

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

**KOLEMANİTİN FORMİK ASİT ÇÖZELTİLERİNDE ÇÖZÜNME KİNETİĞİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**HAZIRLAYAN** : Adem YILDIZ

**DANIŞMAN** : Prof.Dr. Mehmet TUNÇ

**VAN-2010**

### KABUL ve ONAY SAYFASI

Prof. Dr. Mehmet TUNÇ danışmanlığında Adem YILDIZ tarafından hazırlanan “Kolemanitin Formik Asit Çözeltilerinde Çözünme Kinetiği” isimli bu çalışma 15 / 03 / 2010 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya (Fizikokimya) Anabilim Dalı’nda yüksek lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Mehmet TUNÇ

İmza:

Üye : Yrd. Doç. Dr. Aycan GÜR

İmza:

Üye : Yrd. Doç. Dr. Ahmet SELÇUK

İmza:

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu’nun ..... /..... / 2010 Gün ve ..... sayılı kararı ile onaylanmıştır.

.....

**Enstitü Müdürü**

## ÖZET

### KOLEMANİTİN FORMİK ASİT ÇÖZELTİLERİNDE ÇÖZÜNME KİNETİĞİ

YILDIZ, ADEM

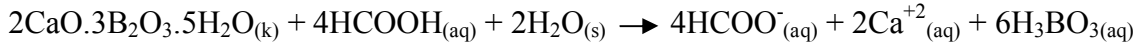
Yüksek Lisans Tezi, Kimya Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Mehmet TUNÇ

Mart 2010, 77 sayfa

Türkiye, dünyanın en zengin bor cevherlerine sahip olan bir ülkedir. Bor bileşikleri ve bor mineralleri günümüzde pek çok alanda kullanılmaktadır. Kolemanit, dünya bor kaynaklarının yaklaşık olarak % 70' ine sahip olan Türkiye'nin en önemli yer altı zenginlik kaynaklarından biridir.  $2\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  formülüne sahip olan kolemanit cevheri, Türkiye'de Kütahya-Emet, Balıkesir-Bigadiç ve Bursa-Kestelek yöresindeki ocaklardan doğal olarak çıkarılmaktadır. Kolemanitin formik asit çözeltisinde çözünme kinetiği bu güne kadar incelenmemiştir.

Bu çalışmada kolemanitin formik asit çözeltisinde çözünme kinetiği incelendi. Çalışmada tane boyutu, katı/sıvı oranın küçülmesi, asit konsantrasyonu ve reaksiyon sıcaklığının artmasıyla çözünme hızının arttığı, karıştırma hızının ise çözünme hızını fazla değiştirmedeği tespit edildi. Formik asit çözeltisinde kolemanitin tamamen çözüldüğü deneysel olarak bulundu. Çözünme reaksiyonu ise aşağıdaki gibi gösterebileceği tespit edildi.



Ayrıca, parametrelerin değerlendirilmesiyle çözünme olayının birinci dereceden yalancı homojen reaksiyon modeline uyduğu ve reaksiyon hızının,

$$-\ln(1-X_B) = k.t$$

şeklindeki bir model ile gösterilebileceği ortaya konmuştur. Burada t reaksiyon süresini,  $X_B$  dönüşüm kesrini ve k da reaksiyon hız sabitini göstermektedir.

**Anahtar Kelimeler:** Kolemanit, Bor, Formik Asit, Çözünme Kinetiği.

## ABSTRACT

### DISSOLUTION KINETICS OF COLEMANITE IN FORMIC ACID SOLUTIONS

YILDIZ, ADEM

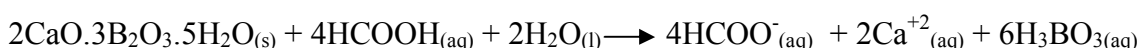
Master Thesis, Chemistry Mainsciense Branch

Supervisor: Prof. Dr. Mehmet TUNÇ

February 2010, 77 pages

Turkey is a country which possesses the richest boron ores of the world. Boron compounds and boron minerals have been used in many fields, by now. Colamanite is one of the most important uderground riches of Turkey, having approximately 70% of the world boron deposits, and it has a large portion deposits. Colamanite ore having a  $2\text{CaO}.3\text{B}_2\text{O}_3.5\text{H}_2\text{O}$  formula is obtained naturally from boron mines located in Kütahya-Emet, Balıkesir-Bigadiç, and Bursa-Kestelek in Turkey. The kinetics of dissolution of Colemanite ore in formic acid solutions have not been investigated so far.

In this study, the kinetics of dissolution of colemanite in formic acid solutions were investigated. In concluons of experiments, it was observed that the dissolution rate is increased the particle size, solid-to-liquid ratio are decreased and as acid concentration, and reaction temperature is increased. It was also observed that stirring rate was not important effect on the dissolution rate. It was determined that colemanite is dissolved completely in formic acid solutions. Dissolution reaction can be written as



In addition, the investigation of parameters showed that the dissolution phenomenon is controlled by homogen reaction model in order one and reaction rate can be given as below,

$$-\ln(1-X_B)=kt$$

where t reaction time,  $X_B$  conversion fraction and k is the rate constant.

**Key Words:** Colemanite, Boron, Formic Acid and Dissolition Kinetics.

## ÖNSÖZ

Bor dünyada ticari ve ekonomik anlamda gün geçtikçe önem kazanan ve kullanım alanı sürekli yaygınlaşan endüstriyel öneme sahip önemli bir elementtir. Bu nedenle bor cevheri rezervleri bakımından zengin olan ülkemizde bu alanda araştırma çalışmalarının yapılması da kaçınılmazdır. Yapmış olduğum araştırmanın bu sahadaki çalışmalara katkıda bulunacağını ümit ediyorum.

"Kolemanitin Formik Asit Çözeltilerinde Çözünme Kinetiği" adlı çalışmayı tez konusu olarak veren ve çalışmalarımda bilgi ve tecrübelerinden faydalandığım değerli hocam Prof. Dr. Mehmet TUNÇ' a teşekkür ederim. Ayrıca laboratuvar imkanlarından faydalandığım Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölüm Başkanlığına ve zaman zaman desteklerini esirgemeyen Kimya Bölümü Öğretim Üyelerine şükranlarımı sunarım.

## İÇİNDEKİLER

	<b>Sayfa</b>
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
ÖNSÖZ	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ	x
SİMGELER VE/VEYA KISALTMALAR DİZİNİ	xi
1.GİRİŞ	1
1.1. Bor	1
1.1.1. Bor mineralleri	2
1.1.1.1. Boraks (Tinkal) ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ )	3
1.1.1.2. Kernit ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )	4
1.1.1.3. Uleksit ( $\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ )	5
1.1.1.4. Kolemanit ( $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )	5
1.1.1.5. Pandemit ( $\text{Ca}_4\text{B}_{10}\text{O}_{19} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ )	6
1.1.1.6. Hidroborasit ( $\text{CaMgB}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )	7
1.1.1.7. Probertit ( $\text{NaCaB}_3\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )	7
1.1.2. Bor mineralinin dünya ve ülkemizdeki tarihçesi	8
1.1.3. Dünya'daki bor rezervleri	10
1.1.4. Türkiye Bor yataklarının dağılımı ve jeolojik durumu	10
1.1.4.1. Balıkesir-Bigadiç	11
1.1.4.2. Balıkesir-Susurluk	12
1.1.4.3. Bursa-Kestelek	12

1.1.4.4.Kütahya-Emet	12
1.1.4.5. Eskişehir-Kırka	12
1.1.5. Önemli bor bileşikleri	13
1.1.5.1. Borikasit ( $H_3BO_3$ )	13
1.1.5.2. Sodyum perborat ( $NaBO_2 \cdot H_2O \cdot 3H_2O$ )	13
1.1.5.3. Boraks dekahidrat ( $Na_2O \cdot 2B_2O_3 \cdot 10H_2O$ )	14
1.1.5.4. Boraks pentahidrat ( $Na_2O \cdot 2B_2O_3 \cdot 5H_2O$ )	14
1.1.5.5. Susuz boraks ( $Na_2O \cdot 2B_2O_3$ )	14
1.1.5.6. Bor trioksit ( $B_2O_3$ )	14
1.1.5.7. Sodyum Bor hidrür ( $NaBH_4$ )	15
1.1.6. Bor ürünlerinin kullanım alanları	17
1.1.6.1. Cam elyafı yapımında bor ürünleri	18
1.1.6.2. Sabun ve deterjan sanayi	18
1.1.6.3. Seramik ve emaye yapımında	19
1.1.6.4. Tarım sektörü	19
1.1.6.5. Yangın önleyici maddeler olarak kullanımı	19
1.1.6.6. Nükleer sanayi	20
1.1.6.7. Diğer kullanım alanları	20
1.1.7. Borun Canlılara ve Çevreye Etkisi	21
1.1.7.1. Borun İnsanlara Etkisi	21
1.1.7.2. Borun Bitkilere Etkisi	23
1.1.7.3. Borun Hayvanlara Etkisi	23
1.1.7.4. Borun Çevreye Etkisi	24
1.2. Reaksiyon Kinetiği	25
1.2.1. Akışkan katı reaksiyonları	25

1.2.1. İlerleyen dönüşüm modeli	26
1.2.3. Reaksiyona girmemiş çekirdek modeli	26
1.2.4. Boyutu değişmeyen küresel tanecikler için reaksiyona girmemiş çekirdek modeli	26
1.2.5. Homojen reaksiyon modeli	27
1.2.6. Büzülen tanecik modeli	27
1.3. Akışkan-Akışkan Reaksiyonları	28
2. LİTERATÜR BİLDİRİŞLER	30
3. MATERYAL ve METOD	33
3.1. Materyallerin Temini	33
3.2. Çözünme İşlemlerinde Kullanılan Parametreler	33
3.3. Çözünme İşlemlerinin Yapıldığı Düzenek	34
3.4. Çözünme İşlemlerinin Yapılışı	34
3.5. Reaksiyon Süresi Sonunda Elde Edilen Çözeltilerin Analizi	35
3.6. B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Tayini	35
4. BULGULAR	37
4.1. Tane Boyutunun Değiştirilmesi	37
4.2. Formik Asit Konsantrasyonunun Değiştirilmesi	39
4.3. Reaksiyon Sıcaklığının Değiştirilmesi	41
4.4. Karıştırma Hızının Değiştirilmesi	43
4.5. Katı/Sıvı Oranının Değiştirilmesi	44
5. SONUÇ ve TARTIŞMA	48
5.1. Çözünme Reaksiyonları	48
5.2. Parametrelerin Değerlendirilmesi	48
5.2.1. Tane boyutunun etkisi	48



5.2.2. Formik asit konsantrasyonunun etkisi	49
5.2.3. Katı/Sıvı oranının etkisi	49
5.2.4. Karıştırma hızının etkisi	50
5.2.5. Reaksiyon sıcaklığının etkisi	50
5.3. Parametrelerin Reaksiyon Hızı Üzerine Etkileri	50
5.3.1. Tane Boyutuna Bağımlılık	51
5.3.2. Asit Konsantrasyonuna Bağımlılık	52
5.3.3. Katı/Sıvı Oranına Bağımlılık	54
5.3.4. Karıştırma Hızına Bağımlılık	55
5.3.5. Reaksiyon Sıcaklığına Bağımlılık	56
5.4. Sonuç	58
KAYNAKLAR	59
ÖZ GEÇMİŞ	65

## ŞEKİLLER DİZİNİ

	<b>Sayfa</b>
Şekil 1.1. Boraks'ın mineral şekli	3
Şekil 1.2. Kernit' in mineral Şekli	4
Şekil 1.3. Uleksit' in mineral Şekli	5
Şekil 1.4. Kolemanit' in mineral Şekli	5
Şekil 1.5. Pandermit' in mineral Şekli	6
Şekil 1.6. Hidroborasit' in mineral Şekli	7
Şekil 1.7. Probertit' in mineral Şekli	7
Şekil 1.8. Dünya bor üretiminin ülkelere göre dağılımı	9
Şekil 1.9. NaBH <sub>4</sub> 'den H <sub>2</sub> elde etme düzeneği	17
Şekil 3.1. Çözünme işlemlerinde kullanılan deney düzeneği	35
Şekil 4.1. Dönüşüm hızı üzerine tane boyutunun etkisi	39
Şekil 4.2. Çeşitli tane boyutlarında elde edilen -ln(1-X)değerinin zamanla değişimi	39
Şekil 4.3. Dönüşüm hızı üzerine formik asit konsantrasyonunun etkisi	41
Şekil 4.4. Çeşitli formik asit konsantrasyonlarında elde edilen -ln(1-X) değerlerinin zamanla değişimi	41
Şekil 4.5. Dönüşüm hızı üzerine sıcaklığın etkisi	43
Şekil 4.6. Çeşitli sıcaklıklarda elde edilen -ln(1-X)değerlerinin zamanla değişimi	43
Şekil 4.7. Dönüşüm hızı üzerine karıştırma hızının etkisi	45
Şekil 4.8. Çeşitli karıştırma hızlarında elde edilen -ln(1-X)değerlerinin zamanla değişimi	45
Şekil 4.9. Dönüşüm hızı üzerine katı/sıvı oranının etkisi	47
Şekil 4.10. Çeşitli katı/sıvı oranlarında elde edilen -ln(1-X) değerlerinin zamanla değişimi	47

Şekil 5.1. $\ln k$ 'nin $\ln R_p$ ile değişimi	52
Şekil 5.2. $\ln k_1$ 'in $\ln[C_A]_0$ 'a karşı değişim grafiği	54
Şekil 5.3. $\ln k_2$ 'in $\ln(K/S)$ 'a karşı değişim grafiği	55
Şekil 5.4. $\ln k_3$ 'ün $\ln(K.H)$ 'a karşı değişim grafiği	56
Şekil 5.5. $\ln k_4$ 'ün $1/T$ 'e karşı değişim grafiği	57

## ÇİZELGELER DİZİNİ

	<b>Sayfa</b>
Çizelge 1.1. Ticari önemi olan bor mineralleri	3
Çizelge 1.2. Dünya bor rezervleri	10
Çizelge 1.3. Türkiye ve dünyada borun kullanım alanlarına göre dağılımı	17
Çizelge 3.1. Kolemanit cevherinin kimyasal analiz	33
Çizelge 3.2. Deneyleerde kullanılan parametreler ve aralıkları	34
Çizelge 4.1. Elek numaraları ve ortalama tanecik çapları	37
Çizelge 4.2. Dönüşüm hızı üzerine tane boyutunun etkisi	38
Çizelge 4.3. Dönüşüm hızı üzerine formik asit konsantrasyonunun etkisi	40
Çizelge 4.4. Dönüşüm hızı üzerine sıcaklığın etkisi	42
Çizelge 4.5. Dönüşüm hızı üzerine karıştırma hızının etkisi	44
Çizelge 4.6. Dönüşüm hızı üzerine katı/sıvı oranının etkisi	46
Çizelge 5.1. Tane boyutları için $k$ , $R_p$ , $\ln k$ değerleri	52
Çizelge 5.2. Değişik Asit Konsantrasyonları için ( $[C_A]_0$ ), $\ln[C_A]_0$ , $k$ ve $\ln k_1$ değerleri	53
Çizelge 5.3. Değişik Katı/Sıvı Oranları İçin $k$ , $k_2$ , $\ln k_2$ ve $\ln(K/S)$ Değerleri	55
Çizelge 5.4. Değişik Karıştırma Hızları İçin $k$ , $k_3$ , $\ln k_3$ ve $\ln(K.H)$ Değerleri	56
Çizelge 5.5. Değişik Reaksiyon Sıcaklıkları İçin $k$ , $k_4$ , $\ln k_4$ , $T$ ve $1/T$ Değerleri	57

## SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

### Simgeler

$^{\circ}\text{C}$	Santigrat derece sıcaklığı
$\mu\text{m}$	Mikrometre
$r$	Regresyon katsayısı
$A$	Arrhenius sabiti
Meş.	Elek çapı
$X_B$	Dönüşüm kesri
$k$	Hız sabiti
$E$	Aktivasyon enerjisi
$R$	Gaz sabiti
mohs	Sertlik skalası

### Kısaltmalar

s	Saniye
g	Gram
ml	Mililitre
mm	milimetre
kbar	kilobar
L	Litre
M	Molar konsantrasyon

## 1. GİRİŞ

### 1.1. Bor

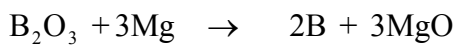
Bor, periyodik tabloda 3A grubunda bulunan B simgesi ile gösterilen, atom numarası 5, atom ağırlığı 10.81, ergime noktası 2300 °C, kaynama noktası 3660 °C olan metalle ametal arası yarı iletken özelliğe sahip bir elementtir.

