0.461711	36.84829
22.0100	22.51579	-0.50579	21.01579
34.0500	34.16954	-0.11954	35.12954
26.0300	25.50204	0.527961	27.74204
27.1800	27.44329	-0.26329	23.06329
29.5500	29.04579	0.504211	29.04579
29.6600	29.04579	0.614211	29.04579
28.9100	29.04579	-0.13579	29.04579

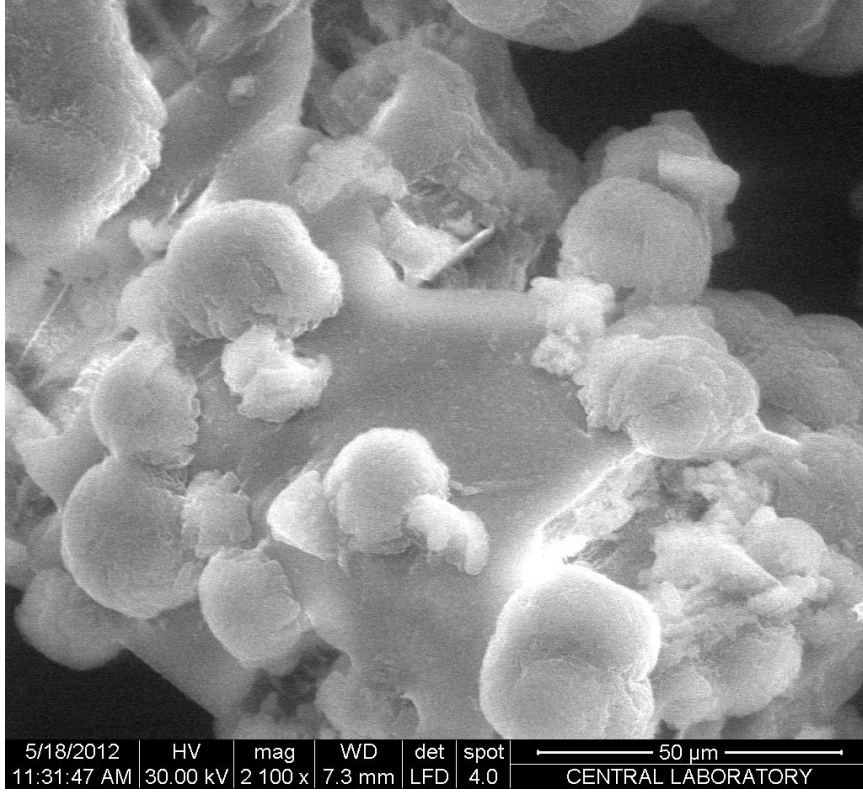
5. TARTIŞMA VE SONUÇ

5.1. Parametrelerin Değerlendirilmesi

Yapılan çalışmada tinkal cevherinin yüksek sıcaklıkta fosforik asit çözeltilerinde çözünme hızına etki eden parametreler olarak sıcaklık, asit konsantrasyonu, tane boyutu, katı/sıvı oranı, karıştırma hızı seçilmiş ve bu parametrelerin etkileri incelenerek H_3BO_3 ve Na_2HPO_4 eldesi araştırılmıştır. Yapılan çalışma sonrası elde edilen H_3BO_3 'in XRD ve SEM analizi sonucu aşağıda görülmektedir (Şekil 5.1, Şekil 5.2).



Şekil 5.1. Denemeler sonucunda elde edilen H_3BO_3 'in XRD grafiği



Şekil 5.2. Denemeler sonucunda elde edilen H_3BO_3 'in SEM fotoğrafı

5.1.1. Sıcaklık etkisi

Tinkal cevherinin çözünme hızı üzerine sıcaklığın etkisi 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95°C'de incelenmiştir. Denemelerde -5+8 meş tane boyutu, 4/100 g/mL katı/sıvı oranı, 200 devir/dk karıştırma hızı ve 1M H_3PO_4 konsantrasyonu sabit tutulmuştur.

Denemelerden elde edilen değerlere göre (Bkz. Çizelge 4.1) çizilen grafikten de (Bkz. Şekil 4.1) görüldüğü gibi reaksiyon sıcaklığı arttıkça dönüşüm hızı da artmaktadır. Dönüşüm hızı üzerine sıcaklığın etkisi çok yüksektir.

5.1.2. Asit konsantrasyonu etkisi

Tinkal cevherinin çözünme hızı üzerine asit konsantrasyonunun etkisi 0.25M, 0.5M, 1M, 2M, 3M, 5M ve 7M derişimlerinde incelenmiştir. Denemelerde tane boyutu -5+8 meş, sıcaklık 60 °C, katı/sıvı oranı 4/100, karıştırma hızı ise 200 devir/dak.'da sabit tutulmuştur.

Asit konsantrasyonu denemelerinde çözünme hızı 0.25M dan 2M'a kadar artış göstermiş 2M'dan 7M'a kadar olan denemelerde ise asit konsantrasyonu artışı dönüşüm hızı üzerine negatif etki yapmıştır. Denemelerden elde edilen sonuçlara göre (Çizelge

4.2) 0.25M-2M ve 2M-7M denemelerini içeren iki ayrı grafik çizilmiştir. Grafiklerden de açıkça görüldüğü gibi (Bkz. Şekil 4.2, Bkz. Şekil 4.3) 0.25M ile 7M konsantrasyonları arasında 2M'a kadar dönüşüm hızı asit konsantrasyonu artışı ile artarken 2M'dan sonra artan asit konsantrasyonu ile dönüşüm hızı azalmaktadır.

5.1.3. Tane boyutu etkisi

Tinkal cevherinin fosforik asit çözeltilerinde çözünme hızı üzerine tane boyutunun etkisi -5+8, -8+18, -18+30, -30+40, -40+50 meş'lik fraksiyonlarda incelenmiştir. Bu fraksiyonlara ait ortalama tane boyutları (Bkz. Çizelge 4.3) hesaplanmıştır. Denemelerde sıcaklık 60 °C, asit konsantrasyonu 1M, katı/sıvı oranı 4/100 g/mL, karıştırma hızı ise 200 devir/dak.'da sabit tutulmuştur. Denemelerden elde edilen sonuçlara göre (Bkz. Çizelge 4.4) çizilen grafikten de (Bkz. Şekil 4.7) görüldüğü gibi tane boyutunun küçülmesiyle çözünme hızında artış olmaktadır.

5.1.4. Katı/Sıvı oranı etkisi

Tinkal cevherinin fosforik asit çözeltilerindeki çözünme hızı üzerine katı/sıvı oranı etkisi 1/100, 2/100, 4/100, 6/100, 8/100, 10/100 ve 12/100 g/mL değerlerinde incelenmiştir.

Denemelerde tane boyutu -5+8 meş, reaksiyon sıcaklığı 60 °C, asit konsantrasyonu 1M, karıştırma hızı ise 200 devir/dak.'da sabit tutulmuştur. Denemelerden elde edilen sonuçlar kullanılarak (Bkz. Çizelge 4.5) elde edilen grafik de (Bkz. Şekil 4.8) açıkça görüldüğü gibi katı/sıvı oranı arttıkça çözünme hızı azalmaktadır.

5.1.5. Karıştırma hızı etkisi

Tinkal cevherinin fosforik asit çözeltilerinde çözünme hızı üzerine karıştırma hızının etkisini belirlemek amacıyla 50, 100, 200, 300, 400, 600, 800 ve 900 devir/dak. hızlarında çalışılmıştır. Denemelerde tane boyutu -5+8 meş, katı/sıvı oranı 4/100, reaksiyon sıcaklığı 60 °C, asit konsantrasyonu ise 1M olarak belirlenmiştir. Denemeler sonucunda elde edilen değerler (Bkz. Çizelge 4.6) kullanılarak çizilen grafik (Bkz. Şekil 4.9) den görüldüğü gibi karıştırma hızı arttıkça çözünme hızı da artmaktadır.

5.2. Kinetik Modelleme

Yapılan çalışma sonucunda elde edilen veriler heterojen ve homojen reaksiyon modelleri kullanılarak incelenmiştir. Yapılan analiz sonucunda çözünmenin 1. dereceden yalancı homojen kimyasal kontrollü olduğu bulunmuştur. Bu reaksiyon modeli kullanılarak çözünme için uygun hız eşitliği hesaplanmıştır. Kimyasal kontrollü reaksiyonlarda aktivasyon enerjisi 40-100 kJ/mol arasında olmaktadır. Yapılan çalışma için oluşturulan hız eşitliği sonucunda aktivasyon enerjisi 45.89 kJ/ mol olarak bulunmuştur.

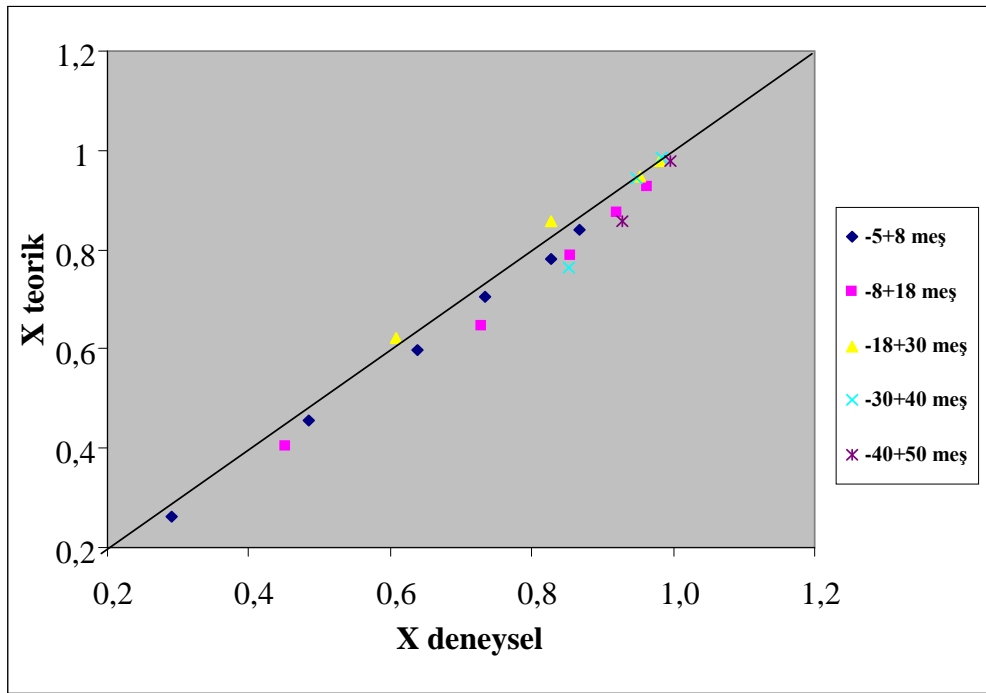
Bütün deneysel parametreler kullanılarak oluşturulan

$$-\ln(1-X)=(1988)(R_p^{-0.78})(CA^{0.22})(K/S^{-0.39})(KH^{0.99})(e^{5558.4/T})(t) \quad (5.1)$$

hız denkleminde göre elde edilen X_{teorik} sonuçları X_{deneysel} sonuçlarla grafik edilerek denklemin uygunluğu incelenmiştir. Teorik ve deneysel sonuçların grafikte aynı diyagonal üzerinde sıralanması ya da diyagonale yakın olması sonuçların birbirine uyduğunu ve yapılan modellemenin doğru olduğunu göstermektedir.