Yer kabuğunda % 0,001 oranında, deniz suyunda ise 3-5 ppm arasında bulunan bor elementi, doğada kütle numaraları 10 (%19,8) ve 11 (% 80,2) olan iki kararlı izotopun karışımından oluşmaktadır.

Bor tabiatta hiçbir zaman serbest halde bulunmaz. Doğada yaklaşık 230 çeşit bor minerali olduğu bilinmektedir. Ekonomik olarak kullanılabilir bor mineralleri kalsiyum, sodyum ve magnezyum elementleri ile hidrat bileşikleri halinde bulunanlardır. Ülkemizde yaygın olarak bulunan bor mineralleri; kolemanit, tinkal ve uleksit'tir.

Çeşitli metal veya ametal elementlerle yaptığı bileşiklerin gösterdiği değişik özellikler, endüstride pek çok çeşit bor bileşiğinin kullanılmasına imkân sağlamaktadır. Bor, bileşiklerinde metal dışı bileşikler gibi davranır, ancak, farklı olarak saf bor, karbon gibi elektriği iletir. Bor hidratlar, silikon ve karbon bileşiklerine benzer özellikler gösterir. Kristalize bor, görünüm ve optik özellikleri açısından elmasa benzemektedir ve neredeyse elmas kadar serttir. Endüstriyel açıdan önemli bor bileşikleri arasında boraks (tinkal, sodyum kökenli bor bileşikleri), kolemanit (kalsiyum kökenli bor bileşikleri), uleksit (sodyum-kalsiyum kökenli bor bileşikleri); ana gruplanması altında kernit, probertit, szyabelit, datolit, sasolit, boraks dekahidrat, boraks pentahidrat, susuz boraks, borik asit, sodyum perborat, susuz borik asit, hidroborasit sayılabilir. Bor minerallerinin değeri genellikle içindeki B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (bor oksit)' ün bulunma yüzdesi ile ölçülmekte, yüksek oranda B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içeriğine sahip olanlar daha değerli kabul edilmektedir.

Bor tuzları alkali metal tuzlarıdır ve asit kökünün yerini boratlar almıştır. Bir bor asidi olan H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> kökünün Na, Ca, Mg gibi bir veya birkaç baz katyonuyla birleşmesi sonucu bor tuzları oluşur (Kolemanit: Ca<sub>2</sub>B<sub>6</sub>O<sub>11</sub>.5H<sub>2</sub>O veya boraks: Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>.10H<sub>2</sub>O gibi). Kristal veya amorf formdaki bor, laboratuarlarda sentetik olarak elde edilir.



Borun elektrik iletkenliği oda sıcaklığında çok dűşűk olmasına rağmen ısıtıldığıca sűratle artar. Bu, metallere has bir özellik değildir. Diđer metalik özelliklerinin de çok az olmasından dolayı bor bir ametaldir. Erimiř halde iken soğutulduğunda çok sert ve kırılđan bir madde halini alır. Havada ısıtıldığında yeşil bir alevle yanar. Araştırmacılar borun bu özelliğinden, onu tayin etmekte yararlanmışlardır.

Bor minerallerinin tamamına yakını cevher hazırlama ařamasından sonra tűketylmekte, bazı tűvanan cevher tűrleri daha sonraki ařamalar için űretime dođrudan girdi olarak katılabilmektedir. Bor mineralleri piyasaya ham bor ya da đűtűlműř ham bor olarak sunulabilmekte, fakat genel olarak rafine bor bileřiklerine dnűřtűrűldűkten sonra kullanılabilirler.

Ŭlkemizde ham űrűn olarak; tinkal, kolemanit ve uleksit pazarlanırken, rafine űrűn olarak ise; boraks pentahidrat, susuz boraks, borik asit ve sodyum perborat pazarlanmaktadır.

### **1.1.1. Bor mineralleri**

Bor minerallerinin sayısı oldukça fazladır. Sayıları 100' e yakındır. Bazı mineraller genellikle her yatakta gözlenirken bazıları ise çok ender olarak gözlenirler. Ticari ve Tűrkiye yatakları açısından önemli olan bor mineralleri izelge 1.2.' de verilmiştir.

Çizelge 1.1. Ticari önemi olan bor mineralleri

Mineral	Formülü	% B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Bulunduğu Yer
Boraks (Tinkal)	Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> · 10H <sub>2</sub> O	36.6	Kırka, Emet, Bigadiç, A.B.D
Kernit (Razorit)	Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> · 4H <sub>2</sub> O	51.0	Kırka, A.B.D. Arjantin
Uleksit	2NaCaB <sub>6</sub> O <sub>11</sub> · 8H <sub>2</sub> O	43.0	Bigadiç, Kırka, Emet, Arjantin
Propertit	NaCaB <sub>6</sub> O <sub>11</sub> · 5H <sub>2</sub> O	49.6	Kestelek, Emet, A.B.D
Kolemanit	Ca <sub>2</sub> B <sub>6</sub> O <sub>11</sub> · 5H <sub>2</sub> O	50.8	Emet, Bigadiç, Küçükler, A.B.D
Pandermit	Ca <sub>4</sub> B <sub>10</sub> O <sub>19</sub> · 7H <sub>2</sub> O	49.8	Sultan çayır, Bigadiç
Borasit	Mg <sub>3</sub> B <sub>2</sub> O <sub>6</sub> · Cl	62.2	Almanya
Szaybelit	MgBO <sub>2</sub> (OH)	41.4	B.D.T.
Hidroborasit	CaMgB <sub>6</sub> O <sub>11</sub> · 6H <sub>2</sub> O	50.5	Emet

#### 1.1.1.1. Boraks (Tinkal) (Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> · 10H<sub>2</sub>O)



Şekil 1.1. Boraks'ın mineral şekli (www. mindat.org.)



Kimyasal bileşimi  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  olan boraks (tinkal) monoklinik kristal sistemine sahiptir. Sertliği 2-2.5 mohs, özgül ağırlığı  $1.715 \text{ gr/cm}^3$  dir. Renksiz ve saydam olmasına rağmen, bileşimindeki çeşitli safsızlıklar nedeniyle pembe, yeşilimsi, mavimsi sarımsı, gri renklerde bulunabilir.  $\text{B}_2\text{O}_3$  içeriği % 36.6' dir. Tinkal suyunu kaybederek kolaylıkla Tinkalkonit' e ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) dönüşebilir. Kille ara katkılı Tinkalkonit ve Uleksit ile birlikte bulunur. Ülkemizde Eskişehir-Kırka yataklarından üretilmektedir. Dünyada ise ABD' de bulunmaktadır.

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



Şekil 1.2. Kernit' in Mineral Şekli (www. mindat.org.)

Kimyasal bileşimi ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) olan kernit monoklinik kristal sistemine sahiptir. Sertliği 3 Mohs, özgül ağırlığı  $1.95 \text{ gr/cm}^3$  dir. Renksiz, saydam, iğne biçiminde kristalleri grup halindedir.  $\text{B}_2\text{O}_3$  içeriği % 51.2' dir. Üfleç alevinde kabarr ve kolayca eriyerek beyaz karnıbahar biçiminde bir kitle bırakır. Soğuk suda yavaşça çözünür. Sıcak suda ve asitlerde derhal çözünür. Türkiye'de Kırka boraks yataklarında cevher kütlelerinin alt kısımlarında bulunur.

### 1.1.1.3. Uleksit ( $\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ )



Şekil 1.3. Uleksit' in mineral şekli (www. mindat.org.)

Kimyasal bileşimi ( $\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ) olan uleksit triklinik kristal sistemine sahiptir. Sertliği 2.5 Mohs, özgül ağırlığı  $1.95 \text{ gr} / \text{cm}^3$  dür. Beyaz, renksiz, ipeksi ve camsı bir yapıya sahiptir. Bünyesinde % 42.95  $\text{B}_2\text{O}_3$  bulunmaktadır. Soğuk suda çözünmeyip sıcak suda çözünmektedir. Türkiye'de Emet, Kırka, Bigadiç borat yataklarında yaygın olarak ve Bigadiç yatağında ikinci cevher olarak bulunur. Dünyada ise Arjantin' de bulunmaktadır.

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



Şekil 1.4. Kolemanit' in mineral şekli(www. mindat.org.)

Kimyasal bileşimi ( $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) olan kolemanit, monoklinik kristal sistemine sahiptir. Sertliği 4.5 Mohs, özgül ağırlığı  $2.42 \text{ gr} / \text{cm}^3$  dür. Beyaz, renksiz, camsı ve saydam

kristaller halinde bulunur. Bünyesinde % 50.83 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bulunmaktadır. Üfleç alevinde çatırdar, kıvrılır ve erir. Suda yavaş, HCl' de hızlı çözünür. Türkiye' de Emet, Bigadiç, Kestelek, Kırka, Sultan çayır, borat yataklarında yaygın olarak oluşmuştur. Kırka hariç diğer yatakların esas cevheridir. Dünyada ise ABD' de bulunmaktadır.

#### 1.1.1.5. Pandermit (Ca<sub>4</sub>B<sub>10</sub>O<sub>19</sub>.7H<sub>2</sub>O)



Şekil 1.5. Pandermit' in mineral şekli ([http// rruff. info](http://rruff.info))

Kimyasal bileşimi Ca<sub>4</sub>B<sub>10</sub>O<sub>19</sub>.7H<sub>2</sub>O olan pandermit, triklinik kristal sistemine sahiptir. Sertliği 3– 3.5 Mohs, özgül ağırlığı 2.42 gr/ cm<sup>3</sup>' dür. Düzensiz kütleler halinde toprağımsı bir parlaklığa sahiptir. Bünyesinde % 49.86 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bulunmaktadır. Pandermit minerali saf olarak bulunmamaktadır. Beyaz renkte olup kireçtaşına benzer. Pandermit, Türkiye' de Bigadiç-Sultan çayır ve Kırka-Borat yataklarında bulunmuştur.

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



Şekil 1.6. Hidroborasit' in mineral şekli (www. mindat.org.)

Kimyasal bileşimi  $\text{CaMgB}_6\text{O}_{11}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  olan hidroborasit, monoklinik kristal sistemine sahiptir. Beyaz renkte, bazen içerisindeki safsızlıklara bağlı olarak sarı veya kırmızımsı renklerde bulunabilir, bünyesinde % 50.50  $\text{B}_2\text{O}_3$  bulunmaktadır ve asitlerde kolayca erir. Bunun yanında soğuk suda hemen hemen çözünmez, kaynar suda kısmen çözünür. Türkiye' de Emet, Kırka, Bigadiç borat yataklarında oldukça sık görülür (Anonim, 2002).

#### 1.1.1.7. Probertit ( $\text{NaCa B}_5\text{O}_9\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )



Şekil 1.7. Probertit' in mineral şekli (www. mindat.org.)

Kimyasal bileşimi  $\text{NaCaB}_5\text{O}_9\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  olan probertit Kirli beyaz, açık sarımsı renklerde bulunur. Kristal boyutları 5 mm ile 5 cm arasında değişir. Bünyesinde % 49.63  $\text{B}_2\text{O}_3$

bulunmaktadır. Türkiye' de Kestelek yataklarında üleksitin yanında ikincil mineral olarak gözlenir. Ancak Emet' te uniform tabakalı birincil olarak, Doğanlar-Iğdeköy bölgesinde kalın tabakalı olarak bulunur. Dünyada ise ABD' de bulunmaktadır.

### **1.1.2. Bor mineralinin dünya ve ülkemizdeki tarihçesi**

Babiller, 4000 yıl önce Uzak Doğu'dan boraks ithal etmiş ve bunu altın işletmeciliğinde de kullanmışlardır. Mısırlıların da tarihte bor mineralini, mumyalamada ve tıp uygulamalarında kullandıkları bilinmektedir. İlk boraks kaynağı Tibet Göllerinden elde edilmiştir. Eski Yunanlılar ve Romalılar boratları temizlik maddesi olarak kullanmıştır. İlaç olarak ilk kez Arap doktorlar tarafından M.S. 875 yılında kullanılmıştır. Borik Asit 1700' lü yılların başında borakstan yapılmış, 1800' lü yılların başında ise elementel bor elde edilmiştir.

Elementel bor, 1808 yılında Fransız Kimyacı Gay-Lussac ile Baron Louis Thenard ve bağımsız olarak İngiliz kimyacı Sir Humphry Davy tarafından bulunmuştur.

Modern bor endüstrisi ise 13. yy' da Marco Polo tarafından Tibet' ten Avrupa' ya getirilmesiyle başlamıştır. 1852' de Şili' de endüstriyel anlamda ilk boraks madenciliği başlamıştır. Nevada, California, Caliko Moutain ve Kramer yöresindeki yataklarını bulunarak işletilmeye alınmasıyla ABD, dünya bor gereksinimini karşılayan birinci ülke haline gelmiştir.

Bor Osmanlı döneminde yabancı firmalar tarafından “alçitaşı” olarak işletilmiştir.

14 Haziran 1935 tarihinde kurulan Etibank' da Bor Madenleri ile ilgisini sürdürmektedir.

MTA' nın Kütahya-Emet yöresinde Tersiyer Linyit Arama adı altında yürüttüğü çalışmalarda kolemanit yatağı bulunur. İlk jeolojik tespitlerden sonra alınan ruhsat 15 Mayıs 1958 de Etibank' a devrolunur. Etibank ruhsatı aldıktan sonra 1958 ve 1959 yıllarında aramalarını sürdürürken üretime de geçer.

Eskişehir Kırka' da bor tuzu aramaları maden arama ruhsatı sahibi yerli madenciler adına 1950'li yılların sonlarına doğru MTA uzmanlarınca başlatılmıştır. Bu boraks yataklarının ruhsatı 1968 yılından itibaren Etibank' a geçmiştir.

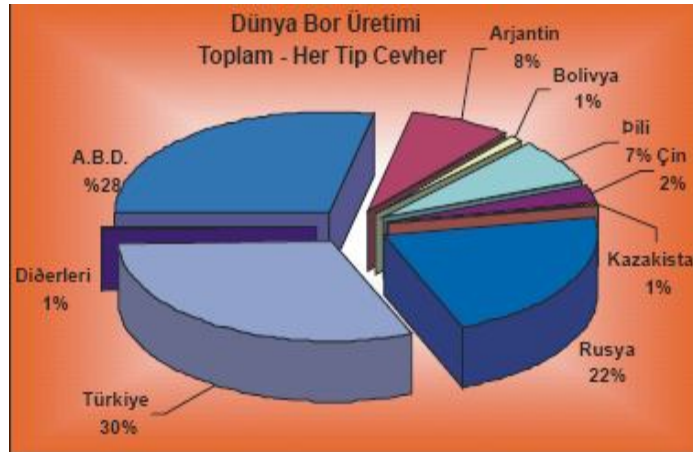
Etibank tarafından bu yatakları işlemek için gerekli çalışmalara 1969 yılında başlanarak 1970 yılında tesisler kurulmaya başlanmıştır.

Balıkesir' in Bigadiç İlçesi yakınlarında da 1950 yılından beri bor tuzu

(kolemanit ve uleksit) üretip ihraç eden Türk Girişimcileri vardı. Bakanlar Kurulu Kararıyla 13.02.1976'da Tülü Açık İşletmesinin bulunduğu sahanın Etibank'a verilmesi ile Etibank bölgede madencilik faaliyetlerine başlamış ve 08.04.1976 tarihinde Emet Müessesesine bağlı "Etibank Bigadiç Madenleri İşletmesi Şantiyesi" kurulmuştur.

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 adımız ile Etibank'a devredilmiştir.

Bugün için bu görev 1983 yılında çıkartılan 2840 sayılı Devletçe işletilecek madenler kapsamında Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü tarafından yürütülmektedir. Etibank'ın Kırka, Emet, Bigadiç ve Kestelek yataklarındaki üretim ile Bandırma Boraks Fabrikası ve Kırka Bor türevleri tesisindeki ürünlerinin 1983 yılında 21 milyar olan net karı yıllar boyunca artarak, 1.2 milyar dolarlık toplam dünya ticareti içinde, 2002 yılında 214 milyon dolara ulaşmıştır. Şekil 1.7.' de Dünya bor üretiminin ülkelere göre dağılımı verilmektedir. (Helvacı, 2004)



Şekil 1.8. Dünya bor üretiminin ülkelere göre dağılımı

### 1.1.3. Dünya bor rezervleri

Dünyanın en büyük bor rezervleri Türkiye'de bulunmaktadır. ABD, Rusya, Çin, Arjantin, Bolivya, Şili, Peru, Kazakistan ve Sırbistan da bor yataklarına sahiptir. Türkiye'nin toplam bor rezervi 851 milyon tondur. Çizelge 1.1 Dünya bor rezervleri verilmektedir.

Çizelge 1.2. Dünya bor rezervleri

Ülke	Görünür ekonomik rezervi	Muhtemel mümkün rezerv	Toplam rezerv	Toplam rezervdeki Pay (%)
Türkiye	227.000	624.000	851.000	72.20
A.B.D.	40.000	40.000	80.000	6.80
Rusya	40.000	60.000	100.000	8.50
Çin	27.000	9.000	36.000	3.10
Arjantin	2.000	7.000	9.000	0.80
Bolivya	4.000	15.000	19.000	1.60
Şili	8.000	33.000	41.000	3.50
Peru	4.000	18.000	22.000	1.90
Kazakistan	14.000	1.000	15.000	1.30
Sırbistan	3.000	0	3.000	0.30
<b>TOPLAM (Bin Ton)</b>	<b>369.000</b>	<b>807.000</b>	<b>1.176.000</b>	<b>100.00</b>

### 1.1.4. Türkiye bor yataklarının dağılımı ve jeolojik konumu:

Türkiye'nin bilinen borat yataklarının tümü Batı Anadolu'da yer almaktadır. Günümüze

dek saptanmış olan borat yatakları, Marmara Denizi'nin güneyinde, doğu-batı doğrultusunda yaklaşık 300 km' lik ve kuzey-güney doğrultusunda ise 150 km' lik bir alan içinde Bigadiç, Sultan çayırı, Kestelek, Emet ve Kırka bölgelerinde bulunmaktadır. Borat yataklarını oluşturan playa göllerindeki tortulların litolojisi, birbirlerinden az çok farklılıklar göstermesine karşın, genellikle çakıl taşı, kumtaşı, tuf, tüfit, kiltası, marn ve kireçtaşlarından oluşur.

Borat yataklarının oluştuğu düzeylerin alt ve üst kesimleri kireçtaşı ve kil taşları ile sınırlanırlar. Borat içeren havzalardaki tortullar, yatay ve düşey fasiyes değişimlerine bağlı olarak açık bir devirsellik gösterirler.

Borat yataklarını oluşturan playa göllerinin çevresinde volkanik faaliyetler çok yaygın olup, genellikle kalkalen karakterli ve asitten bazıge kadar değişen volkanitlerin yanı sıra, tortullarla ardalanmalı olarak bulunan piroklastik kayalar gözlenir. Tüm borat bölgelerinde volkanik kayaların bulunması, borat oluşumu için volkanizmanın gerekli olduğunu ve bor getirmenin ortaç ve asidik volkanik kayalara bağlı olduğunu ortaya koyar. Diğer taraftan borat havzalarındaki tortulların büyük bir bölümünün volkanik kayalardan türemiş gereçler içermesi bu varsayımı destekler yönde değerlendirilebilir.

#### **1.1.4.1 Balıkesir-Bigadiç**

Yataklar, Balıkesir ili Bigadiç ilçesinin kuzeydoğusunda yer almaktadır. Bigadiç borat yatakları Neojen yaşlı playa göl tortullarından yapıli kuzeydoğu-güneybatı uzanımlı bir havza içinde iki farklı bölgede yer alırlar. Bölgedeki volkano-sedimanter istif, alttan üste doğru taban volkanikleri, taban kireçtaşı, alt tuf, alt borat, üst tuf, üst borat ve olivinli bazalt birimlerinden oluşur. Bölgedeki Neojen istifi, Paleozoyik ve Mesozoyik yaşlı temel karmaşığı üzerine uyumsuzlukla oturur.

Alt ve üst borat yatakları, kurak iklim koşullarında, yerel volkanizmayla bağlantılı olan hidrotermal çözeltiler ve sıcak su kaynakları ile beslenen sahalarda gelişmiş, ayırık veya birbirleriyle bağlantılı olabilen playa göllerinde oluşmuşlardır. Yataklar tuf, tüfit, kil, marn ve kireçtaşları ile ara katkıdır.



#### **1.1.4.2 Balıkesir-Susurluk**

Türkiye'nin bilinen en eski borat yataklarıdır. Sultançayırın' daki Neojen istif 250 metreyi bulan tatlı su tortullarını içerir. Bu istifin alt kesimindeki pandemit, kolemanit ve jips oluşukları, linyitli bir seviyenin üstüne gelen kireçtaşı, marn ve volkanik tüflerin içinde bulunurlar, istifin üst kesimini tuf, marn ve kireçtaşı ardalaşması oluşturur.

#### **1.1.4.3. Bursa-Kestelek**

Bursa ili Mustafa Kemal Paşa ilçesinin güney doğusunda yer almaktadır. Neojen tortulları Paleozoyik ve Mesozoyik yaşlı bir temel karmaşığı üzerine uyumsuz olarak oturur. Tabanda çakıl taşı ve kumtaşı ile başlayan çökeller, linyit düzeyleri içeren kil, marn, kireçtaşı, tuf ve aglomera ile devam eder. Daha sonra ortamın tektonik duyarlılık kazandığı dönemde çökelen boratlı zonda, kil, marn, kireçtaşı, tuf ve borat yatakları oluşmuştur. Bu dönemde volkanik faaliyet artmış ve tortullarla birlikte çökelen tuf ve aglomeraların yanı sıra, andezitik ve riolitik bileşimli volkanitler gelişmiştir. Bu dönemden sonra bölgedeki istif, gevşek çimentolu konglomera, kumtaşı ve kireçtaşı ardalaşması ile tamamlanır.

#### **1.1.4.4. Kütahya-Emet**

Kütahya ili sınırları içindedir. Tersiyer istif, paleozoyik yaşlı mermer, mikaşist, kalkışist ve kloritşist gibi metamorfik kayalar üzerine uyumsuzlukla gelir. Bu istif alttan üste doğru: çakıl taşı ve kumtaşı; marn ve tuf mercekli alt kireçtaşı; ortaç ve asit volkanikler; tuf ve aglomeralar;

Kömür ve jips bantları içeren çakıl taşı, kumtaşı, kil taşı, marn ve kireçtaşından oluşan kırmızı birim; boratlı kil taşı, tuf, tüfit ve marn, kil taşı; marn ve çört mercekleri içeren üst kireçtaşı; bazaltlar. Emet bölgesinde bor yataklarını içeren kil taşı, tuf, tüfit ve marnların içinde realgar ve orpiment ile temsil edilen arsenik mineralleri yatakların bazı düzeylerinde önemli yer kapsar ve hatta arsenik sıkça bor minerallerinin kristal yapısına da girmiştir. Arsenik bor jenetik olarak yakından ilişkili olup volkanik kökenden kaynaklanmışlardır.

#### **1.1.4.5. Eskişehir-Kırka**

Ankara'nın 240 km batısında Eskişehir ili sınırları içersindedir. Tersiyer volkano-sedimanter istif, Mesozoyik yaşlı ofiyolit karmaşığı ile Paleozoyik yaşlı metamorfik karmaşığı

üzerine uyumsuz olarak oturan fosilli Eosen kireçtaşları ile başlar. Diğer kesimlerde temeldeki karmaşık üzerine doğrudan doğruya Miyosen ve Pliyosen tortuları gelir. Bu bölgedeki Neojen istifi, Eosen fosilli kireçtaşları üzerine gelen tüfler ve volkanikler ile başlar.

### 1.1.5. Önemli bor bileşikleri

#### 1.1.5.1. Borik asit ( $H_3BO_3$ )

Doğada ılıcalarda bulunur. Beyaz ve parlak olan yaprakçıklar şeklinde kristallenir. Sıcak suda çözünürlüğü daha fazladır ve su buharı ile sürüklenir. Özgül ağırlığı  $1.44 \text{ g/cm}^3$  dür. Borik asit yavaş yavaş ısıtıldığı zaman suyunu kaybederek metaborik aside dönüşür. Meta borik asidin 3 ayrı kristal modifikasyonu vardır.

Ortorombik metaborik asit	( $HBO_2$ - III, ergime noktası: $176 \text{ }^\circ\text{C}$ )
Monoklinik metaborik asit	( $HBO_2$ - II, ergime noktası: $200.9 \text{ }^\circ\text{C}$ )
Kübik metaborik asit	( $HBO_2$ - I, ergime noktası: $236 \text{ }^\circ\text{C}$ )

Borik asidin birinci iyonlaşma sabiti değerinin  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ' de  $5.84 \times 10^{-10}$  olduğu ve bu değer sıcaklıkla doğru orantılı olarak çok az değiştiği bilinmektedir. İkinci ve üçüncü iyonlaşma sabiti değerleri çok küçük olduğundan, pratik amaçlar için sulu çözeltilerde mono bazik asit olarak kabul edilir.

Lityum, baryum, stronsiyum ve özellikle kalsiyum tuzlarının ortamda bulunmasıyla asidin görünür iyonlaşma sabitinin büyük ölçüde arttığı bilinmektedir.

Borik asit'in oda sıcaklığında sudaki çözünürlüğü de önemlidir. Bu nedenle, sanayide borik asiti kristallendirmek için genellikle, çözeltiyi  $40 \text{ }^\circ\text{C}$ ' den  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ' ye soğutmak yeterli görünmektedir (Tolun, 1981).

#### 1.1.5.2. Sodyum perborat ( $NaBO_3 \cdot H_2O \cdot 3H_2O$ )

Boraks çözeltisi, NaOH çözeltisi ile bir reaktörde endirekt su buharı ile ısıtarak karıştırılıp, sodyum metaborat çözeltisi elde edilir. Bu çözelti filtrelerde süzildikten sonra, ters

hava akımı ile soğutulup tanklara depolanır. Buradan sürekli olarak %70' lik  $H_2O_2$  beslenen kristalizatöre gönderilir. Reaksiyon gereği oluşan Sodyum Perborat ( $NaBO_2 \cdot H_2O_2 \cdot 3H_2O$ ) kristalizatörün dibine çöker. Kristaller, bir santrifüjde ana çözeltilen ayrılır. Kazınmış olan nemli kristaller, bir akışkan yatak kurutucuya gönderilerek kurutulur. Ürünün aktif olarak % 10.3 oksijen içerir.

#### **1.1.5.3. Boraks dekahidrat (Na O.2B O .10H O)**

Boraks, genel olarak doğada Tinkal ( $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ ) ve Tinkalkonit ( $Na_2O \cdot 2B_2O_3 \cdot 5H_2O$ ) şeklinde bulunmaktadır. Türkiye' de boraks üretimi Tinkal' den yapılmaktadır. Yaklaşık 10 mm boyutundaki konsantre tinkal su ile birlikte reaktöre beslenir ve yaklaşık  $100^\circ C$ ' de çözünme sağlanır. Tinkal de bulunan kil kolloidal halde olduğundan, uygun bir çöktürücü ile çöktürülerek çözeltilen ayrılır. Bu çökelek şlam olarak adlandırılmaktadır. Boraks çözeltisi ise bir filtrepresten geçirilerek, kristalizatöre verilir.  $40^\circ C$ ' de kristallendirilen boraks, bir santrifüje verilerek % 5 nem ihtiva edecek şekilde alınır. Daha sonra  $60^\circ C$ ' de kurutularak depolanır.