Tane boyutu parametreleri için deneysel sonuçlar ile hız eşitliğinden elde edilen teorik sonuçların karşılaştırılması

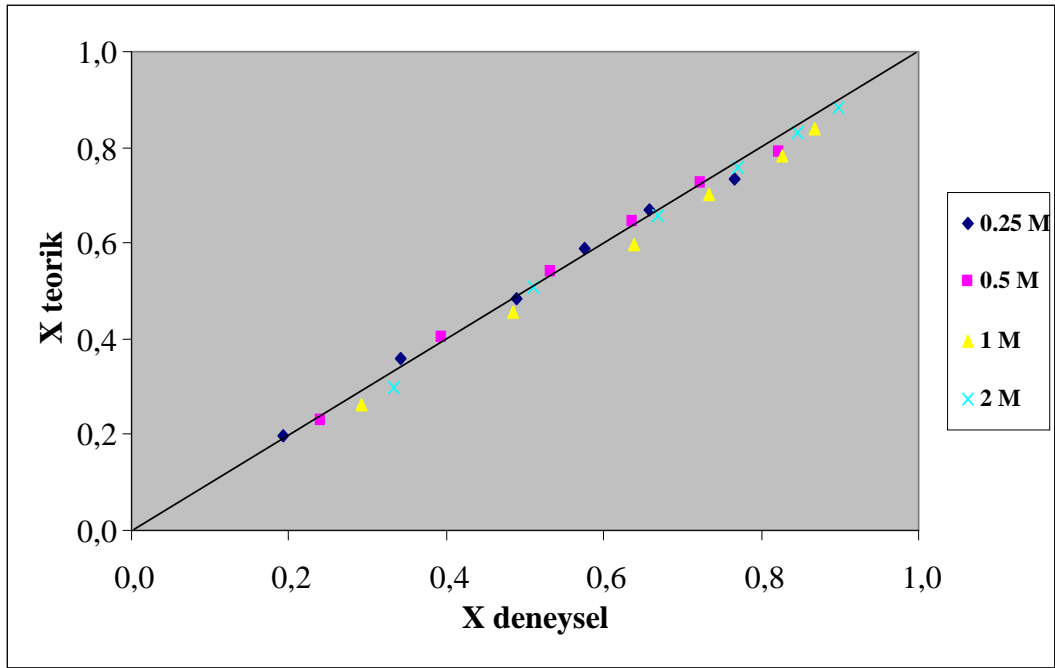
Aşağıdaki şekilde tane boyutuna göre elde edilen deneysel sonuçlar ile çözünme işlemi için türetilen hız eşitliğinden elde edilen teorik sonuçlar karşılaştırılmıştır (Şekil 5.3). Sonuçların grafik üzerinde çizilen diyagonale yakın veya diyagonal üzerinde olması hız ifadesinden elde edilen teorik sonuçlarla deneysel sonuçların uyum içerisinde olduğunu göstermektedir.



Şekil 5.3. Tane boyutu parametrelerine göre deneysel ve teorik sonuçların uyum grafiği

Asit konsantrasyonu parametreleri için deneysel sonuçların ve hız eşitliğinden elde edilen teorik sonuçların karşılaştırılması

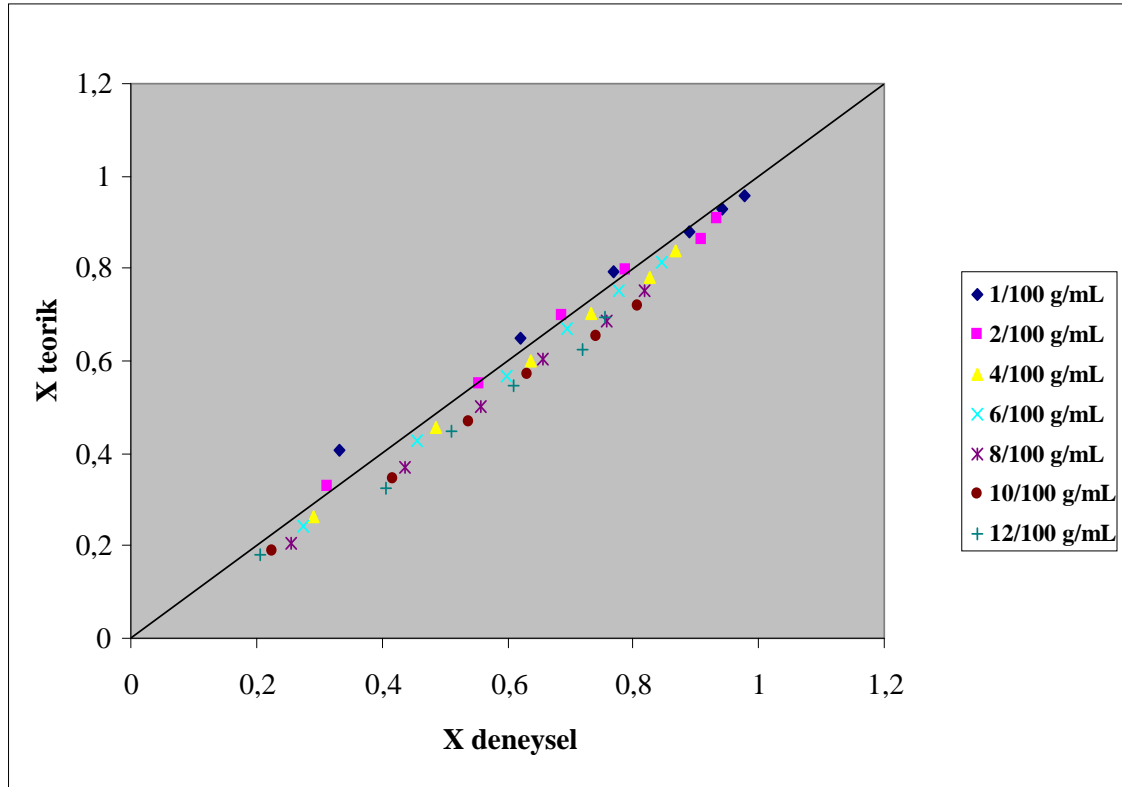
Aşağıdaki şekilde ise asit konsantrasyonu parametreleri dikkate alınarak deneysel sonuçlar ile hız eşitliğinden elde edilen teorik sonuçların uyumu incelenmiştir (Şekil 5.4). Grafikten de görüldüğü üzere deneysel ve teorik sonuçlar bir diyagonal üzerinde sıralanmak sureti ile uygunluk göstermektedir.



Şekil 5.4. Asit konsantrasyonu parametrelerine göre deneysel ve teorik sonuçların uyum grafiği

Katı/sıvı oranı parametreleri için deneysel sonuçlar ile hız eşitliğinden elde edilen teorik sonuçların karşılaştırılması

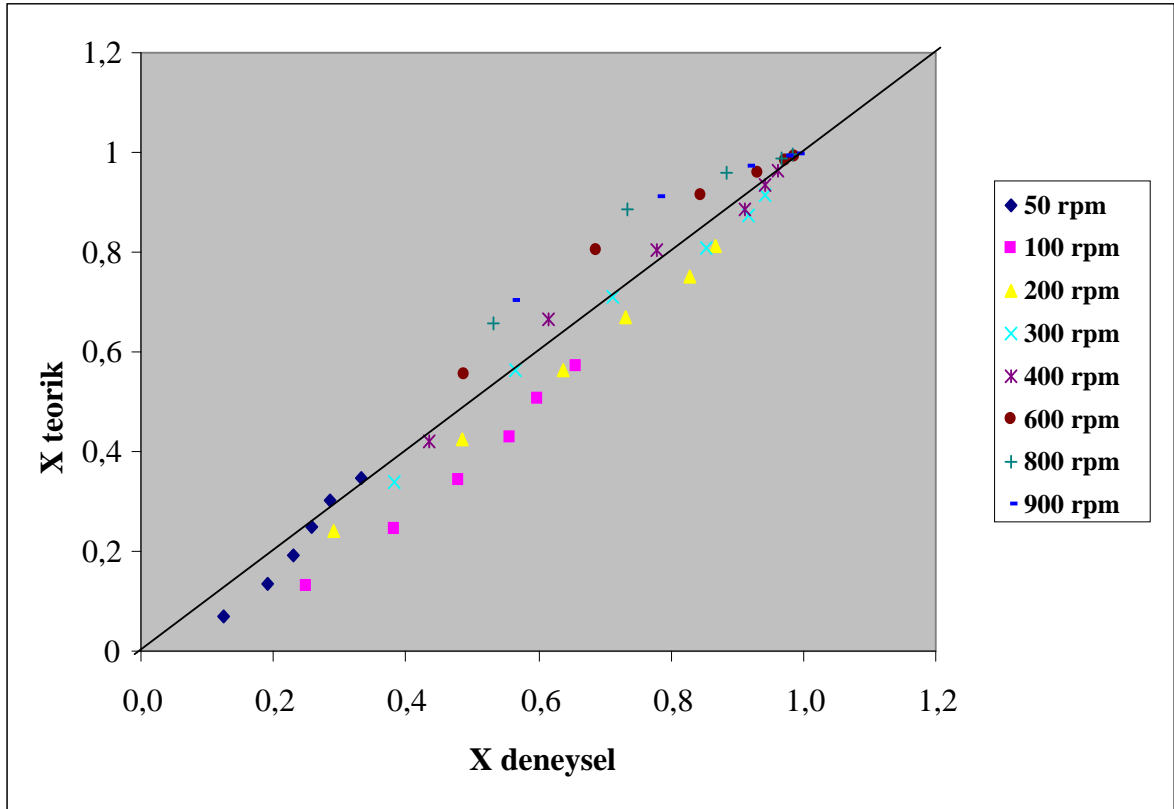
Aşağıdaki grafikte katı/sıvı oranı parametrelerine göre deneysel sonuçlar ile hız eşitliğinden elde edilen teorik sonuçlar karşılaştırılmıştır (Şekil 5.5). Sonuçlar aynı diyagonal üzerinde sıralanarak birbiriyle uygunluk göstermektedir.



Şekil 5.5. Katı/Sıvı oranı parametrelerine göre deneysel ve teorik sonuçların uyum grafiği

Karıştırma hızı parametreleri için deneysel sonuçlar ile hız eşitliğinden elde edilen teorik sonuçların karşılaştırılması

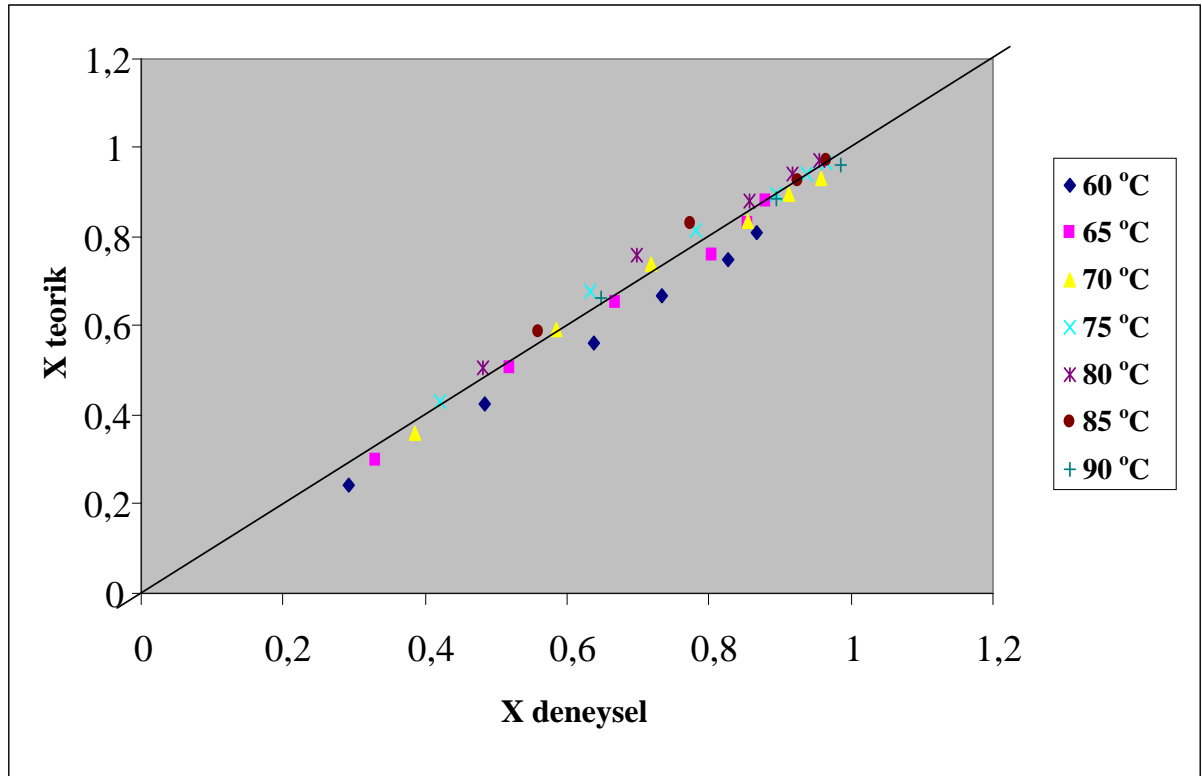
Aşağıdaki grafikte karıştırma hızına göre deneysel sonuçlar ile hız eşitliğinden elde edilen teorik sonuçlar karşılaştırılmıştır (Şekil 5.6). Deneysel ve teorik sonuçlar birbiri ile uygunluk göstermektedir. Bu durum grafik üzerinde sonuçların aynı diyagonal üzerinde sıralanmasından anlaşılmaktadır.



Şekil 5.6. Karıştırma hızı parametrelerine göre deneysel ve teorik sonuçların uyum grafiği

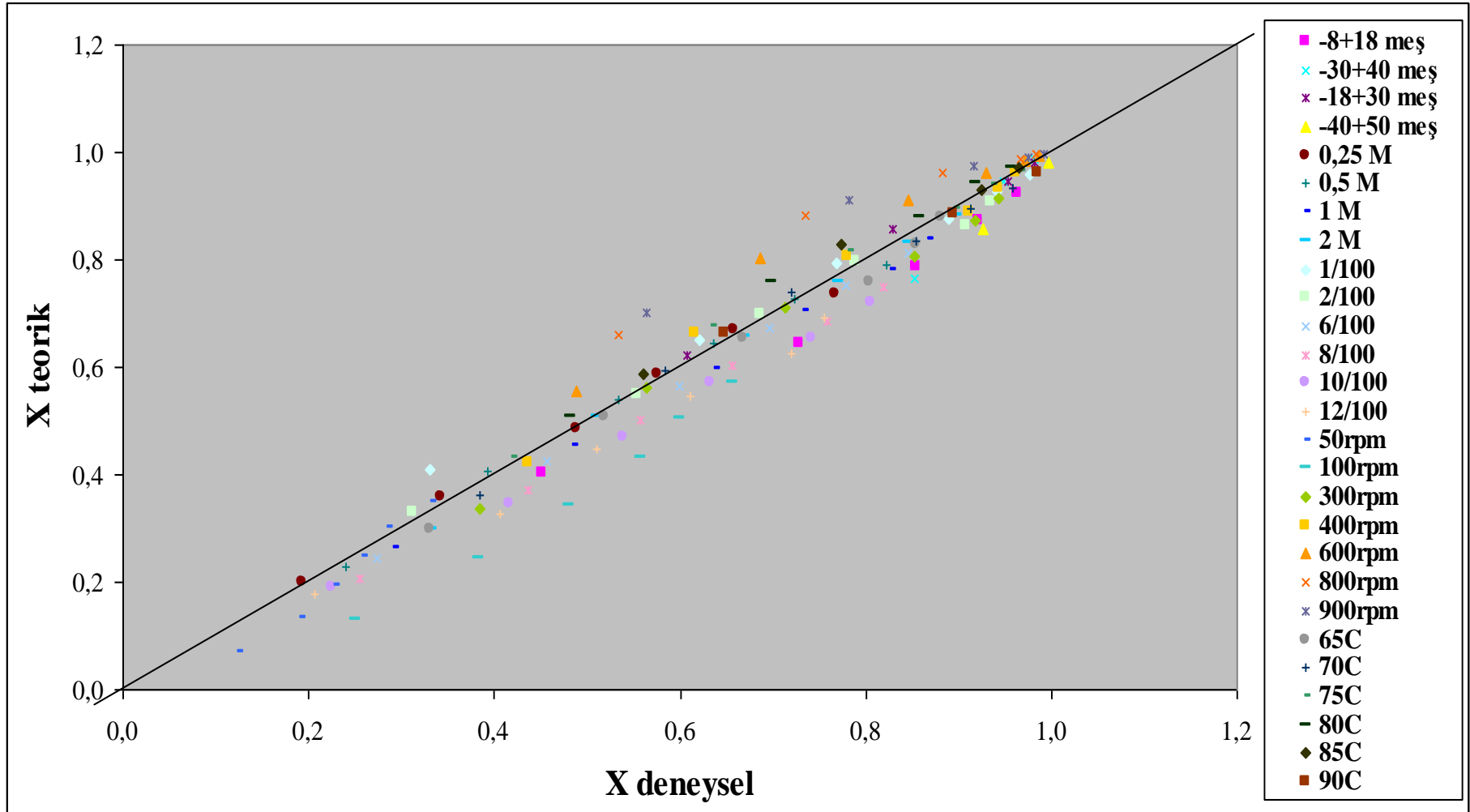
Sıcaklık parametreleri için deneysel sonuçlar ile hız eşitliğinden elde edilen teorik sonuçların karşılaştırılması

Aşağıdaki grafikte ise sıcaklık parametrelerinden elde edilen deneysel sonuçlar ile hız eşitliğinden elde edilen teorik sonuçlar karşılaştırılmıştır (Şekil 5.7). Grafikten de görüldüğü gibi sonuçlar aynı diyagonal üzerinde sıralanarak birbiriyle uygunluk göstermektedir.



Şekil 5.7. Sıcaklık parametrelerine göre deneysel ve teorik sonuçların uyum grafiği

Aşağıdaki grafikte ise bütün deneysel parametrelerin ve bütün verilerin kullanıldığı deneysel sonuçlar ile hız eşitliğinden elde edilen teorik sonuçların karşılaştırıldığı grafik çizilmiştir. Grafik incelendiğinde sonuçların uyum içerisinde olduğu görülmektedir (Şekil 5.8).



Şekil 5.8. Bütün verilerin kullanıldığı deneysel ve teorik uyum grafiği

5.3. Optimizasyon

Yüksek sıcaklıklarda tinkalin fosforik asit çözeltilerinde çözünmesinin optimizasyonu faktöriyel tasarım metodu kullanılarak yapılmıştır. 2^4 faktöriyel tasarım metodu kullanılarak optimizasyon denklemi oluşturulmuştur. Oluşturulan denklem 1. mertebe denklemdir. Oluşturulan denklemde parametrelerin tümü etkindir ve parametreler arası iç etkileşim değerleri etkisizdir. Optimizasyon için tüm parametreleri içeren komple model ve etkin parametreleri içeren etkin model oluşturulmuştur.

Tinkalin fosforik asit içerisinde çözünmesine ait komple regresyon modeli (Y_k) aşağıdaki gibidir.

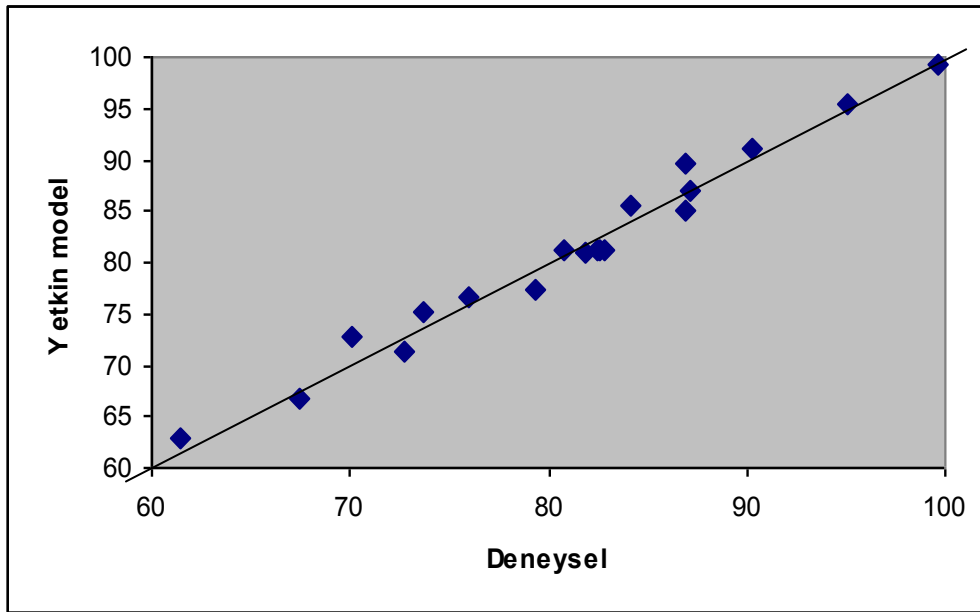
$$Y_{B2O3(k)} : 29,04 + 0,70X_1 + 2,57X_2 - 1,76X_3 - 1,49X_4 - 1,61X_1X_2 - 2,03X_1X_3 + 1,65X_1X_4 + 0,05X_2X_3 + 4,97X_2X_4 + 4,75X_3X_4$$

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

$$Y_{B2O3(e)} = 29,04 + 0,70X_1 + 2,57X_2 - 1,76X_3 - 1,49X_4$$

Şeklinde bulunmuştur.

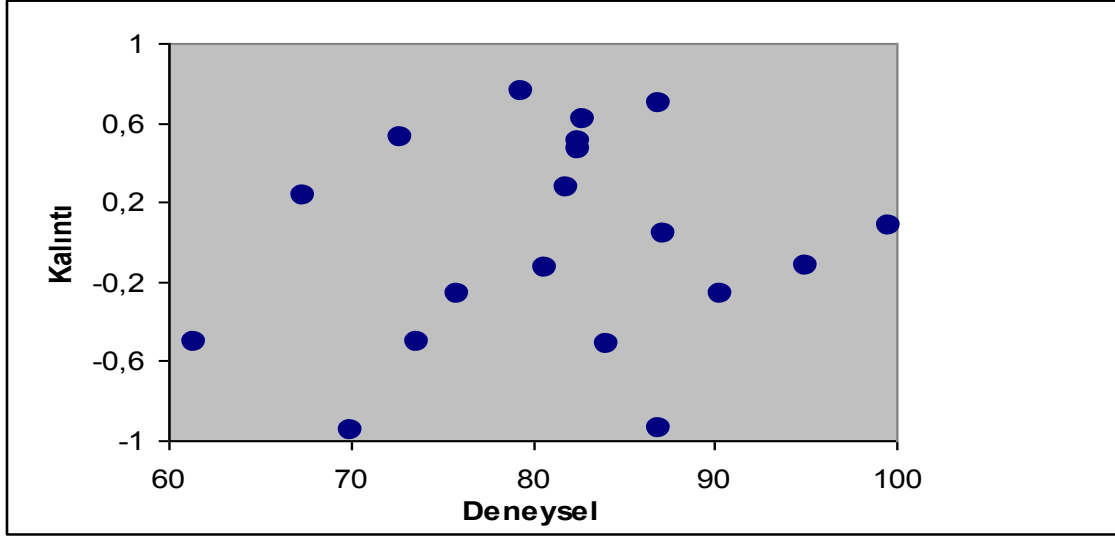
Tinkal cevherinin fosforik asit çözeltilerinde çözünmesi işlemine ait deney sonuçları ile etkin modelden elde edilen sonuçlar aşağıdaki grafikte (Şekil 5.9) karşılaştırılmıştır.



Şekil 5.9. Tinkalin fosforik asit çözeltilerinde çözünme işlemine ait deney sonuçları ile türetilen etkin model sonuçlarının uyum eğrisi

Şekilden de görüldüğü gibi deneysel ve model sonuçları aynı diyagonal üzerinde birbirine yakın bulunmaktadır. Uyum eğrisindeki bu bir arada bulunma durumu sistem için geliştirilen modelin doğru olduğunu göstermektedir. Geliştirilen modelin deney sonuçlarını iyi tahmin edip etmediği bu sonuçların grafik üzerindeki diyagonelde sıralanmasıyla belirlenir. Grafikten de görüldüğü gibi sonuçlar diyagonal yakın ve diyagonal üzerinde sıralanmaktadır.