#### **1.1.5.4. Boraks pentahidrat (Na O.2B O .5H O)**

Bazık yapıda rombohedral kristalli tinkalkonit olarak da adlandırılan bir bor bileşiğidir. Sulu çözeltilerde  $60.8^\circ C$ ' nin üzerinde hızla kristalleşme özelliğine sahiptir. Doğada tinkal minerali olarak bulunan boraks dekahidrat  $50^\circ C$ ' de ısıldığında boraks pentahidratı vermektedir. Boraks pentahidrat  $160-170^\circ C$ ' de boraks dihidrata,  $190-299^\circ C$ ' de boraks monohidrata ve  $400-500^\circ C$ ' de ise susuz boraksa dönüşür (Kirk-Othmer, 1990).

#### **1.1.5.5. Susuz boraks (Na O.2B O )**

Ham boraks dekahidratın ve boraks pentahidratın elek üstü ile elek altının kalsinasyonu sonra da eritme fırınında eritilmesidir. Soğutulan bu ürün öğütülerek paketlenir.

#### **1.1.5.6. Bor trioksit (B O )**

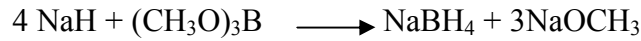
Borik asitin suyunun tamamen giderilmesi ile üretilir. Borun temel oksidi bor oksittir

(B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>' ün E.N: 450 °C, KN: 2250 °C). Kristallenmesi en zor olan maddelerden biridir ve 1937' ye kadar yalnızca camsı hali bilinirdi. Genellikle borik asidin dikkatlice, dehidrasyonu ile hazırlanır.

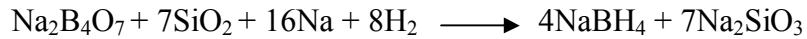
Normal kristal yapısı (d = 2.56 g/ cm<sup>3</sup>) oksijen atomlarının içerisinde katılmış BO<sub>3</sub> gruplarının üç boyutlu ağını içerir, fakat 525 °C' de 35 kbar basınç altında yoğun bir formu vardır ve düzensiz iç bağlantılı tetrahedral BO<sub>4</sub>' ten yapılıdır. B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>' ün (d = 1.83 g/ cm<sup>3</sup>) camsı halinde muhtemelen 6 üyeli (BO)<sub>3</sub> halkasının hakim olduğu sıralı trigonal BO<sub>3</sub> birimlerinin ağını içerir, yapı yüksek sıcaklıklara gittikçe düzensizleşmeye başlar ve 450 °C' nin üzerinde polar –B=O grupları oluşur ( Kocakuşak, 1998) .

#### 1.1.5.7. Sodyum Borhidrür (NaBH<sub>4</sub>)

Ticari olarak üretilip kullanılan bor hidrürlerin en önemlisidir. Yakıt hücrelerinde hidrojen kaynağı olarak denenmiş maddelerden birisidir. Trimetilborat'ın, metal hidrürlerle reaksiyonu sonucu hidrotrimetoksiborat elde edilir, bu ürünün bozundurulması ile de sodyum borhidrür elde edilir.



Diğer bir yöntem ise sodyum metalinin boraks ve kuvars ile reaksiyonundan sodyum borhidrürün elde edilmesidir. Reaksiyon sıcaklığı 450-500 °C' dir.

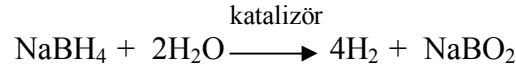


#### Sodyum Borhidrürün Kullanım Alanları:

- ✓ İlk ticari uygulama: farmasotikler, vitaminler, antibiyotikler ve pek çok kimyasalın sentezinde indirgeyici olarak
- ✓ Çok etkin bir ağartıcı ve indirgeyici olması nedeniyle odun hamuru ve kil ağartılmasında
- ✓ En yaygın kullanım alanı kağıt sanayinde kağıt hamurunun ağartılmasıdır.
- ✓ Tekstilde atıkların indirgenmesinde

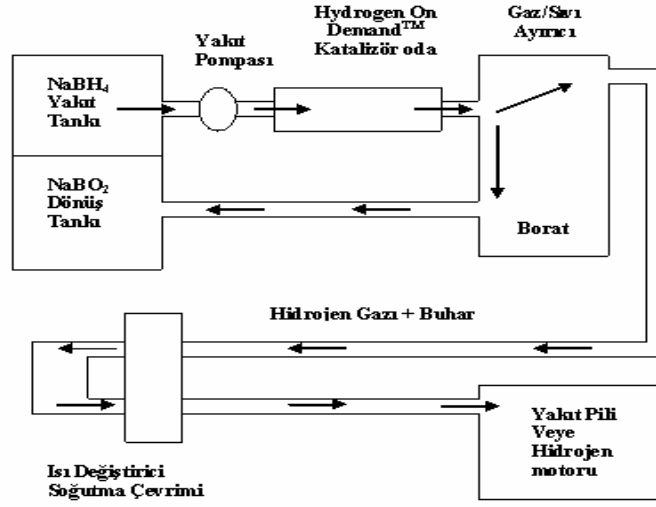
- ✓ Seramik ve porselen sanayinde porselen hamurunun ağartılmasında
- ✓ Deri sanayinde derilerin ağartılmasında
- ✓ Füze yakıtlarında katkı maddesi olarak
- ✓ Yüksek enerjili jet motorlarında ve roketlerde yakıt ve saf hidrojen kaynağı olarak
- ✓ Gözenekli plastik üretiminde köpürtme maddesi olarak
- ✓ Ketonların ve yüksek alkollerin renklerinin giderilmesi
- ✓ Kurşun ve civa gibi ağır metallerin atık sularından uzaklaştırılmasında
- ✓ Fotoğrafçılık atığı çözeltilerinden gümüş ve altının geri kazanımında
- ✓ Metallerin plastikler dahil her türlü yüzeye elektroliz kullanmadan kaplanmasında
- ✓ Kozmetikte saç kıvrırma çözeltilerinde, bazı özel biyokimyasal analizlerde

Ayrıca sodyum borhidür iyi bir hidrojen taşıyıcısı olmasından dolayı yakıt pillerinde de kullanılmaktadır.



**NaBH<sub>4</sub> 'ün diğer hidrojen taşıyıcılarına göre avantajları:**

- ✓ Ağırlıkça % 20 hidrojen depolayabilir
- ✓ Yanıcı/patlayıcı değildir
- ✓ Reaksiyon kolayca kontrol edilebilir
- ✓ Hidrojenin yarısı hidrürden, diğer yarısı sudan gelmektedir
- ✓ Katalizör ve sodyum meta borat tekrar kullanılabilir.



Şekil 1.9. NaBH<sub>4</sub>'den hidrojen elde etme düzeneği.

Oda sıcaklığında NaBH<sub>4</sub>'ün H<sub>2</sub>O ile hidroliz reaksiyonu sonucu çok az miktarda H<sub>2</sub> açığa çıkarken hidrolizin artırılması için katalizör kullanılmalıdır. Bilinen bazı katalizörler; Peltelenmiş platin, Raney nikel, metal buzları, florlanmış Mg esaslı hidrit, nikel boritler sayılabilir.

### 1.1.6. Bor ürünlerinin kullanım alanları

Birçok endüstride ticari olarak kullanılan bor mineralleri ve ürünlerinin kullanım alanları giderek artmaktadır. Aşağıdaki Çizelge 1.3' de borun Türkiye ve dünyada kullanım alanlarına göre dağılımları belirtilmiştir.

Çizelge 1.3. Türkiye ve dünyada borun kullanım alanlarına göre dağılımı

Kullanım alanı	Türkiye'de kullanım alanı	Dünyada kullanım alanı
	(%)	(%)
Cam endüstrisi	45	42
Sabun ve deterjan endüstrisi	15	19
Seramik ve emaye endüstrisi	10	11
Tarım Sektörü	8	4
Diğer alanlar	22	24

### 1.1.6.1. Cam elyafı yapımında bor ürünleri

Bor, ergimiş haldeki cam ara mamulüne katıldığında onun viskozitesini arttırıp, yüzey sertliğini ve dayanıklılığını yükselttiğinden ısıya karşı izolasyonunun gerekli gördüğü cam mamullerine katılmaktadır. Ergimiş cama % 7 bor oksit verecek şekilde bor pentahidrat veya uleksit-probertit katılmaktadır. Maliyetine bağlı olarak sulu veya susuz tipleri kullanılmakta, bazen borik asitten yararlanılmaktadır. Kullanılan bor oksidin % 24' ü A.B.D.' de, % 14' ü B.Avrupa'da yalıtıcı cam elyafına harcanmaktadır. İstenen yalıtkanlık derecesine göre çeşitli spesifikasyonlar tanımlanır. Binalarda asbestin yerine ısı ve ses yalıtımında kullanılmaktadır.

Cam Elyafı, kullanıldığı malzemelerde sertlik ve dayanıklılık kazandırmakta, ayrıca malzemenin ise hafif olmasını sağlamaktadır. Bu nedenle plastiklerde, lastiklerde, sınaî elyaflarda, otomotiv, uçak ve diğer sanayi sektörlerinde çelik ve diğer metallerin yerine, spor malzemelerinde kullanılmaktadır. İngiltere' de oto başına 70-75 kg cam yünü tüketilmektedir. Bu gibi ürünlerde rafine kolemanit tercih edilmektedir.

Fiberoptik sanayisinde, lifler % 6 borik asit ihtiva etmektedir. Philips' in Hollanda'daki fabrikasında bu lifler üretilmektedir. Optik cam elyafı ışık fotonlarının etkin biçimde transferlerini sağladığından günümüzde telekomünikasyonda tercih edilmekte olup kablo yerine kullanılmaktadır. Örneğin, Ankara-Çankaya ilçesinde Türk Telekom tarafından kullanılmıştır.

### 1.1.6.2. Sabun ve deterjan sanayi

Sabun ve deterjanlara su yumuşatıcı ve mikrop öldürücü etkisi nedeniyle % 10 boraks dekahidrat ve beyazlatıcı etkisini arttırmak için toz deterjanlara % 20-25 oranında sodyum perborat katılmaktadır. En önemli rakip maddeler sodyum hidroksit, sodyum hipoklorit ve hidrojen peroksittir. Bulaşıktan çok çamaşırdaki tercih edilmektedir. Perborat ürününün % 90' ı deterjan imalatında kullanılmaktadır. Ancak bilinçsiz ve aşırı deterjan kullanımı nedeniyle, atık suların içerisindeki bor oranı yükseldiğinden çevre kirlenmesine sebep olmakta ve günümüzde bu konuda yoğun tartışmalar yapılmaktadır. Özellikle balıklarda mankafa hastalığı olarak bilinen bir hastalığın bordan kaynaklandığı bilinmektedir.

### 1.1.6.3. Seramik emaye yapımında

Emayelerin vizkozitesini ve doyunlaşma ısısını azaltan borik oksit %20' ye kadar kullanılmaktadır. Sulu boraks ve bazı hallerde borik asit veya susuz boraks da kullanılır. Mutfak aletleri, banyolar, kimya sanayii teçhizatı, su tankları, silahlar, vb alanlarda da emaye kaplama kullanılır.

Seramiği çizilmeye karşı dayanıklı kılan bor % 3-24 oranında kolemanit halinde sırlara katılmaktadır. Avrupa'nın en önde gelen seramik üreticisi olan Türkiye seramiklerinde, İngiltere, İtalya ve İspanya'da kaolinden mamul eşyaları sırla kaplanır ve tuğlalara da bu sırdan sürülmektedir.

### 1.1.6.4. Tarım sektörü

Topraklarında bor oranı düşük olan ülkelerde gübrelere katkı maddesi olarak toprağa % 1-3 oranında bor verecek şekilde kullanılmaktadır. Bor oran yüksek olan topraklarda ise verim düşürücü etkisi olmaktadır. Keresteyi böceklerden korumak için borik asit veya boraks pentahidrat banyosu kullanılmaktadır. Dizel ve uçak yakıtlarında gelişen fungilerin önlenmesi için borik asit esteri kullanılmaktadır. Karınca ve hamam böceği için de etkili bir öldürücüdür.

Bor tarımda gübre, herbisit, pestisit ve algisit dallarında kullanılmaktadır. Herbisitler bitkiye kritik bir miktardan fazla verildiği zaman toksik etki gösterir. Ayrıca sulu bakır metaborat, kereste ve diğer selülozik maddelerde fungisit olarak işlev görmektedir. Bitkinin beslenmesi için az miktarda bora ihtiyaç vardır. Bitkilerde şekerin hücre zarından geçişini kolaylaştırdığı için büyümede etkilidir.

### 1.1.6.5. Yangın önleyici maddeler olarak kullanımı

Boratlar ve borik asitler selülozik maddelere ve yanmaya karşı, ergime ısısının 2300 °C olması nedeniyle oldukça dayanıklıdır. Bu özelliğinden dolayı yanmayı önleyici madde olarak kullanılır veya bu özellikteki maddelerin içerisine değişik oranlarda katılır.

Özellikle, çinko borat, boraks, amonyum florborat ürünleri olan yangın önleyiciler antimuan trioksit ile birlikte kullanılmakta olup dumanın emilme hızını uzattığı, kor halindeki ateşi çabuk bastırdığı için daha üstün bir mamuldür.



#### 1.1.6.6. Nükleer sanayi

Borun nötron emme gücü çok yüksektir. Bor izotopları nükleer reaksiyon sırasında denetim kurulmasına olanak verdiği gibi, dimetil eter, elementer bor, zenginleştirilmiş bor oksit veya asit veya ferrobora haline dönüştürüldüğünde nükleer reaktörün kontrol çubuklarının yapımında da kullanılır. Bu çubuklar % 2 bor içeren çelik/alüminyum alaşımlardır.  $^{10}\text{B}$  nükleer reaktörlerde koruyucu kabuk olarak işe yaramaktadır.

Bor karpitler Phenix reaktörlerinde koruyucu kabuk olarak da kullanılmaktadır. Bor 304 adı verilen yeni bir paslanmaz çelik atık nükleer yakıtı taşıırken, içine konulduğu kapların yapımında kullanılır. Nükleer sanayiinde borun en yakın rakibi gadolinyum ve samaryumdur.

Kaliforniya Üniversitesi'ndeki  $^{11}\text{B}$  araştırmalarında,  $^{11}\text{B}$ ' in proton fizyonlanması sırasında radyoaktif olmayan enerji açığa çıkmıştır. Böylece temiz nükleer enerji elde edilmektedir.

#### 1.1.6.7. Diğer kullanım alanları

Katalizör olarak borun kullanımı oldukça yaygındır. Hidrokarbonların havadan oksitlenmesindeki katalizör borik asittir.

Bor triflorür ( $\text{BF}_3$ ), gaz halinde asidik bir katalisttir. Alkol, asit ve ketonların sudan arındırılmasında, halojenasyonda, aromatik hidrokarbonların sülfürden kurtarılmasında, karbon monoksit katıldığı reaksiyonlarda, polyesterin boyanmasında, kullanılır.

Metal boritlerden olan  $\text{TlB}_2$ ,  $\text{ZrB}_2$  gibi jet motoru parçaları, roket motoru parçaları, elektrik kontaktörleri, kesici aletler yapımında kullanılır.

Oksitlenmeye karşı çok dirençli olan Silikonborid ( $\text{SiB}$ ), ısıya karşı aşırı dayanıklı ve kolay işlenebilir olduğundan bor nitritle bor karpidin kullanılmadığı oksijenli ortamlarda refrakter olarak kullanılır.

Seryum heksaboritler ve Lantanyum katot yapımında; Lantanyum borid elektron mikroskopun termiyonik katoduna elverişlidir ve elektron ışınımında istikrarlıdır.

Askeri zırhlı teçhizatıta seramik zırh olarak kullanılır. Bornitrit yüksek ısıda elektrik ve ısı izolasyonunun sağlanması için kullanılır. Heksagonal bor nitrit  $3500\text{ }^\circ\text{C}$  ısıya dayanır, ıslanmaz, dielektrik sabiti Al' un 4 katıdır.

Kesici aletlerde kullanılır. Amborit çok hızlı dönen makine parçalarında tercih edilir.

Borlu elyaf kompozitleri tekniğin en son harikaları olarak kabul edilir. Ti, Al ve Mg'un bor lifleri ile güçlendirilmeleri sonucunda elde edilen kompozit mm<sup>2</sup> de 360 kg'lık basınca dayanır. Karbon lifli kompozitden daha pahalıdır. Ti ve Tungsten tel üzerine bor buharı depozite edilerek elde edilen bu liflerin fiyatı 400-570 USD/kg olup, F-16 savaş uçağında % 2.1 oranında, F-18' de % 10 kadar ve uzay araçlarında kullanılır.

Oto antifrizlerinde kullanılan boraks, demirli metallerin eriyikte korozyona uğramasını önlemektedir.

Lazer hücumunda ısıyı belirli bir noktadan uzaklaştırdığı için askeri amaçla kullanılır.

### **1.1.7. Borun Canlılara ve Çevreye Etkisi**

Bor hakkında, Türkiye'nin sahip olduğu kaynakların zenginliğinden, bor ile çalışan arabalara kadar zihinlerde bir çok bilgi yer almakta. Ancak ülkemize getirdiği stratejik önemin yanı sıra doğada, aldığımız gıdalarda bulunan borun biz insanoğluna ve yaşadığımız çevreye olumlu-olumsuz etkileri de çok önemlidir.

#### **1.1.7.1. Borun İnsanlara Etkisi**

Bor insan vücuduna doğal olarak yiyecek ve içeceklerle, solunum ve deri yoluyla girmektedir. Vücuda giren borun % 90-95 kadar ilk 24 saatte değişikliğe uğramadan idrarla atılırken çok az bir kısmı kemik, tırnak, saç, dişler, kıllar; karaciğer ve dalak gibi organlarda birikir. Yüksek dozlarda bor alınması durumunda kusma, ishal, baş dönmesi, titreme gibi zehirlenme belirtileri gözlenebilir. Deride döküntüler, karaciğer, böbrek ve merkezi sinir sistemi anomalileri de görülebilmektedir

Yapılan araştırmalar, borun zehir etkisinin düşük olduğunu göstermiştir. 15-30 g boraks veya 2-5 g borik asit doğrudan alındığında ani rahatsızlıklar ortaya çıkar. Yetişkinlerde baş ağrısı, kusma, ishal, depresyon; çocuklarda ise daha çok havle koma ve beyin zarı tahribi belirtileri arasındadır.

Yararlı etkileri de tespit edilen bor ; kalsiyum, d vitamini ve bazı vücut mineral

düzenlenmesinde rol oynar. Ca ve Mg' un azalmasını da önleyerek kemik yapısını korur. Tablet şeklinde bor alındığında küçüklerin öğrenme yetenekleri ve okul becerilerinin arttığı, sportif performans ve atletik yapının geliştiği tespit edilmiştir.

Günlük 3.25 mg bor alınmasının motor aktivitelerde, tepki süresinde, kısa ve uzun süreli hafıza ve hatırlama yeteneklerinde gelişmeye neden olduğu belirlenmiştir. Daha düşük dozda alınmasında ise bireylerin daha zayıf psiko-motor ve zihinsel performans sergiledikleri gözlenmiştir. Bu çalışmalar göstermektedir ki beyin fonksiyonları ve zihinsel performans için bor temel bir elementtir.

Nielsen' in 1992 yılında yapmış olduğu araştırmalar bor içeren gıdaların kemik erimesini engellemeye yardımcı olabileceğini ortaya çıkarmıştır.

Ayrıca Nielsen, yüksek kemik erimesi riski taşıyan 48-82 yaşları arasındaki bayanlar üzerinde yapmış olduğu araştırmada borun Ca ve Mg metabolizmasını arttırarak östrojenik katkı sağladığını tespit etmiştir.

Erkeklerde de testosteron seviyesini arttırarak kasdoku miktarında artışa neden olduğu ortaya konmuştur.

Ca, Mg ve riboflavin (vitamin B<sub>2</sub>) içeren vitamin ve minerallerde dengeli şekilde alınırsa borun olumlu etkisi üst seviyeye çıkar.

Günlük olarak çocuklarda 1.5 mg 11-18 yaş arası erkeklerde 2 mg, yetişkin erkeklerde 2 mg, kadınlarda 2 mg, menapoz öncesi kadınlarda 3 mg, hamilelerde 2.5 mg ve emziren annelerde ise 2.5 mg bor sağlık açısından en uygun miktarlardır.

Önemli bir bor kaynağı olan erik kurusunun (*Prunus domestica* ) 100 gramı, vücudun günlük ihtiyacı olan 2-3 mg boru karşılar. Borca zengin bitkisel gıdalar, yapraklı sebzeler, fındık , baklagiller ve turunçgiller dışındaki meyvelerdir.

Elma, vişne, üzüm, fındık, ceviz, fasulye, pancar, biber ve baklagillerde yüksek oranlarda ; tahıllarda, patates ve çilek de ise az miktarda olduğu tesbit edilmiştir.

1980' lere kadar sadece bitkiler için değerli olduğu düşünülen bor, bu tarihten sonraki araştırmalar sonucunda aşağıda belirtilen konularda da hayati öneme sahip olduğu ortaya çıkarılmıştır:

- a. Enzimatik hücre reaksiyonlarında,
- b. Hücre zarının sağlıklı işleminde,
- c. Diğer mineraller ve D vitamini metabolizmasında,

- d. Steroid hormonların düzenlenmesinde,
- c. Arthritis, osteoarthritis ve osteoporosis'in engellenmesinde,
- f. Beyin ve zihinsel fonksiyonların desteklenmesinde.

### 1.1.7.2. Borun Bitkilere Etkisi

Bitki büyüme ve gelişimi için bir mikro-besleyici olan bor, 16 temel bitki mineralinden birisidir. Toprağın üst tabakalarındaki borun kaynağı çürümüş bitki dokularıdır. Bor, fotosentez miktarını, köklerinin büyümesini ve havadan emilen karbondioksit miktarını artırır. Hücre çeperinin sağlam yapıda bulunmasında temel rol oynar. Ancak çok yüksek miktarda bulunması bitki için zehirli etki de yapabilmektedir.

Bor, topraklarda 2-200 ppm arasında değişen oranda bulunur. Bitkilerde bu miktar % 5 inden daha az kısmını kullanabilir. Sulama suyunda normal şartlar altında en fazla 0.5 mg/L oranında bulunmalıdır. Bora karşı hassas bitkilerde 0.5-1.0 mg/L'de zararlı olabilmektedir. Bora dayanıklı bitkiler için ise 4 mg/L' nin üstü zararlıdır.

Bor noksanlığına; asma, elma, zeytin, ve pamuğun duyarlı, bezelye, çeltik, soya çilek ve buğdayın ise dirençli olduklarını belirlenmiştir.

Japonya' nın Koçi bölgesindeki tarımsal alanlarda 30 değişik toprak numunesi üzerinde yapılmış olan çalışma sonucunda, nemli bölgelerdeki tahıl üretimi verimin artması için bor içeren gübreler kullanılması gerektiği tespit edilmiştir.

Pakistan'da da 0,6 milyon hektar pirinç alanının bor eksikliğinden olumsuz olarak etkilendiği bulunmuştur.

Borun bitki metabolizması üzerinde oynadığı önemli rollerin başlıcaları şunlardır:

- a. Karbonhidrat metabolizması ve şekerin yer değiştirmesi,
- b. DNA,RNA ve bitki hormonlarının sentezi,
- c. Doku oluşumu,
- d. Bitki içerisinde kararlı bileşiklerin oluşumu.

Ayrıca fazla bor içeren gübrelerin kullanılması durumunda zehirleyici etkilerin ortaya çıkabileceği de belirtilmektedir.

### 1.1.7.3. Borun Hayvanlara Etkisi

Borun hayvanlara uzun süreli etkileri farelerde incelenmiştir. Buna göre içme suyuna

katılan 0,84 mg/kg miktardaki borun zararı gözlenmiştir. Miktarın artırılması ve sürecin uzatılması durumunda başta üreme organları olmak üzere, çeşitli sistemlerin olumsuz etkilendiği gözlenmiştir. Akciğer iltihabı gelişmiş, gebelik bozulmuş ve yavru zarar görmüştür.

Hayvanlar için öldürücü doz, hayvan türüne, kilogram ve vücut ağırlığına göre 1,2-3,45 g arasında değişmektedir. Farelerde 3-4 g gibi yüksek dozlar kısa süre içinde depresyon ve titremelere neden olup hayvanı ölüme götürebilmektedir. Köpeklerde ise kusma gibi belirtiler de gözlenmiştir.

Bor, bazı larva ve böceklerin imhasında uzun süreden beri kullanılmaktadır. Deniz balıklarının 19-1605 g/L bor ile teması öldürücü doz olarak tespit edilmiştir. Bir süt ineğine 40 gün boyunca, 16-20 g/gün borik asit verilmesi durumunda herhangi bir etki gözlenmemiştir.

Alabalık ve zebra balığında 10 mg/l' de akut toksisite görülmüştür. Borun canlılara etkisi konusundaki araştırmalar yetersiz olmakla birlikte, bir çok canlının boru tolere edebilme kapasitesinin yüksek olduğu görülmektedir.

#### **1.1.7.4. Borun Çevreye Etkisi**

Az miktarda bor, bitki büyümesi için zararsızdır. Sulama suyunda limitlerin aşılması durumunda bitki ölür. Bu fazla miktar toprakta birikerek toprağı çoraklaştırır. Hatta bir daha kullanılmaz hale getirir.

Sulama suyu olarak jeotermal suların kullanımı, yüksek bor içeriği nedeniyle çevreye olumsuz etkide bulunmaktadır. Jeotermal suların altı suları ile karışımları sonucu, tarımsal alanlar etkilenecek bor kirliliği ortaya çıkar. Gediz ovasında yer altı suyundaki bor miktarı son yıllarda hüküm süren kuraklık ve aşırı yer altı suyu kullanımı ile artmıştır.

Düz topografyalı alçak alüvyal alanlarda aşırı sulamayla oluşan yüksek taban suyu buharlaşarak toprakta tuzların birikimine neden olur. Bu süreçte bor da toksik bir element olarak birikir ve toprağı çoraklaştırır.

Borun endüstri alanındaki kullanımlarının çevreye etkisi incelendiğinde uygulanan borlama yöntemlerinin ortaya çıkardığı atık ürünler, zehirlilik, patlayıcılık ve kirlilik gibi dezavantajlar oluşturmaktadır.

2000 yılında yapılmış bir çalışmada, bor ve bor bileşiklerinin, termitlerinin ahşap ürünlere verdiği zararlı etkileri önlediği tespit edilmiştir.

Bor etkisine maruz kalma riski yüksek olan kozmetik, boya, deri, cam, porselen, elektrik, fotoğrafçılık ve çelik endüstrisinde çalışan kişilerde düşük yapma ve kısırlık oranlarının arttığı

gözlenmektedir.

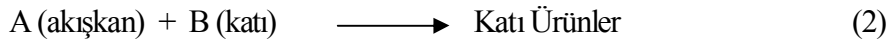
Kocaeli’de denetlenen sanayi kuruluşlarının sıvı atık profili incelendiğinde her bölgenin çok çeşitli sanayi kaynaklı tehlikeler ile iç içe olduğu görülmüştür. Körfez bölgesinde bor tehlikesi diğer bölgelerde tespit edilmeyen tehlikeler arasındadır.

Çevre kirliliğinin önlenmesi adına atık sulardaki borun giderilmesi önem taşır. Borca zengin atık sular iyon değiştiriciler kullanılarak temizlenir. Kimyasal çöktürme, fiziksel adsorpsiyon, çözücü ekstraksiyon, buharlaştırılma-kristalizasyon bor konsantrasyonuna bağlı olarak kullanılan yöntemlerdir.

## 1.2. Reaksiyon Kinetiği

### 1.2.1. Akışkan katı reaksiyonları

Bu tür reaksiyonlarda akışkan bir gaz veya sıvı, bir katı ile temasa geçer, onunla reaksiyona girerek ürünlere dönüşür. Bu şekildeki reaksiyonlar aşağıda gösterildiği gibidir.



Reaksiyon esnasında katı tanecikler, kabuk teşkil eden veya etmeyen bir kül bırakır. Bu tanecikler büyük miktarlarda safsızlıklar oluşturduğu zaman veya 2 ve 3 kabuk teşkil eden katı bir ürün oluşturduklarından, katı tanecikler boyutça değişmeden kalırlar. Kabuk teşkil etmeyen bir kül oluştuğunda ise boyut değişir ve küçülür.

Akışkan katı reaksiyonları çok çeşitlidir ve büyük bir endüstriyel öneme sahiptir. Katı maddenin reaksiyon esnasında boyutça önemli bir değişimin olmadığını birkaç örnekle gösterebiliriz; metal sülfürlerin metal oksitler vermek üzere oksitlenmesi, indirgen atmosferde indirgenme ile oksitlerinden metallerin elde edilmesi, kalsiyum karbürün kalsiyum siyanata nitrojenasyonu, koruyucu bir yüzey oluşturmak üzere metallerin kaplanması şeklinde sıralanabilir.

Katı boyutunun değişme gösterdiği akışkan tanecik reaksiyonlarının en çok bilinenleri, kömür briketleri, tahta gibi düşük kül muhteviyatlı karbonlu maddelerin reaksiyonlarıdır. Bu

reaksiyonlar neticesinde ısı elde edilir. Akışkan katı reaksiyonların hız ifadesini türetmek için iki model bulunmaktadır. Bunların biri ilerleyen dönüşüm modeli, diğeri ise reaksiyona girmemiş çekirdek modelidir.