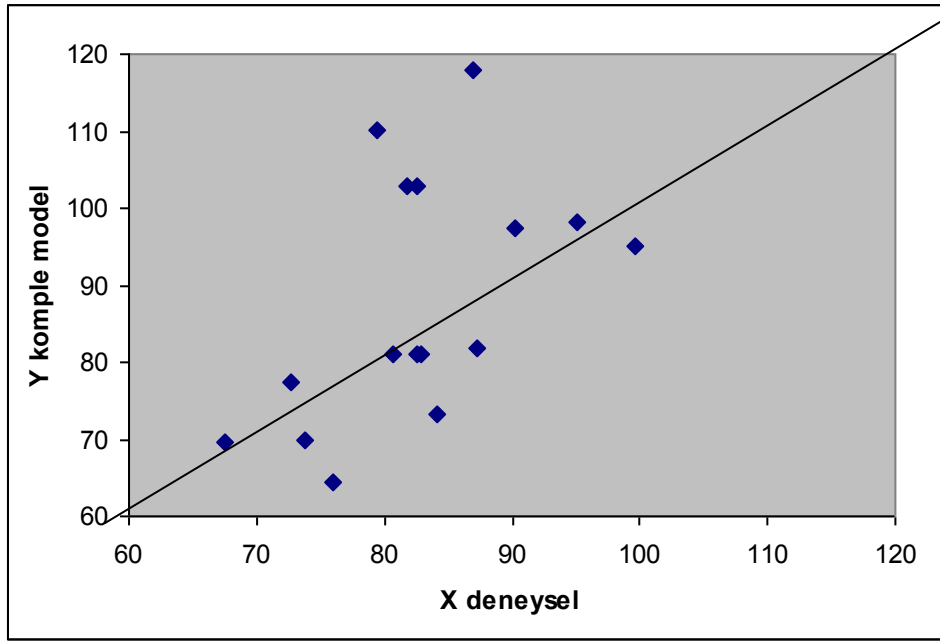
Tinkalin fosforik asit çözeltileri ile çözünme işlemine ait deneysel sonuçlar ile normalize kalıntı değerleri arasındaki dağılım eğrisi ise aşağıdaki şekilde (Şekil 5.10) görülmektedir.



Şekil 5.10. Tinkalin fosforik asit çözeltilerinde çözünme işlemine ait deneysel sonuçlar ile normalize kalıntı değerleri arasındaki dağılım

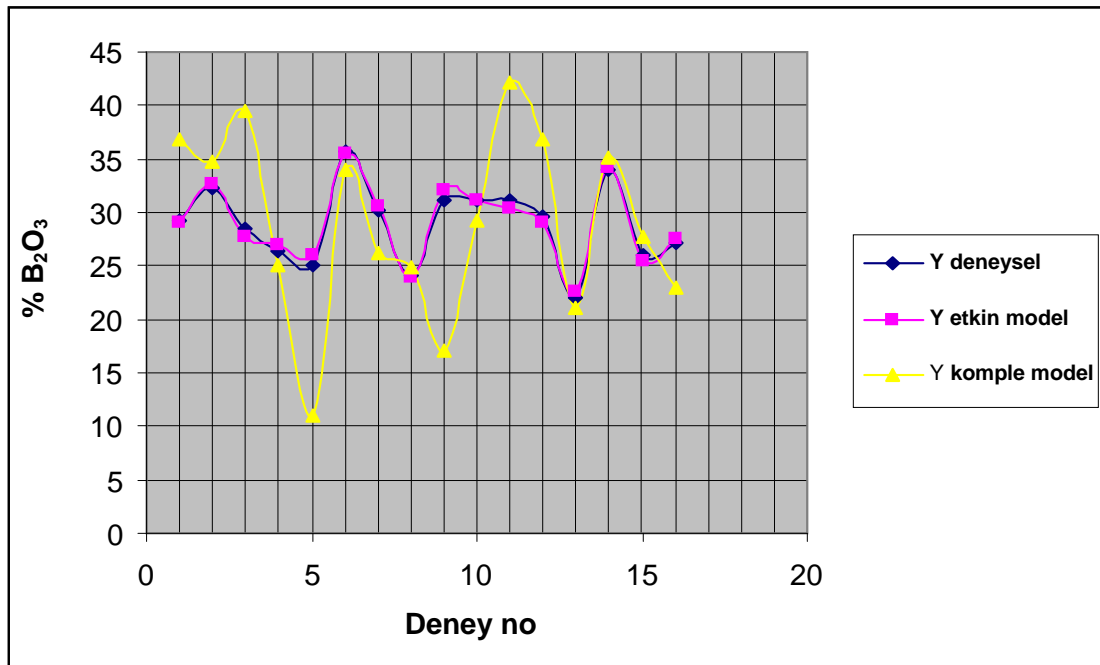
Sistem için geliştirilen modelde var olabilecek uyuşmazlığı tespit etmenin diğer bir yolu da deney sonuçları ile normalize kalıntı değerleri arasındaki dağılımdır. Eğer sistem verimli ise ve geliştirilen modelde hata oranı az ise şekil üzerindeki sınırlar görüldüğü gibi dar olacaktır.

Deneysel sonuçlarla komple modelden elde edilen sonuçların gösterildiği grafik (Şekil 5.11) aşağıda görülmektedir. Diyagonal üzerindeki sıralamaya ve yakınlığa bakıldığında komple modelin deneysel sonuçlarla uyuşmadığı görülmektedir.



Şekil 5.11. Deneysel sonuçlar ile komple model sonuçlarının uyum eğrisi

Tinkal cevherinin fosforik asit çözeltilerindeki optimizasyonuna ait deneysel, etkin model ve komple model değerlerinin karşılaştırıldığı grafik (Şekil 5.12) aşağıda görülmektedir.



Şekil 5.12. Tinkalin fosforik asit çözeltilerinde çözünmesi işlemine ait deneysel, etkin ve komple modelden elde edilen sonuçların karşılaştırılması

Şekilden de görüldüğü gibi deneysel sonuçlarla etkin modelden elde edilen sonuçlar birbirine çok yakındır. Grafikte üst üste örtüşmektedir. Komple model ise deneysel sonuçlar ve etkin model sonuçlarından büyük sapmalar göstermektedir.

Sonuç olarak şunu belirtebiliriz;

Tinkalin yüksek sıcaklıklarda fosforik asit çözeltilerinde çözünme kinetiği birinci dereceden yalancı homojen modele uymaktadır ve reaksiyon kimyasal kontrollü olarak gerçekleşmektedir. Bu sistemin faktöriyel tasarım metodu kullanılarak yapılan optimizasyonunda elde edilen matematiksel denklem 1. mertebededir. Optimizasyon işleminde kullanılan bütün parametreler etkindir, parametreler arası iç etkileşim söz konusu değildir.

KAYNAKLAR

Abali Y., Bayca S.U., Guler, A.E., 2007. The Dissolution Kinetics of Tincal in Phosphoric Acid Solutions. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 5:A115.

Abali Y., Bayca S.U., Mistincik., 2006. Kinetics of oxalic acid leaching of tincal. *Chemical Engineering Journal* 123: 25–30.

Aktaş, E., 2008. *Malahit Mineralinin Amonyum Nitrat Çözeltileri İle Liç Edilmesi Ve Liçing Kinetiğinin İncelenmesi* (yüksek lisans tezi). İÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Malatya.

Alkan M., Doğan M., Namli H., 2004. Dissolution Kinetics and Mechanism of Ulexite in Oxalic Acid Solutions. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 43 :1591-1598.

Alkan, M., Kocakerim, M.M., Colak, S., 2007, Dissolution kinetics of colemanite in water saturated by carbon dioxide, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology A-Chemical Technology*, 35(7), p:382-386.

Alkan M., Doğan M., 2003. Dissolution kinetics of colemanite in oxalic acid solutions. *Chemical Engineering and Processing*, 43: 867–872.

Anonim a, 2012. Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü, http://www.etimaden.gov.tr/tr/0_sayfa_ortakSayfa.asp?hangisayfa=4_sayfa_a_3. Erişim tarihi:10.01.2012

Anonim b, 2012. www.boren.gov.tr. Ulusal Bor Araştırma Enstitüsü, Erişim tarihi: 15.01.2012.

Anonim c, 2012. Tübitak Bor Raporu EK-2H. http://www.tubitak.gov.tr/tubitak_content_files/vizyon2023/mm/ek2h.pdf. Erişim tarihi: 15.05.2011

Anonim d, 2012. Boraks. <http://www.mta.gov.tr/v2.0/madenler/mineraller/index.php?id=boraks>. Maden Teknik Arama Genel Müdürlüğü. Erişim tarihi:15.01.2012.

Anonim e, 2012. Hydrometallurgy (Leaching Theory). <http://biomine.brgm.fr/>. Erişim tarihi: 10.01.2012

Anonim f, 2012. Fosforik Asit Hakkında Genel Bilgi. <http://www.solverkimya.com>. Erişim tarihi: 01.03.2012.

Anonim g, 2012. Tüvenen Tincal. <http://imageshack.us/photo/my-images/403/tinkal.jpg/>. Erişim tarihi: 15.01.2012

Anonim h, 2012. Fosforik asit. http://simple.wikipedia.org/wiki/Phosphoric_acid. Erişim tarihi: 20.01.2012

Ata, O.N., Colak, S., Copur, M., Celik, C., 2000, Determination of the optimum conditions for boric acid extraction with carbon dioxide gas in aqueous media from colemanite containing arsenic, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 39(2), p:488-493.

Aydoğan, S., 2000. *Hafik Madentepe Bakır Curuflarının Sülfürik Asit, Asidik Ferik Sülfat ve Amonyak Liçi Koşullarının Belirlenmesi* (doktora tezi). CÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Maden Mühendisliği Anabilim Dalı, Sivas.

Bayar, D., 2001. *Sulu Çözüldüden Adsorpsiyonla Bor Giderimi ve Deneysel Tasarımı* (yüksek lisans tezi). Osman Gazi Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.

Ceyhan I., Kocakerim M.M., Sarac H. and Colak S., 1999. Dissolution kinetics of colemanite in chlorine saturated water. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, 33 :253.

Çalban, T., 2002. *Oksitli Bakır Cevherleri Kullanılarak Elde Edilen Liç Çözümlerinden Bakır Tozu Üretimi* (doktora tezi). AÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.

Çalban, T., Colak, S., Yesilyurt, M., 2005, Optimization of leaching of copper from oxidized copper ore in NH₃-(NH₄)₂SO₄ medium, *Chemical Engineering Communications*, 192(10-12), p:1515-1524.

Çalban. T., Çolak, S., Yeşiyurt, M., 2006. Statistical modeling of Chevreul's salt recovery from leach solutions containing copper. *Chemical Engineering and Processing*, 45: 168-174.

Çelikoyan, B.K., 2008. *Kolemanitten Propionik Asit Varlığında Borik Asit Üretim Prosesinin Geliştirilmesi* (doktora tezi). İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Çömlekçi N., 1998. *Temel İstatistik İlke ve Teknikleri*. Bilim Teknik Yayınevi, 3.Baskı, s:1-10. İstanbul.

Demirkıran N, 2009. Dissolution kinetics of ulexite in ammonium nitrate solutions. *Hydrometallurgy*, 95: 198-202.

Demirkıran N., Künkül A., 2008. DISSOLUTION KINETICS OF ULEXITE PREPARED UNDER DIFFERENT CALCINATION TEMPERATURES. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, Vol. 25, No. 04, pp. 751 – 758.

Demirkıran N., Künkül A., 2009. Dissolution of Ulexite in Ammonium Carbonate Solutions. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, Vol. 45, No. 1, pp. 114–119.

Demirkıran N., 2007. A study on dissolution of ulexite in ammonium acetate solutions. *Chemical Engineering Journal*, 141 (2008) 180–186.

Demirkıran N., Künkül A., 2007. Dissolution kinetics of ulexite in perchloric acid solutions. *Int. J. Miner. Process.*, 83:76–80.

Doğan T., Yartaşı A., 2009. Kinetic investigation of reaction between ulexite ore and phosphoric acid. *Hydrometallurgy*, :294-299.

DPT, 2001. Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, Adencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu Kimya Sanayi Hammaddeler Cilt II (Bor Tuzları-Trona-Kaya Tuzu-Sodyum Sülfat-Stronsiyum) Çalışma Grubu Raporu. DPT: 2608 - ÖİK:619, Ankara.

Edecan, M.E., 2006. *Kombine Ultrases/Aktif Karbon Kullanarak Tekstil Boyar Maddesinin Renk Gideriminin Modellenmesi ve Optimizasyonu* (yüksek lisans tezi). AÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.

Ekmekyapar A., Demirkıran N., Künkül A., 2008. Dissolution kinetics of ulexite in acetic acid solutions. *chemical engineering research and design*, 86: 1011-1016.

Ekmekyapar A., Kunkul A., Demirkıran N., 2010. Kinetic Investigation of Reaction Between Mineral Ulexite and Citric Acid. *MINERAL PROCESSING AND EXTRACTIVE METALLURGY REVIEW*, Volume: 31(4): 250-255 .

Emir, B.D., 1979, Tinkal *Konsantresinden Borik Asit ve Sodyum Sülfat Üretimi*. İstanbul Teknik Üniversitesi-Kimya Fakültesi, Doktora Tezi, İstanbul.

Engin, B., 2009. *Çinko Borat Üretimi Optimizasyonu* (yüksek lisans tezi). A.Ü, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.

Ermış, U.İ., 2011. *Stronsiyum Sülfat Konsantresinden Liçing Yöntemleriyle Amonyum Sülfat ve Stronsiyum Karbonat Üretimi* (doktora tezi). SÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.

Eti, F.E., 2009. *Seçici Bir Liç Reaktifi İle Smitsonit (Çinko Karbonat) Cevherinin Çözünme Kinetiği* (yüksek lisans tezi). AÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.

Guliyev, R., Kulsu, S., Calban, T., Colak, S., 2012, Leaching kinetics of colemanite in potassium hydrogen sulphate solutions, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 18(1), p:38-44.

Gülensoy, H. And Kocakerim, M.M., 1978, Solubility of Colemanite Mineral in CO₂-Containing Water and Geolical Formation of this Mineral, *Bulletein of the Mineral Research and Exploration Institute of Turkey*, No. 90, pp1-18.

Gündüz, T., 1998. *Kimyacılar İçin İstatistik*. ISBN: 975-7313-25-4, Gazi Kitapevi, Ankara, 230s.

Imamutdinova, V. M., 1967. Kinetics of dissolution of borates in mineral acid solutions. *Zh. Prikl. Khim.* **40** (11), 2593-2596.

Imamutdinova, V.M and Bikchurova, A.Kh., 1967, Kinetics of Dissolution of Borates in HNO₃ Solutions, *Zhurnal Prikladnoi Khimii*, **40**(7), pp1616-18.

Imamutdinova, V. M., 1967 Rates of Dissolution of Native Borates in H₃PO₄ solutions, *Zhurnal. Prikladnoi Khimii*, **40** (11), 2596-2598.

Karakoç Ö., 2006. *Deneylerin Faktöriyel Tasarımı*.(yüksek lisans tezi) MÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Kocakerim M.M., Çolak S., Davies T., Alkan M., 1993. Dissolution Kinetics of Ulexite in CO₂-Saturated Water. *Canadian Metallurgical Quarterly*, Volume:32(4) : 393-396.

Kurtbaş A., Kocakerim M.M., Küçük Ö., Yartaşı A., 2006. Dissolution of Colemanite in Aqueous Solutions Saturated with Both Sulfur Dioxide (SO₂) Gas and Boric Acid. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **45** :1857-1862.

Kuşlu S., Dişli F., Çolak S., 2010. Leaching kinetics of ulexite in borax pentahydrate solutions saturated with carbon dioxide. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 16: 673–678.

Küçük, Ö., Kocakerim, M.M., 2005. Optimization of dissolution of ulexite in water saturated with sulphur dioxide, *Chemical Engineering and Processing*, **44**, pp:1005–1011.

Küçük Ö., Kocakerim M.M., Yartaşı A., Çopur M., 2002. Dissolution of Kestelek's Colemanite Containing Clay Minerals in Water Saturated with Sulfur Dioxide. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **41**: 2853-2857.

Künkül A., Demirkıran N., 2007. Dissolution kinetics of calcined ulexite in ammonium carbonate solutions. *Korean J. Chem. Eng.*, 24(6), 947-952

Künkül, A., Demirkıran N., Baysar A., 2003. Dissolution Kinetics of Ulexite in Ammonium Sulfate Solutions. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 42: 982-986.

Künkül A., Tunç M., Yapıcı S., Erşahan H., Kocakerim M.M., 1997. Dissolution of Thermally Dehydrated Ulexite in Sulfuric Acid Solution. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 36:4847-4851.

Künkül A., Yapıcı S., Kocakerim M.M., Çopur M., 1997. Dissolution kinetics of ulexite in ammonia solutions saturated with CO₂. *Hydrometallurgy*, 44:135- 145.

Lee, I. H., Yu-Chunng Kuan, Y.C. and Jia-Ming Chern, J.M., 2006. Factorial experimental design for recovering heavy metals from sludge with ion-exchange resin. *Journal of Hazardous Metarials*, volume:138, Issue:3, pp: 549-559.

Levenspiel, O., 2012. *Chemical Reaction Engineering*. ISBN:978-81-265-1000-9. Wiley India Edition. 668p.

Mardanenko, V.K., Karazhanov, N.A. and Kalacheva, V.G., 1974, Kinetics of Dissolution of Borates in Sodium Hydroxide Solutions, *Zhurnal Prikladnoi Khimii*, **47**(2), pp439-41.

Montgomery, C.D., 2005. *Desing and Analysis of Experiments*. ISBN: 0-471-48735-X. John Wiley & Sons, Inc. 643p.

Nies, N.P., Hulbert, R.W., 1967. Solubility Isotherms in the System Sodium Oxide-Boric Oxide-Water. *Journal Of Chemical and Engineering Data*. Vol:12, no:3 pp: 303-313.

Özgör, F. N., 1985. *İstatistiksel (Faktöriyel) deney tasarımı metodlarının kimyasal araştırmalarda kullanılması ve uygulanması üzerine çalışmalar* (yüksek lisans tezi), İÜ, İstanbul.

Smith, R.A. and McBroom, R.B., 1992. Boron Oxides, Boric Acid and Borates in Kirk-Othmer *Encyclopedia of Chemical Technology*, Fourth Edition, Volume 4, John Wiley & Sons, Inc., New York.

Strezhneva, I.I., Tkachev, K.V., 1982, Kinetics of the Reaction of Certain Borates with a %10 Solution of Sodium Carbonate, Tr. Ural'sk. *N.-I. Khim.* In-ta, **51**, pp17-21; Chem. Abs., 97(4), 29179d.

Temur H., Yartaşı A., Çopur M., Kocakerim, M.M., 2000. The kinetics off dissolution of colemanite in H₃PO₄ solution. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **39**, 4114

Tokkan, D., 2008. *Hidrometalurjik Yöntemlerle Anod Çamurundaki Kurşun ve Gümüşün Ekstraksiyonu* (doktora tezi). AÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.

Tolun, R., 1981, *Anorganik bor bileşikleri ve üretim teknolojisi*, TÜBİTAK Kimya Araştırma Bölümü, Gebze, 65 s.

Tunç, M., 1994. *Uleksitin Sülfürik Asit Çözeltileri ile Çözünürleştirilmesinin Kinetiği ve Mekanizması* (doktora tezi). AÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.

Tunç M., Kocakerim M.M., Yapıcı S., Bayrakçeken S., 1999. Dissolution mechanism of ulexite in H₂SO₄ solution. *Hydrometallurgy*, **51** : 359–370.

Tunç M., 2008. Dissolution kinetics of ulexite in phosphoric acid. *Asian Journal of Chemistry*, Volume: 20(4): 3161-3170.

Tunç M., Kocakerim M.M., Küçük Ö., Aluz M., 2006. Dissolution of colemanite in (NH₄SO₄) solutions. *Korean J. Chem. Eng.*, 24(1): 55-59.

Woods, G.W., 1994. An Introduction to Boron: History, Sources, Uses, and Chemistry. *Environmental Health Perspectives*, Volume 102, Supplement 7, November.

Yesilyurt, M., Colak, S., Calban, T., Genel, Y., 2005, Determination of the optimum conditions for the dissolution of colemanite in H₃PO₄ solutions, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 44(10), p:3761-3765.

ZareNezhad B., 2003. Experimental and Theoretical Investigation of Boric Acid Production through Reactive Dissolution of Oxalic Acid Crystals in Borax Aqueous Solution. *Korean J. Chem. Eng.*, 20(1), 44-47.

Zdanovskii, A.B. and Biktagirova, L.G., 1967, Mechanism of Decomposition of Calcium Borates in H₃PO₄ Solutions, *Zhurnal Prikladnoi Khimii*, 40(12), pp2659-63.

Zümrüt, Z., 2009. *Tam faktöriyel deney tasarım tekniği ile hidroksiapatit kaplı titanyum implant malzemelerin mekanik özellikleri üzerine parametrelerin etkisi* (yüksek lisans tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen bilimleri enstitüsü.

EKLER

EK 1: Heterojen ve Homojen Reaksiyon Modelleri Regresyon Katsayıları Karşılaştırılması

		Asit Konsantrasyonu (M)						
Hız Kontrol Basamağı		0.25	0.5	1	2	3	5	7
Sabit Boyutlu Parçacıklar	Akışkan Filminden Dif. Kont.	0.9845	0.9871	0.9500	0.9519	0.9645	0.9813	0.9881
	Kül Filminden Dif. Kont.	0.9940	0.9970	0.9883	0.9877	0.9945	0.9981	0.9833
	Kimyasal Reaksiyon Kont.	0.9844	0.9691	0.9500	0.9519	0.9645	0.9813	0.9956

		Sıcaklık (°C)							
Hız Kontrol Basamağı		60	65	70	75	80	85	90	95
Sabit Boyutlu Parçacıklar	Akışkan Filminden Dif. Kont.	0.9500	0.9250	0.9414	0.9010	0.9003	0.9240	0.9334	1.0000
	Kül Filminden Dif. Kont.	0.9883	0.9689	0.9709	0.9451	0.9387	0.9482	0.9311	1.0000
	Kimyasal Reaksiyon Kont.	0.9500	0.9323	0.9348	0.9010	0.9003	0.9240	0.9088	1.0000

		Tane Boyutu (meş)				
Hız Kontrol Basamağı		-5+8	-8+18	-18+30	-30+40	-40+50
Sabit Boyutlu Parçacıklar	Akışkan Filminden Dif. Kont.	0.9500	0.8724	0.8926	0.9315	1.0000
	Kül Filminden Dif. Kont.	0.9883	0.9272	0.9189	0.9388	1.0000
	Kimyasal Reaksiyon Kont.	0.9500	0.8724	0.8926	0.9315	1.0000

		Karıştırma hızı (Rpm)							
Hız Kontrol Basamağı		50	100	200	300	400	600	800	900
Sabit Boyutlu Parçacıklar	Akışkan Filminden Dif. Kont.	0.9756	0.9599	0.9500	0.9377	0.9009	0.8785	0.9044	0.8679
	Kül Filminden Dif. Kont.	0.9845	0.9929	0.9883	0.9679	0.9350	0.9190	0.9343	0.9037
	Kimyasal Reaksiyon Kont.	0.9917	0.9599	0.9500	0.9377	0.8908	0.8785	0.8968	0.8679

		Katı/Sıvı Oranı (g/mL)						
Hız Kontrol Basamağı		1/100	2/100	4/100	6/100	8/100	10/100	12/100
Sabit Boyutlu Parçacıklar	Akışkan Filminden Dif. Kont.	0.8939	0.9400	0.9500	0.9686	0.9666	0.9451	0.9319
	Kül Filminden Dif. Kont.	0.9496	0.9867	0.9883	0.9974	0.9985	0.9983	0.9917
	Kimyasal Reaksiyon Kont.	0.8854	0.9387	0.9500	0.9639	0.9732	0.9724	0.9588