### 1.2.2. İlerleyen dönüşüm modeli

İlerleyen dönüşüm modelinde reaktantın partiküle girdiği ve daima partikülün her tarafı ile reaksiyon verdiği ayrıca reaksiyonun tanecik içerisinde farklı noktalarda muhtemelen farklı hızlarda meydana geldiği kabul edilir.

### 1.2.3. Reaksiyona girmemiş çekirdek modeli

Bu modele göre reaksiyon, önce çekirdeğin dış yüzeyinde meydana gelir. Daha sonra reaksiyon, katının içine doğru hareket eder ve devam ettiği sürece daima taneciğin merkezi istikametinde henüz reaksiyona girmemiş bir çekirdeğin kaldığı kabul edilir.

Kısmen reaksiyona girmiş olan katı taneciklerin ara kesitini incelerken reaksiyona girmemiş olan katı maddenin bir kül tabakası ile çevrildiği görülmür. Bu modelde tanecik boyutu, değişmeden kalabilmekte ya da zamanla küçülebilmektedir.

### 1.2.4. Boyutu değişmeyen küresel tanecikler için reaksiyona girmemiş çekirdek modeli

Bu modele göre akışkan ile katı tanecik arasındaki reaksiyonun 5 kademede gerçekleştiği kabul edilmektedir.

Akışkan reaktantın, akışkan ana kütesinden kül filminin yüzeyine gelinceye kadar, akışkan filminden difüzyonu.

Kül filmi yüzeyine gelen akışkanın, bu reaksiyon yüzeyinde katı ile reaksiyona girmesi.

Çekirdek yüzeyine gelen akışkanın, bu reaksiyon yüzeyinde katı ile reaksiyona girmesi.

Reaksiyon yüzeyinde meydana gelen gaz ve sıvı ürünlerin, kül filminden geçerek akışkan filmine difüzyonu.

Akışkan filmine gelen bu ürünlerin akışkan kütesine geri dönebilmesi için akışkan filminden akışkan ana kütesine difüzyonu.

Bu kademelerin hepsi sistemlerde bulunmaz. Gaz ürünleri oluşmaz veya reaksiyon tersinmez ise 4. ve 5. basamaklar reaksiyon direncine doğrudan katkıda bulunmazlar. Bu kademelerin her biri reaksiyonun hızı üzerine bir direnç etkisini göstermekte ve bu dirençler bir basamaktan diğerine genellikle farklılıklar göstermektedirler. Böyle hallerde en yüksek direnci gösteren kademe hızı kontrol edici kademe olur. Genel olarak, boyutu sabit kalan tanecikler için reaksiyon hızının sadece bir dirençle kontrol edildiği kabul edilir.

Bu modelde 3 tip kontrol mümkündür.

1. Akışkan filminden difüzyon kontrollü: Eğer akışkan filmi direnci kontrol ederse, bu basamak reaksiyon hızını kontrol eder.
2. Kül filminden difüzyon kontrollü: Eğer kül filmi direnci kontrol ederse, bu basamak reaksiyon hızını kontrol eder.
3. Kimyasal reaksiyon kontrollü: Eğer akışkan doğrudan taneciğin reaksiyon yüzeyiyle temas ederse bu basamak reaksiyon hızını kontrol eder.

### 1.2.5. Homojen reaksiyon modeli

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

### 1.2.6. Büzülen tanecik modeli

Saf karbonun  $O_2$  ile yakılmasından  $C_{(k)} + O_{2(g)} \rightarrow CO_{(g)} + CO_{2(g)}$  reaksiyonları oluşur. Karbon saf olduğu için geride kül bırakmayacak ve gittikçe küçülecektir. Burada bir kül tabakası oluşmadığı için, katı yüzeyinde reaksiyon meydana geldikçe tanecik küçülecektir. Bir katı direnci olmayacaktır. Fakat taneciğin etrafında daima bir akışkan filmi bulunacaktır. Böyle bir sistemde reaksiyonun ilerleyişi üç kademede meydana gelmektedir.

1. Akışkan reaktantın akışkan filminden geçerek katı taneciğin yüzeyine difüzyonu.
2. Akışkan reaktant ile katı arasında bir yüzey reaksiyonunun oluşumu.
3. Oluşan akışkan ürünün, katı yüzeyinden tekrar akışkan filminden geçerek akışkan ana



kütlesine difüzyonu. Bu sistemde her üç kademenin direnci de hızı kontrol edebilir. Dolayısıyla ya akışkan filminden difüzyonla kontrol edilen bir sistem olacaktır, ya da kimyasal reaksiyonla kontrol edilen bir sistem olacaktır.

Eğer reaksiyon hızı kimyasal reaksiyon ile kontrol edilirse, bu durumda boyutu değişmeyen taneciklerde kullanılan hız ifadeleri geçerli olacaktır. Eğer reaksiyon hızı akışkan ürüne difüzyon ile kontrol ediliyorsa, bu takdirde tanecik yüzeyindeki filmin direnci, taneciğin boyutu ve akışkanın özelliklerine bağlı olacaktır.

### 1.3 Akışkan-Akışkan Reaksiyonları

Heterojen akışkan-akışkan reaksiyonları üç nedenden biri için gerçekleştirilir. Reaksiyon ürünü arzu edilen bir madde olduğunda böyle reaksiyonlar çoktur ve uygulamada organik sentezlerin kullanıldığı bütün kimya endüstrileri alanlarında karşılaşılr.

Bir akışkandan istenmeyen bir bileşenin giderilmesini kolaylaştırmak için de gerçekleştirilebilir. Örneğin; çözünen bir gazın absorpsiyonu, suya uygun bir madde ilavesiyle arttırılabilir.

Homojen çok basamaklı bir reaksiyon için tek fazda gerçekleştirilen reaksiyona göre daha iyi bir ürün dağılımı elde edilmesidir.

İki ayrı fazda bulunan maddeler daha reaksiyon meydana gelmeden önce birbirleriyle temasa gelmeleri gerektiğinden, hem kütle transfer hızı hem de kimyasal hız, hız ifadesine girecektir. Reaksiyon veren bileşiklerin çözünürlüğü, onların fazdan faza hareketlerini sınırlar. Bu faktör, özellikle hız eşitliğinin şeklini etkiler. Çünkü reaksiyonun tek fazda meydana gelip gelmeyeceğini bu faktörler belirler.

Akışkan-akışkan sistemlerinde paralel, ters, karışık akış ve beç tipi temas ettirme şekillerinin birçok mümkün şekilleri düşünülebilir. Bununla birlikte bunların ancak bir kısmı teknolojik alanda önemlidir.

A reaktantını ihtiva eden bir gaz ile B reaktantını ihtiva eden bir gaz fazın bulunduğu bir sistemde A' nın sıvı faz içinde çözüldüğü fakat B' nin gaz fazda çözünmediği kabul edilirse A' nın reaksiyondan önce sıvı fazın içine girmesi ve bu fazın içinde hareket ederek reaksiyonun tek bir faz içinde meydana gelmesi gerekir. Bu sistem için tam hız ifadesi, reaktantları bir araya getiren kütle transferi direnci ile kimyasal reaksiyon basamağı direncinin birlikte göz önünde bulundurulması gerekir. Bu iki direncin büyüklüğü birbirine göre, büyük miktarda değişebildiğinden ve

her bir hal kendi başına bir analiz gerektirdiğinden burada ele alınması gereken ilk husus bu kinetik rejimleri belirtmek ve verilen fiziksel durumu hangisine uygunsu onu seçmektir (Anonim, 2001).

## 2. LİTERATÜR BİLDİRİŞLERİ

Kolemanitin sulu  $\text{CH}_3\text{COOH}$  çözeltisinde çözünme kinetiği incelenmiş olup, artan sıcaklık ve azalan tanecik boyutu ile çözünme hızının arttığı ancak karıştırma hızının etkisi olmadığı gözlenmiştir (Özmetin ve ark., 1996).

$\text{CO}_2$  ile doymuş suda uleksit ve kolemanit minerallerinin çözünürlüğü incelenmiş olup, çalışmalarda söz konusu minerallerin optimum çözünme şartları belirlenmiştir (Gülensoy ve Kocakerim 1977; 1978).

$\text{H}_2\text{SO}_4$  çözeltisinde uleksitin çözünürlüğünü inceleyen Tunç ve arkadaşları,  $\text{CaSO}_4$  ve/veya  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ve  $\text{H}_3\text{BO}_3$  ürün tabakası boyunca  $\text{H}_3\text{O}^+$  iyonlarının difüzyonuyla kontrol edildiğini rapor etmişler (Tunç ve ark., 2001).

Boraks ve tinkal'ın dehidrasyon kinetiklerini termogravimetri ve diferansiyel termal analiz yöntemi ile incelemişlerdir. Tinkal veya boraks, yaklaşık olarak 330K' de suyunu kaybetmeye başladığını ve yaklaşık 875 K' de tamamlamakta olduğunu belirtmişlerdir (Ekmekyapar ve ark., 1997).

$\text{CO}_2$  ile doymuş suda inyoit ve indesit bor minerallerinin çözünürlüğü incelenmiş olup, her iki mineral içinde çözünürlüğün kimyasal kontrollü olduğu bulunmuştur (Alkan ve ark. 1991).

$\text{H}_3\text{PO}_4$  çözeltisinde uleksitin çözünürlüğü incelenmiş. Kütlece % 5' lik asit çözeltisinde uleksit tanecikleri üzerinde oluşan katı bir  $\text{H}_3\text{BO}_3$  film tabakasının mineralin çözünme hızını sınırladığını tespit etmişlerdir (Zdanovski ve Biktagirova, 1967).

Sulu  $\text{SO}_2$  ve  $\text{CO}_2$  çözeltilerinde uleksitin çözünürlüğü üzerine yapılan çalışmalarda, çözünme işleminin  $\text{CO}_2$  durumunda difüzyon kontrollü olduğu (Kocakerim ve ark. 1993) halbuki  $\text{SO}_2$  çözeltilerinde ise kimyasal reaksiyon kontrollü olduğu bulunmuştur (Alkan ve Kocakerim, 1987).

Klorla doyurulmuş suda kolemanitin çözünme kinetiği incelenmiştir. Bu çalışmada, mineralin reaksiyona giren fraksiyonu, partikül boyutu ve katı/sıvı oranının azalması ile, reaksiyon sıcaklığının ise artmasıyla arttığı ifade edilmiştir (Ceyhun ve ark., 1999).

Son zamanlarda yapılan iki ayrı çalışmada, kolemanit ve uleksitin kükürt dioksit ile doyurulmuş suda çözünme kinetikleri incelenmiştir. Kolemanitin çözünme hızı üzerine

partikül büyüklüğü, sıcaklık ve karıştırma hızının etkileri tayin edilmiştir. Uleksitte ise kolemanitten farklı olarak gaz akış hızının etkisine bakılmıştır. Her iki mineralde de partikül büyüklüğünün küçülmesi ve sıcaklığın artmasıyla çözünme hızının arttığı fakat karıştırma hızı ve gaz akış hızından etkilenmediği, iki mineralde de çözünme hızının kimyasal kontrollü olduğu bulunmuştur (Alkan ve ark. 1985).

Bor mineralleri ile ilgili pek çok çalışma yapılmıştır. Çalışmalarda özellikle  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ve  $\text{HCl}$  çözeltileri ihtiva eden ortamlarda çözünme kinetiği incelenmiştir. Bu çalışmalarda asit konsantrasyonunun ve sıcaklığın çözünürlük üzerine etkisi incelenmiş, diğer çalışma şartlarından bahsedilmemiştir. Belirtilen şartlarda düşük asit konsantrasyonlarında, çözünürlüğün arttığı ortaya konulmuştur.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  çözeltisi ortamında, kristallerin yüzeyinde  $\text{CaSO}_4$  oluştuğu,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ortamında muhtemelen kalsiyum, magnezyum, sodyum fosfatın oluştuğu, nispeten çözünebilirliği düşük olan bir bozunma ürününün, boratların çözünürlüğünü engellediğini, aynı zamanda çözünme hızlarının ayrıntılı bir şekilde tayin edildiği bulunmuştur (Imamutdinova, 1967a, 1967b).

Başka bir çalışmada  $\text{H}_3\text{BO}_3$  çözeltisinde kolemanitin çözünme kinetiği incelenmiş olup çözünme hızının yüzey kimyasal reaksiyon kontrollü olduğu bulunmuştur (Temur ve ark. 2000).

$\text{HCl}$  çözeltisinde uleksitin çözünürlüğü üzerine yapılan çalışmada çözünmenin difüzyon kontrollü olduğu ve kütlece % 1'lik asit çözeltisi üzerindeki konsantrasyonlarda, uleksit kristalleri üzerinde oluşan katı bir  $\text{H}_3\text{BO}_3$  film tabakasının, mineralin çözünme hızını sınırladığı bulunmuştur (Zdanovskii ve Imamutdinova, 1963).

Bor minerallerinin hidroklorik asit (Zdanovskii ve Imamutdinova, 1963), formik asit (Kononova ve Nozhko, 1981) ve nitrik asit (Imamutdinova ve Bikchurova, 1967) çözeltilerindeki çözünürlükleri incelenmiştir. Bu çalışmalarda minerallerden oluşan ürünlerin yüzeyinde meydana gelen film tabakasının reaksiyon hızını etkilediği ve bu etki seviyesinin her bir asit ortamında farklı olduğu bulunmuştur.

Başka bir çalışmada amonyum klorür çözeltisinde kalsine kolemanitin liçing kinetiği incelenmiştir. Bu çalışmada artan kalsinasyon sıcaklığı, çözelti konsantrasyonu ve reaksiyon sıcaklığıyla çözünme hızının arttığı ve çözünme hızının kimyasal kontrollü olduğu bulunmuştur (Kum ve ark. 1994).

Uleksitin Perklorik asit çözeltisinde çözünürlüğü incelenmiş ve çözünürlüğünün

HNO<sub>3</sub> çözeltilerinden daha hızlı olduğu tespit edilmiştir (Imamutdinova ve Vladykina, 1969).

CO<sub>2</sub> ile doygun amonyak çözeltilisinde uleksitin çözünlüğü incelenmiş ve çözünlme kinetiğinin homojen yalancı birinci mertebe hız modeliyle ifade edilebileceği bulunmuştur (Künkül ve ark., 1997).

Bor minerallerinin okzalik asitte (Kalacheva ve ark.,1980), dikarboksilik asit ve hidrokarboksilik asitte (Nouruzova ve Benkovskii, 1973), formik asit çözeltilerinde (Mardanenko ve Karazhanov, 1973), çözünlme hızları belirlenmiştir.