		Asit Konsantrasyonu (M)						
Hız Kontrol Basamağı		0.25	0.5	1	2	3	5	7
Küçülen Küre	Akışkan Filminden Dif. Kont. Küçük prç.	0.9243	0.9167	0.8377	0.8349	0.8646	0.9679	0.9878
	Akışkan Filminden Dif. Kont. Büyük prç.	0.9845	0.9871	0.9500	0.9519	0.9645	0.9813	0.9881
	Kimyasal Reaksiyon Kont.	0.9845	0.9871	0.9500	0.9519	0.9645	0.9813	0.9881

		Sıcaklık (°C)							
Hız Kontrol Basamağı		60	65	70	75	80	85	90	95
Küçülen küre	Akışkan Filminden Dif. Kont. Küçük prç.	0.8377	0.8167	0.7925	0.7343	0.7530	0.7976	0.8160	1.0000
	Akışkan Filminden Dif. Kont. Büyük prç.	0.9500	0.9250	0.9414	0.9010	0.9003	0.9240	0.9334	1.0000
	Kimyasal Reaksiyon Kont.	0.9500	0.9250	0.9414	0.9010	0.9003	0.9240	0.9334	1.0000

		Tane Boyutu (meş)				
Hız Kontrol Basamağı		-5+8	-8+18	-18+30	-30+40	-40+50
Küçülen küre	Akışkan Filminden Dif. Kont. Küçük prç.	0.8377	0.6955	0.7478	0.8325	1.0000
	Akışkan Filminden Dif. Kont. Büyük prç.	0.9500	0.8724	0.8926	0.9315	1.0000
	Kimyasal Reaksiyon Kont.	0.9500	0.8724	0.8926	0.9315	1.0000

		Karıştırma hızı (Rpm)							
Hız Kontrol Basamağı		50	100	200	300	400	600	800	900
Küçülen küre	Akışkan Filminden Dif. Kont. Küçük prç.	0.9639	0.9091	0.8377	0.8094	0.7628	0.7005	0.7430	0.6894
	Akışkan Filminden Dif. Kont. Büyük prç.	0.9756	0.9599	0.9500	0.9377	0.9009	0.8785	0.9044	0.8679
	Kimyasal Reaksiyon Kont.	0.9756	0.9599	0.9500	0.9377	0.9009	0.8785	0.9044	0.8679

		Kati/Sıvı Oranı (g/mL)						
Hız Kontrol Basamağı		1/100	2/100	4/100	6/100	8/100	10/100	12/100
Küçülen küre	Akışkan Filminden Dif. Kont. Küçük prç.	0.6874	0.7825	0.8377	0.8638	0.8863	0.8853	0.8781
	Akışkan Filminden Dif. Kont. Büyük prç.	0.8854	0.9400	0.9500	0.9639	0.9732	0.9724	0.9588
	Kimyasal Reaksiyon Kont.	0.8854	0.9400	0.9500	0.9639	0.9732	0.9724	0.9588

Birinci dereceden yalancı homojen kimyasal kontrollü								
Eşitlik	Asit Konsantrasyonu (M)							
-ln(1-X)	0.25	0.5	1	2	3	5	7	
	0.9911	0.9903	0.9974	0.9984	0.9973	0.9911	0.9953	
	Sıcaklık (°C)							
	60	65	70	75	80	85	90	95
	0.9974	0.9924	0.9978	0.9962	0.9978	0.9916	0.9928	1.0000
	Tane Boyutu (meş)							
	-5+8	-8+18	-18+30	-30+40	-40+50			
	0.9974	0.9989	0.9923	0.9998	1.0000			
	Karıştırma hızı (Rpm)							
	50	100	200	300	400	600	800	900
	0.9925	0.9909	0.9974	0.9900	0.9952	0.9930	0.9914	0.9918
	Kati/Sıvı Oranı (g/mL)							
	1/100	2/100	4/100	6/100	8/100	10/100	12/100	
	0.9900	0.9917	0.9974	0.9980	0.9965	0.9955	0.9924	

EK2 F Tablosu

EK 4

F Tablosu

		Pay SD											
Payda SD	α	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1	0.25	5.83	7.50	8.20	8.58	8.82	8.98	9.10	9.19	9.26	9.30	9.36	9.41
	0.10	39.90	49.50	53.60	55.80	57.20	58.20	58.90	59.40	59.90	60.00	60.50	60.70
	0.05	161.0	200.0	216.0	225.0	230.0	234.0	237.0	239.0	241.0	242.0	243.0	244.0
2	0.25	2.57	3.00	3.15	3.23	3.28	3.31	3.34	3.35	3.37	3.40	3.39	3.39
	0.10	8.53	9.00	9.16	9.24	9.29	9.33	9.35	9.37	9.38	9.40	9.40	9.41
	0.05	18.50	19.00	19.20	19.20	19.30	19.30	19.40	19.40	19.40	19.00	19.40	19.40
	0.01	98.50	99.00	99.20	99.20	99.30	99.30	99.40	99.40	99.40	99.00	99.40	99.40
3	0.25	2.02	2.28	2.36	2.39	2.41	2.42	2.43	2.44	2.44	2.40	2.45	2.45
	0.10	5.54	5.46	5.39	5.34	5.31	5.28	5.27	5.25	5.24	5.20	5.22	5.22
	0.05	10.10	9.55	9.28	9.12	9.01	8.94	8.89	8.85	8.81	8.80	8.76	8.74
	0.01	34.10	30.80	29.50	28.70	28.20	27.90	27.70	27.50	27.30	27.00	27.10	27.10
4	0.25	1.81	2.00	2.05	2.06	2.07	2.08	2.08	2.08	2.08	2.10	2.08	2.08
	0.10	4.54	4.32	4.19	4.11	4.05	4.01	3.98	3.95	3.94	3.90	3.91	3.90
	0.05	7.71	6.94	6.59	6.39	6.26	6.16	6.09	6.04	6.00	6.00	5.94	5.91
	0.01	21.20	18.00	16.70	16.00	15.50	15.20	15.00	14.80	14.70	15.00	14.40	14.40
5	0.25	1.69	1.85	1.88	1.89	1.89	1.89	1.89	1.89	1.89	1.90	1.89	1.89
	0.10	4.06	3.78	3.62	3.52	3.45	3.40	3.37	3.34	3.32	3.30	3.28	3.27
	0.05	6.61	5.79	5.41	5.19	5.05	4.95	4.88	4.82	4.77	4.70	4.71	4.68
	0.01	16.30	13.30	12.10	11.40	11.00	10.70	10.50	10.30	10.20	10.00	9.96	9.89
6	0.25	1.62	1.76	1.78	1.79	1.79	1.78	1.78	1.78	1.77	1.80	1.77	1.77
	0.10	3.78	3.46	3.29	3.18	3.11	3.05	3.01	2.98	2.96	2.90	2.92	2.90
	0.05	5.99	5.14	4.76	4.53	4.39	4.28	4.21	4.15	4.10	4.10	4.03	4.00
	0.01	13.70	10.90	9.78	9.15	8.75	8.47	8.26	8.10	7.98	7.90	7.79	7.72
7	0.25	1.57	1.70	1.72	1.72	1.71	1.71	1.70	1.70	1.69	1.70	1.69	1.68
	0.10	3.59	3.26	3.07	2.96	2.88	2.83	2.78	2.75	2.72	2.70	2.68	2.67
	0.05	5.59	4.74	4.35	4.12	3.97	3.87	3.79	3.73	3.68	3.60	3.60	3.57
	0.01	12.20	9.55	8.45	7.85	7.46	7.19	6.99	6.84	6.72	6.60	6.54	6.47
8	0.25	1.54	1.66	1.67	1.66	1.66	1.65	1.64	1.64	1.63	1.60	1.63	1.62
	0.10	3.46	3.11	2.92	2.81	2.73	2.67	2.62	2.59	2.56	2.50	2.52	2.50
	0.05	5.32	4.46	4.07	3.84	3.69	3.58	3.50	3.44	3.39	3.40	3.31	3.28
	0.01	11.30	8.65	7.59	7.01	6.63	6.37	6.18	6.03	5.91	5.80	5.73	5.67
9	0.25	1.51	1.62	1.63	1.63	1.62	1.61	1.60	1.60	1.59	1.60	1.58	1.58
	0.10	3.36	3.01	2.81	2.69	2.61	2.55	2.51	2.47	2.44	2.40	2.40	2.38
	0.05	5.12	4.26	3.86	3.63	3.48	3.37	3.29	3.23	3.18	3.10	3.10	3.07
	0.01	10.60	8.02	6.99	6.42	6.06	5.80	5.61	5.47	5.35	5.30	5.18	5.11
10	0.25	1.49	1.60	1.60	1.59	1.59	1.58	1.57	1.56	1.56	1.55	1.55	1.54
	0.10	3.29	2.92	2.73	2.61	2.52	2.46	2.41	2.38	2.35	2.32	2.30	2.28
	0.05	4.96	4.10	3.71	3.48	3.33	3.22	3.14	3.07	3.02	2.98	2.94	2.91
	0.01	10.00	7.56	6.55	5.99	5.64	5.39	5.20	5.06	4.94	4.85	4.77	4.71

F Tablosu (Devam)

Payda SD	α	Pay SD											
		15	20	24	30	40	50	60	100	120	200	500	∞
1	0.25	9.49	9.58	9.63	9.67	9.71	9.74	9.76	9.78	9.80	9.82	9.84	9.85
	0.10	61.20	61.70	62.00	62.30	62.50	62.70	62.80	63.00	63.10	63.20	63.30	63.30
	0.05	246.0	248.0	249.0	250.0	251.0	252.0	252.0	253.0	253.0	254.0	254.0	254.0
2	0.25	3.41	3.43	3.43	3.44	3.45	3.45	3.46	3.47	3.47	3.48	3.48	3.48
	0.10	9.42	9.44	9.45	9.46	9.47	9.47	9.47	9.48	9.49	9.49	9.49	9.49
	0.05	19.40	19.40	19.50	19.50	19.50	19.50	19.50	19.50	19.50	19.50	19.50	19.50
	0.01	99.40	99.40	99.50	99.50	99.50	99.50	99.50	99.50	99.50	99.50	99.50	99.50
3	0.25	2.46	2.46	2.46	2.47	2.47	2.47	2.47	2.47	2.47	2.47	2.47	2.47
	0.10	5.20	5.18	5.18	5.17	5.16	5.15	5.15	5.14	5.14	5.14	5.14	5.13
	0.05	8.70	8.66	8.64	8.62	8.59	8.58	8.57	8.55	8.55	8.54	8.53	8.53
	0.01	26.90	26.70	26.60	26.50	26.40	26.40	26.30	26.20	26.20	26.20	26.10	26.10
4	0.25	2.08	2.08	2.08	2.08	2.08	2.08	2.08	2.08	2.08	2.08	2.08	2.08
	0.10	3.87	3.84	3.83	3.82	3.80	3.80	3.79	3.78	3.78	3.77	3.76	3.76
	0.05	5.86	5.80	5.77	5.75	5.72	5.70	5.69	5.66	5.66	5.65	5.64	5.63
	0.01	14.20	14.00	13.90	13.80	13.70	13.70	13.70	13.60	13.60	13.50	13.50	13.50
5	0.25	1.89	1.88	1.88	1.88	1.88	1.88	1.87	1.87	1.87	1.87	1.87	1.87
	0.10	3.24	3.21	3.19	3.17	3.16	3.15	3.14	3.13	3.12	3.12	3.11	3.10
	0.05	4.62	4.56	4.53	4.50	4.46	4.44	4.43	4.41	4.40	4.39	4.37	4.36
	0.01	9.72	9.55	9.47	9.38	9.29	9.24	9.20	9.13	9.11	9.08	9.04	9.02
6	0.25	1.76	1.76	1.75	1.75	1.75	1.75	1.74	1.74	1.74	1.74	1.74	1.74
	0.10	2.87	2.84	2.82	2.80	2.78	2.77	2.76	2.75	2.74	2.73	2.73	2.72
	0.05	3.94	3.87	3.84	3.81	3.77	3.75	3.74	3.71	3.70	3.69	3.68	3.67
	0.01	7.56	7.40	7.31	7.23	7.14	7.09	7.06	6.99	6.97	6.93	6.90	6.88
7	0.25	1.68	1.67	1.67	1.66	1.66	1.66	1.65	1.65	1.65	1.65	1.65	1.65
	0.10	2.63	2.59	2.58	2.56	2.54	2.52	2.51	2.50	2.49	2.48	2.48	2.47
	0.05	3.51	3.44	3.41	3.38	3.34	3.32	3.30	3.27	3.27	3.25	3.24	3.23
	0.01	6.31	6.16	6.07	5.99	5.91	5.86	5.82	5.75	5.74	5.70	5.67	5.65
8	0.25	1.62	1.61	1.60	1.60	1.59	1.59	1.59	1.58	1.58	1.58	1.58	1.58
	0.10	2.46	2.42	2.40	2.38	2.36	2.35	2.34	2.32	2.32	2.31	2.30	2.29
	0.05	3.22	3.15	3.12	3.08	3.04	2.02	3.01	2.97	2.97	2.95	2.94	2.93
	0.01	5.52	5.36	5.28	5.20	5.12	5.07	5.03	4.96	4.95	4.91	4.88	4.86
9	0.25	1.57	1.56	1.56	1.55	1.55	1.54	1.54	1.53	1.53	1.53	1.53	1.53
	0.10	2.34	2.30	2.28	2.25	2.23	2.22	2.21	2.19	2.18	2.17	2.17	2.16
	0.05	3.01	2.94	2.90	2.86	2.83	2.80	2.79	2.76	2.75	2.73	2.72	2.71
	0.01	4.96	4.81	4.73	4.65	4.57	4.52	4.48	4.42	4.40	4.36	4.33	4.31
10	0.25	1.53	1.52	1.52	1.51	1.51	1.50	1.50	1.49	1.49	1.49	1.48	1.48
	0.10	2.24	2.20	2.18	2.16	2.13	2.12	2.11	2.09	2.08	2.07	2.06	2.06
	0.05	2.85	2.77	2.74	2.70	2.66	2.64	2.62	2.59	2.58	2.56	2.55	2.54
	0.01	4.56	4.41	4.33	4.25	4.17	4.12	4.08	4.01	4.00	3.96	3.93	3.91

F Tablosu (Devam)

Payda SD	α	Pay SD											
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
11	0.25	1.47	1.58	1.58	1.57	1.56	1.55	1.54	1.53	1.53	1.52	1.52	1.51
	0.10	3.23	2.86	2.66	2.54	2.45	2.39	2.34	2.30	2.27	2.25	2.23	2.21
	0.05	4.84	3.98	3.59	3.36	3.20	3.09	3.01	2.95	2.90	2.85	2.82	2.79
	0.01	9.65	7.21	6.22	5.67	5.32	5.07	4.89	4.74	4.63	4.54	4.46	4.40
12	0.25	1.46	1.56	1.56	1.55	1.54	1.53	1.52	1.51	1.51	1.50	1.50	1.49
	0.10	3.18	2.81	2.61	2.48	2.39	2.33	2.28	2.24	2.21	2.19	2.17	2.15
	0.05	4.75	3.89	3.49	3.26	3.11	3.00	2.91	2.85	2.80	2.75	2.72	2.69
	0.01	9.33	6.93	5.95	5.41	5.06	4.82	4.64	4.50	4.39	4.30	4.22	4.16
13	0.25	1.45	1.55	1.55	1.53	1.52	1.51	1.50	1.49	1.49	1.48	1.47	1.47
	0.10	3.14	2.76	2.56	2.43	2.35	2.28	2.23	2.20	2.16	2.14	2.12	2.10
	0.05	4.67	3.81	3.41	3.18	3.03	2.92	2.83	2.77	2.71	2.67	2.63	2.60
	0.01	9.07	6.70	5.74	5.21	4.86	4.62	4.44	4.30	4.19	4.10	4.02	3.96
14	0.25	1.44	1.53	1.53	1.52	1.51	1.50	1.49	1.48	1.47	1.46	1.46	1.45
	0.10	3.10	2.73	2.52	2.39	2.31	2.24	2.19	2.15	2.12	2.10	2.08	2.05
	0.05	4.60	3.74	3.34	3.11	2.96	2.85	2.76	2.70	2.65	2.60	2.57	2.53
	0.01	8.86	6.51	5.56	5.04	4.69	4.46	4.28	4.14	4.03	3.94	3.86	3.80
15	0.25	1.43	1.52	1.52	1.51	1.49	1.48	1.47	1.46	1.46	1.45	1.44	1.44
	0.10	3.07	2.70	2.49	2.36	2.27	2.21	2.16	2.12	2.09	2.06	2.04	2.02
	0.05	4.54	3.68	3.29	3.06	2.90	2.79	2.71	2.64	2.59	2.54	2.51	2.48
	0.01	8.68	6.36	5.42	4.89	4.56	4.32	4.14	4.00	3.89	3.80	3.73	3.67
16	0.25	1.42	1.51	1.51	1.50	1.48	1.47	1.46	1.45	1.44	1.44	1.44	1.43
	0.10	3.05	2.67	2.46	2.33	2.24	2.18	2.13	2.09	2.06	2.03	2.01	1.99
	0.05	4.49	3.63	3.24	3.01	2.85	2.74	2.66	2.59	2.54	2.49	2.46	2.42
	0.01	8.53	6.23	5.29	4.77	4.44	4.20	4.03	3.89	3.78	3.69	3.62	3.55
17	0.25	1.42	1.51	1.50	1.49	1.47	1.46	1.45	1.44	1.43	1.43	1.42	1.41
	0.10	3.03	2.64	2.44	2.31	2.22	2.15	2.10	2.06	2.03	2.00	1.98	1.96
	0.05	4.45	3.59	3.20	2.96	2.81	2.70	2.61	2.55	2.49	2.45	2.41	2.38
	0.01	8.40	6.11	5.18	4.67	4.34	4.10	3.93	3.79	3.68	3.59	3.52	3.46
18	0.25	1.41	1.50	1.49	1.48	1.46	1.45	1.44	1.43	1.42	1.42	1.41	1.40
	0.10	3.01	2.62	2.42	2.29	2.20	2.13	2.08	2.04	2.00	1.98	1.96	1.93
	0.05	4.41	3.55	3.16	2.93	2.77	2.66	2.58	2.51	2.46	2.41	2.37	2.34
	0.01	8.29	6.01	5.09	4.58	4.25	4.01	3.84	3.71	3.60	3.51	3.43	3.37
19	0.25	1.41	1.49	1.49	1.47	1.46	1.44	1.43	1.42	1.41	1.41	1.40	1.40
	0.10	2.99	2.61	2.40	2.27	2.18	2.11	2.06	2.02	1.98	1.96	1.94	1.91
	0.05	4.38	3.52	3.13	2.90	2.74	2.63	2.54	2.48	2.42	2.38	2.34	2.31
	0.01	8.18	5.93	5.01	4.50	4.17	3.94	3.77	3.63	3.52	3.43	3.36	3.30
20	0.25	1.40	1.49	1.48	1.46	1.45	1.44	1.43	1.42	1.41	1.40	1.39	1.39
	0.10	2.97	2.59	2.38	2.25	2.16	2.09	2.04	2.00	1.96	1.94	1.92	1.89
	0.05	4.35	3.49	3.10	2.87	2.71	2.60	2.51	2.45	2.39	2.35	2.31	2.28
	0.01	8.10	5.85	4.94	4.43	4.10	3.87	3.70	3.56	3.46	3.37	3.29	3.23

F Tablosu (Devam)

Payda SD	α	Pay SD											
		15	20	24	30	40	50	60	100	120	200	500	∞
11	0.25	1.50	1.49	1.49	1.48	1.47	1.47	1.47	1.46	1.46	1.46	1.45	1.45
	0.10	2.17	2.12	2.10	2.08	2.05	2.04	2.03	2.00	2.00	1.99	1.98	1.97
	0.05	2.72	2.65	2.61	2.57	2.53	2.51	2.49	2.46	2.45	2.43	2.42	2.40
	0.01	4.25	4.10	4.02	3.94	3.86	3.81	3.78	3.71	3.69	3.66	3.62	3.60
12	0.25	1.48	1.47	1.46	1.45	1.45	1.44	1.44	1.43	1.43	1.43	1.42	1.42
	0.10	2.10	2.06	2.04	2.01	1.99	1.97	1.96	1.94	1.93	1.92	1.91	1.90
	0.05	2.62	2.54	2.51	2.47	2.43	2.40	2.38	2.35	2.34	2.32	2.31	2.30
	0.01	4.01	3.86	3.78	3.70	3.62	3.57	3.54	3.47	3.45	3.41	3.38	3.36
13	0.25	1.46	1.45	1.44	1.43	1.42	1.42	1.42	1.41	1.41	1.40	1.40	1.40
	0.10	2.05	2.01	1.98	1.96	1.93	1.92	1.90	1.88	1.88	1.86	1.85	1.85
	0.05	2.53	2.46	2.42	2.38	2.34	2.31	2.30	2.26	2.25	2.23	2.20	2.21
	0.01	3.82	3.66	3.59	3.51	3.43	3.38	3.34	3.27	3.25	3.22	3.19	3.17
14	0.25	1.44	1.43	1.42	1.41	1.41	1.40	1.40	1.39	1.39	1.39	1.38	1.38
	0.10	2.01	1.96	1.94	1.91	1.89	1.87	1.86	1.83	1.83	1.82	1.80	1.80
	0.05	2.46	2.39	2.35	2.31	2.27	2.24	2.22	2.19	2.18	2.16	2.14	2.13
	0.01	3.66	3.51	3.43	3.35	3.27	3.22	3.18	3.11	3.09	3.06	3.03	3.00
15	0.25	1.43	1.41	1.41	1.40	1.39	1.39	1.38	1.38	1.37	1.37	1.36	1.36
	0.10	1.97	1.92	1.90	1.87	1.85	1.83	1.82	1.79	1.79	1.77	1.76	1.76
	0.05	2.40	2.33	2.29	2.25	2.20	2.18	2.16	2.12	2.11	2.10	2.08	2.07
	0.01	3.52	3.37	3.29	3.21	3.13	3.08	3.05	2.98	2.96	2.92	2.89	2.87
16	0.25	1.41	1.40	1.39	1.38	1.37	1.37	1.36	1.36	1.35	1.35	1.34	1.34
	0.10	1.94	1.89	1.87	1.84	1.81	1.79	1.78	1.76	1.75	1.74	1.73	1.72
	0.05	2.35	2.28	2.24	2.19	2.15	2.12	2.11	2.07	2.06	2.04	2.02	2.01
	0.01	3.41	3.26	3.18	3.10	3.02	2.97	2.93	2.86	2.84	2.81	2.78	2.75
17	0.25	1.40	1.39	1.38	1.37	1.36	1.35	1.35	1.34	1.34	1.34	1.33	1.33
	0.10	1.91	1.86	1.84	1.81	1.78	1.76	1.75	1.73	1.72	1.71	1.69	1.69
	0.05	2.31	2.23	2.19	2.15	2.10	2.08	2.06	2.02	2.01	1.99	1.97	1.96
	0.01	3.31	3.16	3.08	3.00	2.92	2.87	2.83	2.76	2.75	2.71	2.68	2.65
18	0.25	1.39	1.38	1.37	1.36	1.35	1.34	1.34	1.33	1.33	1.32	1.32	1.32
	0.10	1.89	1.84	1.81	1.78	1.75	1.74	1.72	1.70	1.69	1.68	1.67	1.66
	0.05	2.27	2.19	2.15	2.11	2.06	2.04	2.02	1.98	1.97	1.95	1.93	1.92
	0.01	3.23	3.08	3.00	2.92	2.84	2.78	2.75	2.68	2.66	2.62	2.59	2.57
19	0.25	1.38	1.37	1.36	1.35	1.34	1.33	1.33	1.32	1.32	1.31	1.31	1.30
	0.10	1.86	1.81	1.79	1.76	1.73	1.71	1.70	1.67	1.67	1.65	1.64	1.63
	0.05	2.23	2.16	2.11	2.07	2.03	2.00	1.98	1.94	1.93	1.91	1.89	1.88
	0.01	3.15	3.00	2.92	2.84	2.76	2.71	2.67	2.60	2.58	2.55	2.51	2.49
20	0.25	1.37	1.36	1.35	1.34	1.33	1.33	1.32	1.31	1.31	1.30	1.30	1.29
	0.10	1.84	1.79	1.77	1.74	1.71	1.69	1.68	1.65	1.64	1.63	1.62	1.61
	0.05	2.20	2.12	2.08	2.04	1.99	1.97	1.95	1.91	1.90	1.88	1.86	1.84
	0.01	3.09	2.94	2.86	2.78	2.69	2.64	2.61	2.54	2.52	2.48	2.44	2.42