Bor elementi üzerinde yapılan çalışmalar incelendiğinde kolemanitin formik asit çözeltilisinde çözünlme kinetiğine rastlanılmamıştır. Bu amaçla sunulan çalışmada, kolemanitin formik asit çözeltilisinde çözünlme kinetiği incelenmiştir. Çalışmada partikül boyutu, reaksiyon sıcaklığı, asit konsantrasyonu, katı/sıvı oranı ve karıştırma hızının çözünlme hızı üzerindeki etkileri incelenmiştir. Çalışmanın amacı, kolemanitin formik asit ile olan reaksiyonunu, bu reaksiyonun kinetiğini ve hız kontrol mekanizmasını incelemek ayrıca ana ürün olarak oluşan borik asit ile birlikte yan ürün olarak kalsiyum formatı da elde etmektir.

### 3. MATERYAL ve METOD

#### 3.1. Materyallerin Temini

Deneysel çalışmalarda kullanılan kolemanit minerali, Kütahya-Emet bölgesindeki ocaklardan temin edildi. Mineral görünür safsızlıklardan temizlendikten sonra bir kırıcı ile kırıldı ve tanecikler küresel olacak şekilde öğütüldü ve daha sonra ASTM standart elekleri kullanılarak aşağıdaki tane boyutları elde edildi: -14+18, -18+30, -30+40, -40+60, -60+80 meş. Numunenin kimyasal analizi Çizelge 3.1 'de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Kolemanit cevherinin kimyasal analizi

Bileşen	% Bileşimi
B O	42.29
CaO	24.37
H O	23.64
Diğerleri	9.70

#### 3.2. Çözünme İşlemlerinde Kullanılan Parametreler

Çözünme işlemlerinde kullanılan parametreler ve değerleri çizelge 3.2' de verildiği gibidir. Bu parametreler 3-45 dakika arasında değişen reaksiyon sürelerinde yapılan denemelerle incelenmiştir.

Çizelge 3.2. Deneyleerde kullanılan parametreler ve aralıkları

Parametreler	Değerler
Tanecik boyutu (meş)	: -14+18*, -18+30, - 30+40,-40+60, -60+80
Asit Konsantrasyonu (mol.L <sup>-1</sup> )	: 0.25, 0.5, 1*, 2
Katı/Sıvı Oranı (g/ml)	: 2/100*, 1/100, 0.5/100
Karıştırma hızı (devir/dakika)	: 400*, 600, 800
Reaksiyon sıcaklığı (°C)	: 25*, 30, 40, 50

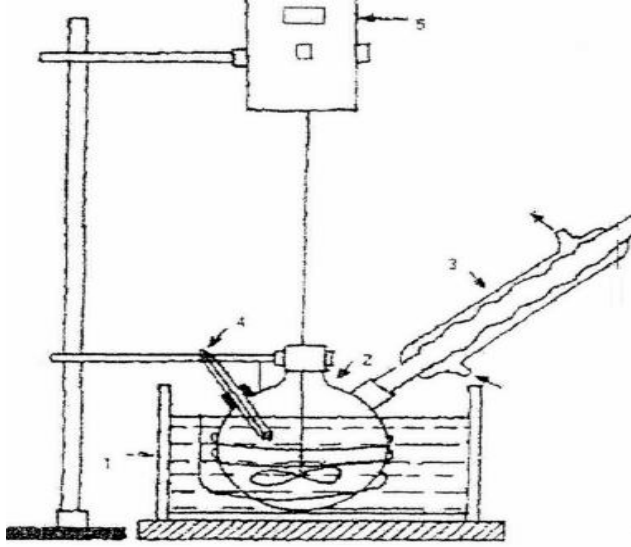
\*: Diğer parametreler kullanıldığı zaman sabit tutulan değerlerdir.

### 3.3. Çözünme İşlemlerinin Yapıldığı Düzenek

Çözünme işlemleri atmosfer basıncında ve 250 ml' lik dibi yuvarlak bir balonda yapılmıştır. Karıştırma işlemlerinde mekanik karıştırıcı kullanılmış ve deneylerin yapıldığı ortamın reaksiyon sıcaklığının sabit tutulması gerektiği için sabit sıcaklık sirkülatörü kullanılmıştır. Kullanılan deney düzeneği şekil 3.1' deki gibidir.

### 3.4. Çözünme İşlemlerinin Yapılışı

Çözünme işlemlerinde her defasında bilinen konsantrasyonlarda reaksiyon kabına 100 ml HCO<sub>2</sub>H çözeltisi konulmuştur. Reaksiyon kabı ve muhtevası reaksiyon sıcaklığına getirildikten sonra belirli oranlarda katı kolemanit, formik asit çözeltisine eklenmiştir; İstenilen süre boyunca kap muhtevası sabit bir hızda karıştırılmıştır. Belirlenen süre sonunda karıştırma işlemi durdurulmuş reaksiyon kabı muhtevasından bir kısım alınarak G4 cam kroze ile vakum altında birkaç saniye içerisinde süzme işlemi



Şekil 3.1. Çözünme işlemlerinde kullanılan deney düzeneği.

1. Sabit sıcaklık sirkülatörü
2. Reaktör
3. Geri soğutucu
4. Termometre
5. Mekanik Karıştırıcı

### 3.5. Reaksiyon Süresi Sonunda Elde Edilen Çözeltilerin Analizi

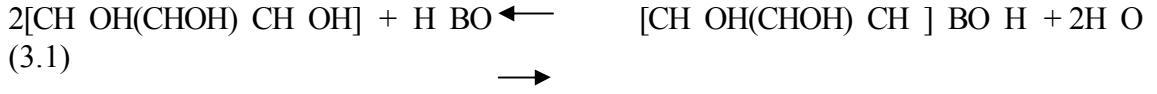
Reaksiyon sonunda elde edilen karışım süzölmüştür. Süzöntü saf su ile belirli bir hacme kadar seyreltilmiştir. Seyreltilen karışımından belli oranda numune alınarak  $B_2O_3$  tayini yapılmıştır. Mineralden çözeltiliye geçen bor miktarı potansiyometrik metot ile tayin edilmiştir.

### 3.6. $B_2O_3$ Tayini

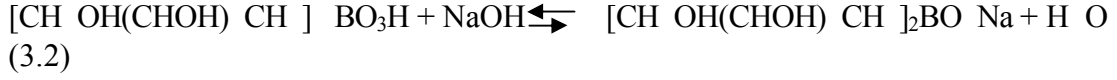
Boratlar asit çözeltilerinde çözündüklerinde, boratın yapısındaki  $B_2O_3$  çözeltili ortamında ortoborik asit adı verilen  $H_3BO_3$  halinde bulunmaktadır. Borik asit, sulu çözeltilerinde zayıf asidik özellik gösterdiğinden, bir baz çözeltilisi ile doğrudan titrasyonu yapılamamaktadır. Bu nedenle titrasyon işleminden önce çözeltili ortamına nötral bir polialkol olan mannitol çözeltiliye ilave edilerek borik asit tek değerlikli kuvvetli bir asit haline getirilir.



Ortama mannitol ilave edildiğinde borik asit ile aşağıdaki reaksiyonu verir.



(3.1) reaksiyonunda görüldüğü gibi borik asit kuvvetli bir asit halini almıştır. Artık borik asit, kuvvetli bir baz olan NaOH ile doğrudan titrasyon yapılabilir. Titrasyon reaksiyonu (3.2)'deki gibidir.



Borik asit tayini için belirli miktarda çözelti alınıp çözeltinin pH' sı pH-metre kullanılarak 7.6' ye ayarlanmış ve mannitol ilave edilmiş, daha sonra pH tekrar 7.6 oluncaya kadar NaOH çözeltisi ile titre edilmiştir. Dönüşüm miktarı, reaksiyon sonunda çözeltiye geçen H BO miktarından B O miktarına geçilerek bulunmuştur. Borik asit, volumetrik olarak potansiyometrik bir yöntemle tayin edilmiştir. Eşdeğer gram sayılarının eşitliğinden mineralin B O 'e göre dönüşüm kesri aşağıdaki formülden hesaplandı (Nemodruk ve Karlova, 1969).

$$X_{\text{B}_2\text{O}_3} = \frac{\text{Çözeltiye geçen B}_2\text{O}_3 \text{ miktar}}{\text{Numunedeki toplam B}_2\text{O}_3 \text{ miktar}}$$

#### 4. BULGULAR

Kolemanit cevherinin formik asit çözeltilisindeki çözünme kinetiği üzerine tane boyutunun, formik asit konsantrasyonunun, katı/sıvı oranının, karıştırma hızı ve reaksiyon sıcaklığının etkileri incelenmiştir. Denemelerde tane boyutu -14+18 meş, reaksiyon sıcaklığı 25 °C, formik asit konsantrasyonu 1 M, katı/sıvı oranı 2/100 g/ml, karıştırma hızı 400 devir/dakika değerleri, parametrelere bağlı olarak sabit tutulmuştur.

Çizelge 4.1. Elek numaraları ve ortalama tanecik çapları

Tane boyutu (meş)	Tane Boyutu ( $\mu\text{m}$ )	Ortalama tanecik çapı ( $\mu\text{m}$ )
-14+18	-1500+1000	1250
-18+30	-1000+600	800
-30+40	-600+425	512.25
-40+60	-425+250	337.50
-60+80	-250+180	215

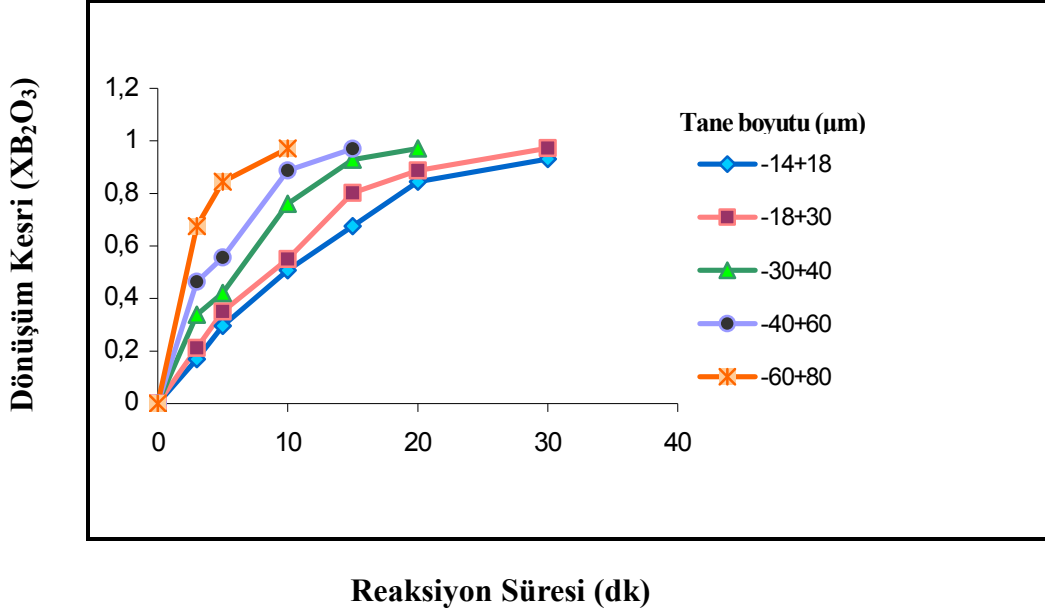
##### 4.1. Tane Boyutunun Değiştirilmesi

Kolemanitin dönüşüm hızı üzerine tanecik boyutunun etkisi; -14+18, -18+30, -30+40, -40+60, -60+80 meş' lik fraksiyonları kullanılarak incelendi. Denemelerde formik asit konsantrasyonu 1 M, reaksiyon sıcaklığı 25 °C, katı/sıvı oranı 2/100 g/ml, karıştırma hızı 400 devir/dak.'da sabit tutulmuştur. Deneylerden elde edilen sonuçlar Çizelge 4.2' de verilmiş olup bu değerler Şekil 4.1' de grafik edilmiştir. Çizelge ve grafikten görüldüğü gibi tane boyutu küçüldükçe dönüşüm hızı artmaktadır.

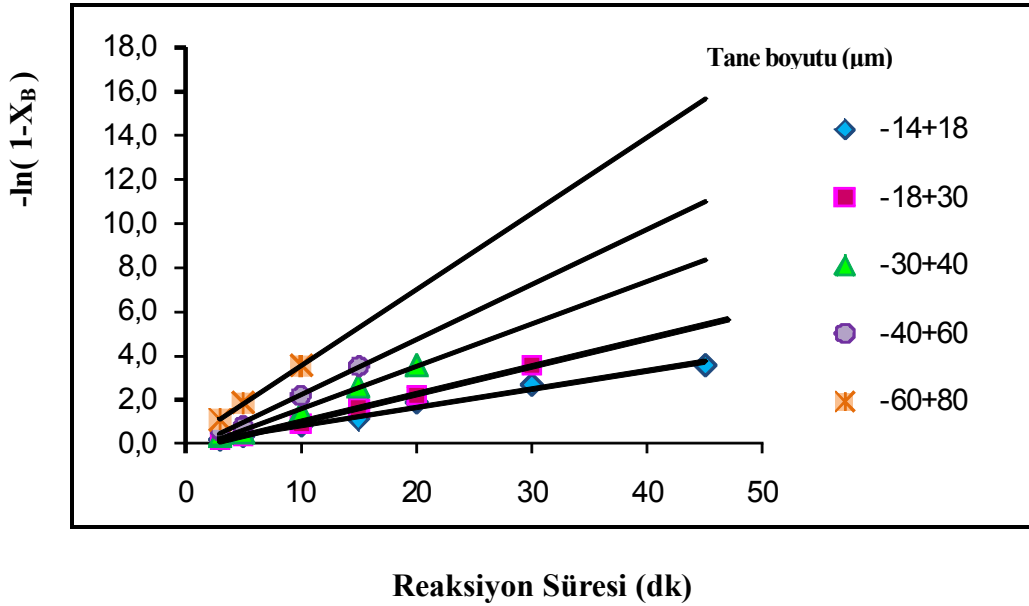
Çizelge 4.2. Dönüşüm hızı üzerine tane boyutunun etkisi.

Formik Asit Konsantrasyonu :	1 (mol.L <sup>-1</sup> )
Katı/Sıvı Oranı :	2/100 g/ml
Reaksiyon Sıcaklığı :	25 °C
Karıştırma Hızı :	400 (devir/dakika)

Tane Boyutu (meş)	Reaksiyon Süresi (dk)	X <sub>B</sub>	-ln(1-X)	r	k
-14+18	3	0,1687	0,1848	<b>0.9957</b>	<b>0.0835</b>
	5	0,2954	0,3501		
	10	0,5670	0,8370		
	15	0,6750	1,1238		
	20	0,8443	1,8598		
	30	0,9310	2,6730		
	45	0,9722	3,5828		
-18+30	3	0,1691	0,1852	<b>0.9986</b>	<b>0.1264</b>
	5	0,2956	0,3504		
	10	0,5904	0,8926		
	15	0,8026	1,6225		
	20	0,8878	2,1874		
	30	0,9718	3,5690		
-30+40	3	0,3378	0,4122	<b>0.9953</b>	<b>0.1931</b>
	5	0,4217	0,5476		
	10	0,7609	1,4307		
	15	0,9287	2,6406		
	20	0,9717	3,5655		
-40+60	3	0,4641	0,6238	<b>0.9947</b>	<b>0.2507</b>
	5	0,5484	0,7950		
	10	0,8872	2,1823		
	15	0,9705	3,5236		
-60+80	3	0,6750	1,1240	<b>0.9953</b>	<b>0.1931</b>
	5	0,8447	1,8625		
	10	0,9716	3,5621		



Şekil 4.1. Dönüşüm hızı üzerine tane boyutunun etkisi



Şekil 4.2. Çeşitli tane boyutlarında elde edilen  $-\ln(1-X)$  değerlerinin zamanla değişimi.