F Tablosu (Devam)

Payda SD	α	Pay SD											
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
22	0.25	1.40	1.48	1.50	1.45	1.44	1.42	1.41	1.40	1.39	1.39	1.38	1.37
	0.10	2.95	2.56	2.40	2.22	2.13	2.06	2.01	1.97	1.93	1.90	1.88	1.86
	0.05	4.30	3.44	3.10	2.82	2.66	2.55	2.46	2.40	2.34	2.30	2.26	2.23
	0.01	7.95	5.72	4.80	4.31	3.99	3.76	3.59	3.45	3.35	3.26	3.18	3.12
24	0.25	1.39	1.47	1.50	1.44	1.43	1.41	1.40	1.39	1.38	1.38	1.37	1.36
	0.10	2.93	2.54	2.30	2.19	2.10	2.04	1.98	1.94	1.91	1.88	1.85	1.83
	0.05	4.26	3.40	3.00	2.78	2.62	2.51	2.42	2.36	2.30	2.25	2.21	2.18
	0.01	7.82	5.61	4.70	4.22	3.90	3.67	3.50	3.36	3.26	3.17	3.09	3.03
26	0.25	1.38	1.46	1.50	1.44	1.42	1.41	1.39	1.38	1.37	1.37	1.36	1.35
	0.10	2.91	2.52	2.30	2.17	2.08	2.01	1.96	1.92	1.88	1.86	1.84	1.81
	0.05	4.23	3.37	3.00	2.74	2.59	2.47	2.39	2.32	2.27	2.22	2.18	2.15
	0.01	7.72	5.53	4.60	4.14	3.82	3.59	3.42	3.29	3.18	3.09	3.02	2.96
28	0.25	1.38	1.46	1.50	1.43	1.41	1.40	11.40	1.38	1.37	1.36	1.35	1.34
	0.10	2.89	2.50	2.30	2.16	2.06	2.00	1.94	1.90	1.87	1.84	1.81	1.79
	0.05	4.20	3.34	3.00	2.71	2.56	2.45	2.36	2.29	2.24	2.19	2.15	2.12
	0.01	7.64	5.45	4.60	4.07	3.75	3.53	3.36	3.23	3.12	3.03	2.96	2.90
30	0.25	1.38	1.45	1.40	1.42	1.41	1.39	1.38	1.37	1.36	1.35	1.35	1.34
	0.10	2.88	2.49	2.30	2.14	2.05	1.98	1.93	1.88	1.85	1.82	1.79	1.77
	0.05	4.17	3.32	2.90	2.69	2.53	2.42	2.33	2.27	2.21	2.16	2.13	2.09
	0.01	7.56	5.39	4.50	4.02	3.70	3.47	3.30	3.17	3.07	2.98	2.91	2.84
40	0.25	1.36	1.44	1.40	1.40	1.39	1.37	1.36	1.35	1.34	1.33	1.32	1.31
	0.10	2.84	2.44	2.20	2.09	2.00	1.93	1.87	1.83	1.79	1.76	1.73	1.71
	0.05	4.08	3.23	2.80	2.61	2.45	2.34	2.25	2.18	2.12	2.08	2.04	2.00
	0.01	7.31	5.18	4.30	3.83	3.51	3.29	3.12	2.99	2.89	2.80	2.73	2.66
60	0.25	1.35	1.42	1.40	1.38	1.37	1.35	1.33	1.32	1.31	1.30	1.29	1.29
	0.10	2.79	2.39	2.20	2.04	1.95	1.87	1.82	1.77	1.74	1.71	1.68	1.66
	0.05	4.00	3.15	2.80	2.53	2.37	2.25	2.17	2.10	2.04	1.99	1.95	1.92
	0.01	7.08	4.98	4.10	3.65	3.34	3.12	2.95	2.82	2.72	2.63	2.56	2.50
120	0.25	1.34	1.40	1.40	1.37	1.35	1.33	1.31	1.30	1.29	1.28	1.27	1.26
	0.10	2.75	2.35	2.10	1.99	1.90	1.82	1.77	1.72	1.68	1.65	1.62	1.60
	0.05	3.92	3.07	2.70	2.45	2.29	2.17	2.09	2.02	1.96	1.91	1.87	1.83
	0.01	6.85	4.79	4.00	3.48	3.17	2.96	2.79	2.66	2.56	2.47	2.40	2.34
200	0.25	1.33	1.39	1.40	1.36	1.34	1.32	1.31	1.29	1.28	1.27	1.26	1.25
	0.10	2.73	2.33	2.10	1.97	1.88	1.80	1.75	1.70	1.66	1.63	1.60	1.57
	0.05	3.89	3.04	2.70	2.42	2.26	2.14	2.06	1.98	1.93	1.88	1.84	1.80
	0.01	6.76	4.71	3.90	3.41	3.11	2.89	2.73	2.60	2.50	2.41	2.34	2.27
∞	0.25	1.32	1.39	1.40	1.35	1.33	1.31	1.29	1.28	1.27	1.25	1.24	1.27
	0.10	2.71	2.30	2.10	1.94	1.85	1.77	1.72	1.67	1.63	1.60	1.57	1.55
	0.05	3.84	3.00	2.60	2.37	2.21	2.10	2.01	1.94	1.88	1.83	1.79	1.75
	0.01	6.63	4.61	3.80	3.32	3.02	2.80	2.64	2.51	2.41	2.32	2.25	2.18

F Tablosu (Devam)

Payda SD	α	Pay SD											
		15	20	24	30	40	50	60	100	120	200	500	∞
22	0.25	1.36	1.34	1.33	1.30	1.31	1.31	1.30	1.30	1.30	1.29	1.29	1.30
	0.10	1.81	1.76	1.73	1.70	1.67	1.65	1.64	1.61	1.60	1.59	1.58	1.60
	0.05	2.15	2.07	2.03	2.00	1.94	1.91	1.89	1.85	1.84	1.82	1.80	1.80
	0.01	2.98	2.83	2.75	2.70	2.58	2.53	2.50	2.42	2.40	2.36	2.33	2.30
24	0.25	1.35	1.33	1.32	1.30	1.30	1.29	1.29	1.28	1.28	1.27	1.27	1.30
	0.10	1.78	1.73	1.70	1.70	1.64	1.62	1.61	1.58	1.57	1.56	1.54	1.50
	0.05	2.11	2.03	1.98	1.90	1.89	1.86	1.84	1.80	1.79	1.77	1.75	1.70
	0.01	2.89	2.74	2.66	2.60	2.49	2.44	2.40	2.33	2.31	2.27	2.24	2.20
26	0.25	1.34	1.32	1.31	1.30	1.29	1.28	1.28	1.26	1.26	1.26	1.25	1.30
	0.10	1.76	1.71	1.68	1.70	1.61	1.59	1.58	1.55	1.54	1.53	1.51	1.50
	0.05	2.07	1.99	1.95	1.90	1.85	1.82	1.80	1.76	1.75	1.73	1.71	1.70
	0.01	2.81	2.66	2.58	2.50	2.42	2.36	2.33	2.25	2.23	2.19	2.16	2.10
28	0.25	1.33	1.31	1.30	1.30	1.28	1.27	1.27	1.26	1.25	1.25	1.24	1.20
	0.10	1.74	1.69	1.66	1.60	1.59	1.57	1.56	1.53	1.52	1.50	1.49	1.50
	0.05	2.04	1.96	1.91	1.90	1.82	1.79	1.77	1.73	1.71	1.69	1.67	1.70
	0.01	2.75	2.60	2.52	2.40	2.35	2.30	2.26	2.19	2.17	2.13	2.09	2.10
30	0.25	1.32	1.30	1.29	1.30	1.27	1.26	1.26	1.25	1.24	1.24	1.23	1.20
	0.10	1.72	1.67	1.64	1.60	1.57	1.55	1.54	1.51	1.50	1.48	1.47	1.50
	0.05	2.01	1.93	1.89	1.80	1.79	1.76	1.74	1.70	1.68	1.66	1.64	1.60
	0.01	2.70	2.55	2.47	2.40	2.30	2.25	2.21	2.13	2.11	2.07	2.03	2.00
40	0.25	1.30	1.28	1.26	1.30	1.24	1.23	1.22	1.21	1.21	1.20	1.19	1.20
	0.10	1.66	1.61	1.57	1.50	1.51	1.48	1.47	1.43	1.42	1.41	1.39	1.40
	0.05	1.92	1.84	1.79	1.70	1.69	1.66	1.64	1.59	1.58	1.55	1.53	1.50
	0.01	2.52	2.37	2.29	2.20	2.11	2.06	2.02	1.94	1.92	1.87	1.83	1.80
60	0.25	1.27	1.25	1.24	1.20	1.21	1.20	1.19	1.17	1.17	1.16	1.15	1.20
	0.10	1.60	1.54	1.51	1.50	1.44	1.41	1.40	1.36	1.35	1.33	1.31	1.30
	0.05	1.84	1.75	1.70	1.70	1.59	1.56	1.53	1.48	1.47	1.44	1.41	1.40
	0.01	2.35	2.20	2.12	2.00	1.94	1.88	1.84	1.75	1.73	1.68	1.63	1.60
120	0.25	1.24	1.22	1.21	1.20	1.18	1.17	1.16	1.14	1.13	1.12	1.11	1.10
	0.10	1.55	1.48	1.45	1.40	1.37	1.34	1.32	1.27	1.26	1.24	1.21	1.20
	0.05	1.75	1.66	1.61	1.60	1.50	1.46	1.43	1.37	1.35	1.32	1.28	1.30
	0.01	2.19	2.03	1.95	1.90	1.76	1.70	1.66	1.56	1.53	1.48	1.42	1.40
200	0.25	1.23	1.21	1.20	1.20	1.16	1.14	1.12	1.11	1.10	1.09	1.08	1.10
	0.10	1.52	1.46	1.42	1.40	1.34	1.31	1.28	1.24	1.22	1.20	1.17	1.10
	0.05	1.72	1.62	1.57	1.50	1.46	1.41	1.39	1.32	1.29	1.26	1.22	1.20
	0.01	2.13	1.97	1.89	1.80	1.69	1.63	1.58	1.48	1.44	1.39	1.33	1.30
∞	0.25	1.22	1.19	1.18	1.20	1.14	1.13	1.12	1.09	1.08	1.07	1.04	1.00
	0.10	1.49	1.42	1.38	1.30	1.30	1.26	1.24	1.18	1.17	1.13	1.08	1.00
	0.05	1.67	1.57	1.52	1.50	1.39	1.35	1.32	1.24	1.22	1.17	1.11	1.00
	0.01	2.04	1.88	1.79	1.70	1.59	1.52	1.47	1.36	1.32	1.25	1.15	1.00

ÖZGEÇMİŞ

Hatay/Reyhanlı'da 1981 yılında dünyaya gelmiştir. İlk, orta ve lise eğitimini Reyhanlı'da tamamladı. 1999 yılında Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Eğitim Fakültesi kimya öğretmenliği bölümünü kazandı. 2004 yılında bu bölümden iyi derece ile mezun oldu. 2004 yılında aynı bölümde yüksek lisans eğitimine başladı. 2007 yılında yüksek lisans eğitimini tamamladı. 2007 yılında Van Sağlık Hizmetleri Meslek Yüksek Okuluna uzman kadrosunda atandı. 2008 yılında Kimya Anabilim Dalı, Fizikokimya bilim dalında doktora eğitimine başladı. 2010 yılından itibaren Eğitim Fakültesi Kimya Bölümünde görev yapmaktadır.