#### 4.2. Formik Asit Konsantrasyonunun Değiştirilmesi

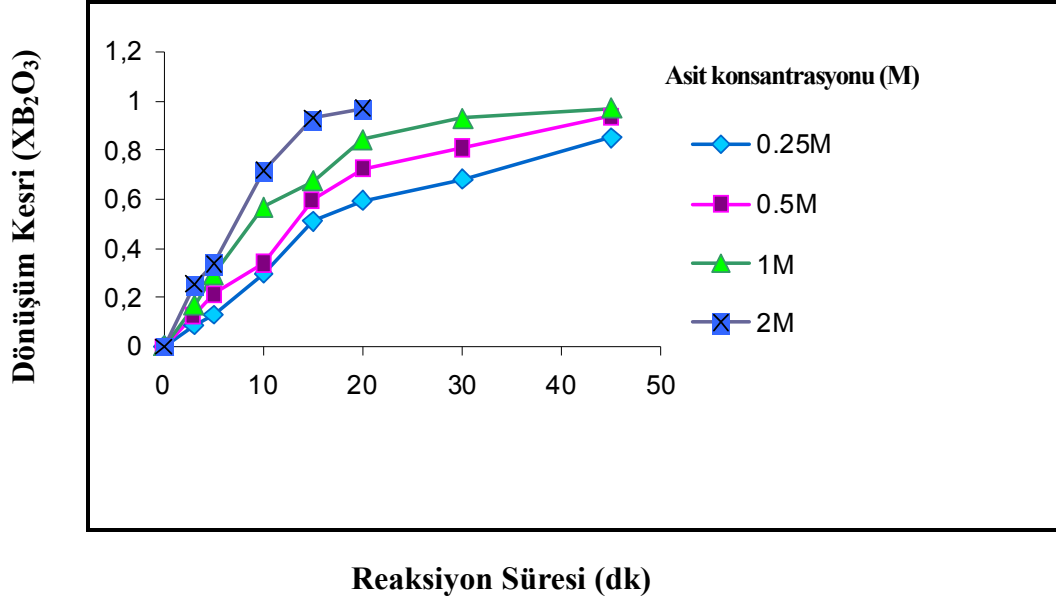
Çözünürlük üzerine formik asit konsantrasyonunun etkisi; 0,25, 0,50, 1,00, 2,00 M'lık konsantrasyon değerlerinde incelenmiştir. Denemelerde kolemanit örneğinin, -14+18 meş'lik fraksiyonu kullanılmış, reaksiyon sıcaklığı 25 °C, katı/sıvı oranı 2/100 g/ml, karıştırma hızı 400

devir/dakika değerlerinde sabit tutulmuştur. Deneylemlerden elde edilen sonuçlar Çizelge 4.3' de verilmiş olup bu değerler Şekil 4.3' de grafik edilmiştir. Çizelge ve grafikten görüldüğü gibi formik asit konsantrasyonu arttıkça dönüşüm hızında arttığı görülmektedir. Bunu nedeni şöyle açıklanabilir: Formik asit konsantrasyonu arttıkça çözelti ortamına salıverilen aktif hidronyum iyonu konsantrasyonu da artmakta ve bu iyonların cevhere daha etkin bir şekilde nüfuz ederek cevherin daha fazla çözünmesine neden olmuştur.

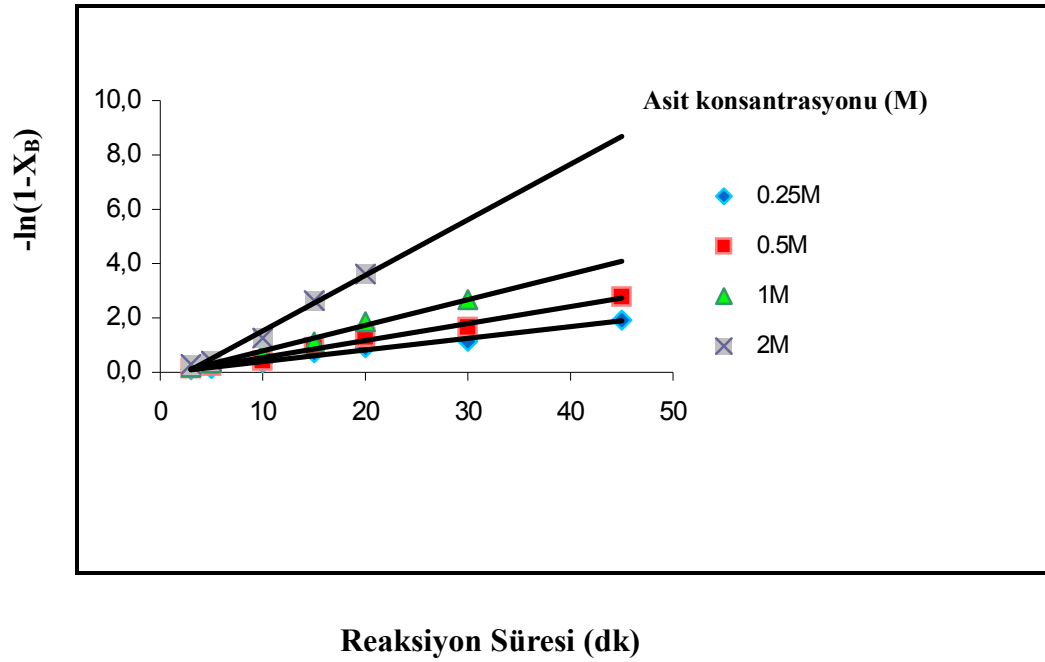
Çizelge 4.3. Dönüşüm hızı üzerine formik asit konsantrasyonunun etkisi.

Reaksiyon Sıcaklığı	:	25 °C
Katı/Sıvı Oranı	:	2/100 (g/ml)
Tane Boyutu	:	-14+18 (meş)
Karıştırma Hızı	:	400 (devir/dakika)

Asit Konsant. (mol.L <sup>-1</sup> )	Reaksiyon Süresi (dk)	X <sub>B</sub>	-ln(1-X)	r	k
0.25	3	0.0853	0.0892	<b>0.9933</b>	<b>0.0429</b>
	5	0.1282	0.1372		
	10	0.2990	0.3553		
	15	0.5114	0.7162		
	20	0.5967	0.9080		
	30	0.6825	1.1473		
	45	0.8526	1.9148		
0.5	3	0.1279	0.1368	<b>0.9949</b>	<b>0.0627</b>
	5	0.2138	0.2406		
	10	0.3418	0.4183		
	15	0.5987	0.9131		
	20	0.7247	1.2900		
	30	0.8105	1.6635		
	45	0.9380	2.7804		
1.0	3	0.1687	0.1848	<b>0.9950</b>	<b>0.0943</b>
	5	0.2960	0.3510		
	10	0.5070	0.7072		
	15	0.6750	1.1238		
	20	0.8443	1.8598		
	30	0.9310	2.6730		
2.0	3	0.2534	0.2923	<b>0.9925</b>	<b>0.2045</b>
	5	0.3384	0.4130		
	10	0.7181	1.2661		
	15	0.9285	2.6387		
	20	0.9732	3.6184		



Şekil 4.3. Dönüşüm hızı üzerine formik asit konsantrasyonunun etkisi



Şekil 4.4. Çeşitli formik asit konsantrasyonlarında elde edilen  $-\ln(1-X)$  değerlerinin zamanla değişimi.

#### 4.3. Reaksiyon Sıcaklığının Değiştirilmesi

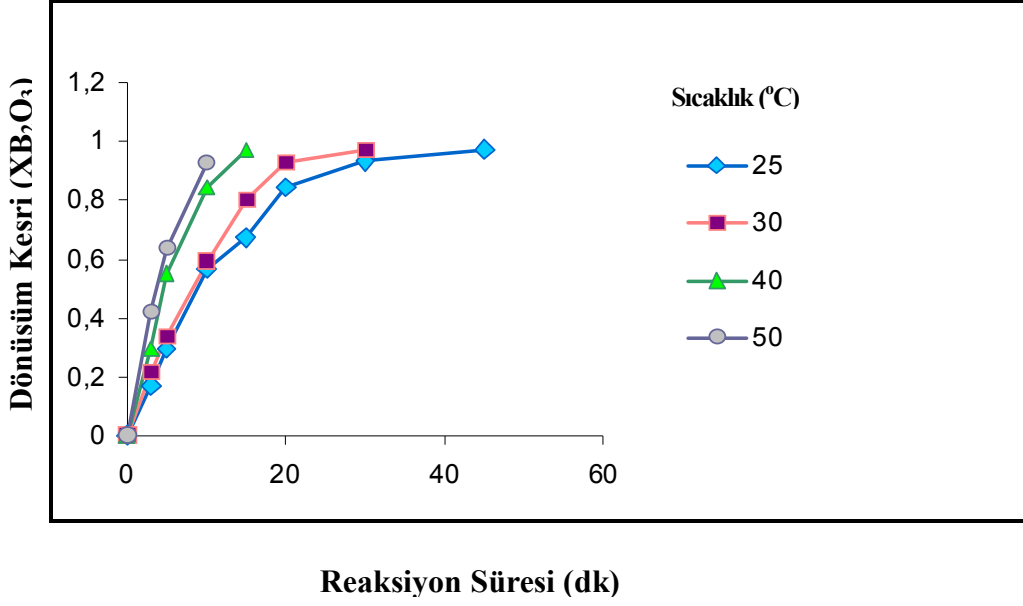
Reaksiyon sıcaklığının etkisi; 25, 30, 40, 50 °C' lere deneyler yapılmıştır. Bu denemelerde

-14+18 meş' lik fraksiyonu kullanılmış ve karıştırma hızı 400 devir/dak'da, formik asit konsantrasyonu 1 M' da, katı/sıvı oranı 2/100 g/ml' de sabit tutulmuştur. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.4' de verilmiş olup bu sonuçlardan Şekil 4.5' deki grafik elde edilmiştir. Çizelge ve grafikten görüldüğü gibi reaksiyon sıcaklığı arttıkça dönüşüm hızı da artmaktadır.

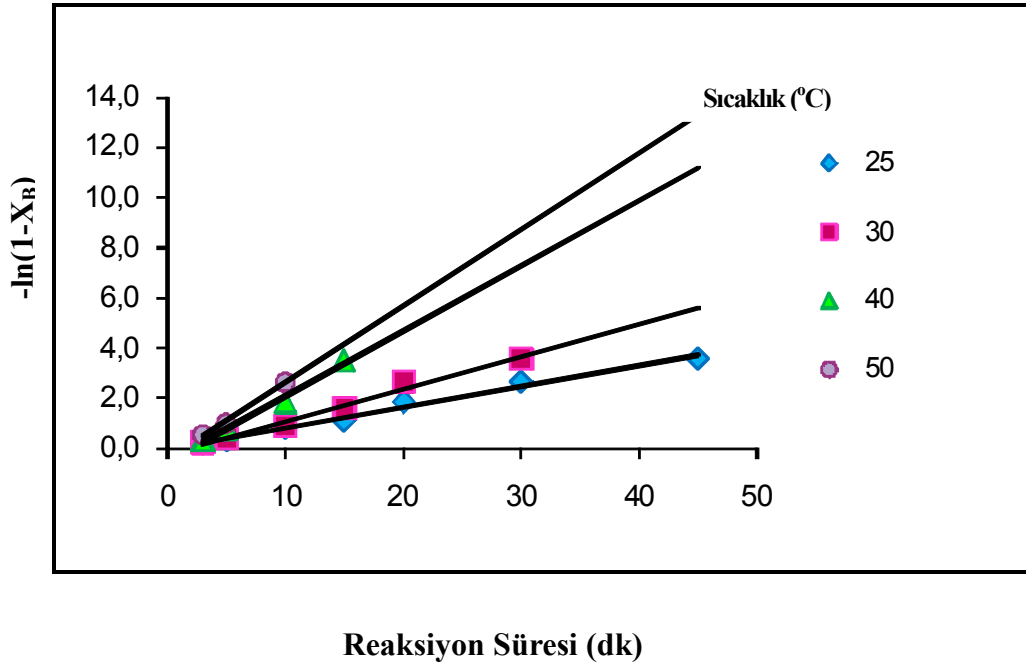
Çizelge 4.4. Dönüşüm hızı üzerine sıcaklığın etkisi.

Formik Asit Konsantrasyonu :	1 (mol.L <sup>-1</sup> )
Katı/Sıvı Oranı :	2/100 g/ml
Tane Boyutu :	-14+18 (meş)
Karıştırma Hızı :	400 (devir/dakika)

Sıcaklık (°C)	Reaksiyon		r	k	
	Süresi (dk)	X <sub>B</sub>			-ln(1-X)
25	3	0.1687	0.1848	<b>0.9950</b>	<b>0.0943</b>
	5	0.2960	0.3510		
	10	0.5070	0.7072		
	15	0.6750	1.1238		
	20	0.8443	1.8598		
	30	0.9310	2.6730		
30	3	0.2110	0.2369	<b>0.9921</b>	<b>0.1298</b>
	5	0.3376	0.4119		
	10	0.5909	0.8938		
	15	0.8020	1.6195		
	20	0.9297	2.6550		
	30	0.9718	3.5690		
40	3	0.2955	0.3503	<b>0.9937</b>	<b>0.2603</b>
	5	0.5490	0.7964		
	10	0.8446	1.8614		
	15	0.9704	3.5187		
50	3	0.4222	0.5486	<b>0.9973</b>	<b>0.3050</b>
	5	0.6335	1.0039		
	10	0.9290	2.6452		



Şekil 4.5. Dönüşüm hızı üzerine sıcaklığın etkisi.



Şekil 4.6. Çeşitli sıcaklıklarda elde edilen  $-\ln(1-X)$  değerlerinin zamanla değişimi.

#### 4.4. Karıştırma Hızının Değiştirilmesi

Karıştırma hızının dönüşüm hızı üzerine etkisi; 400, 600, 800 devir/dakika'lık karıştırma hızlarında incelenmiştir. Denemelerde tane boyutu -14 +18 meş, reaksiyon sıcaklığı 25 °C, formik

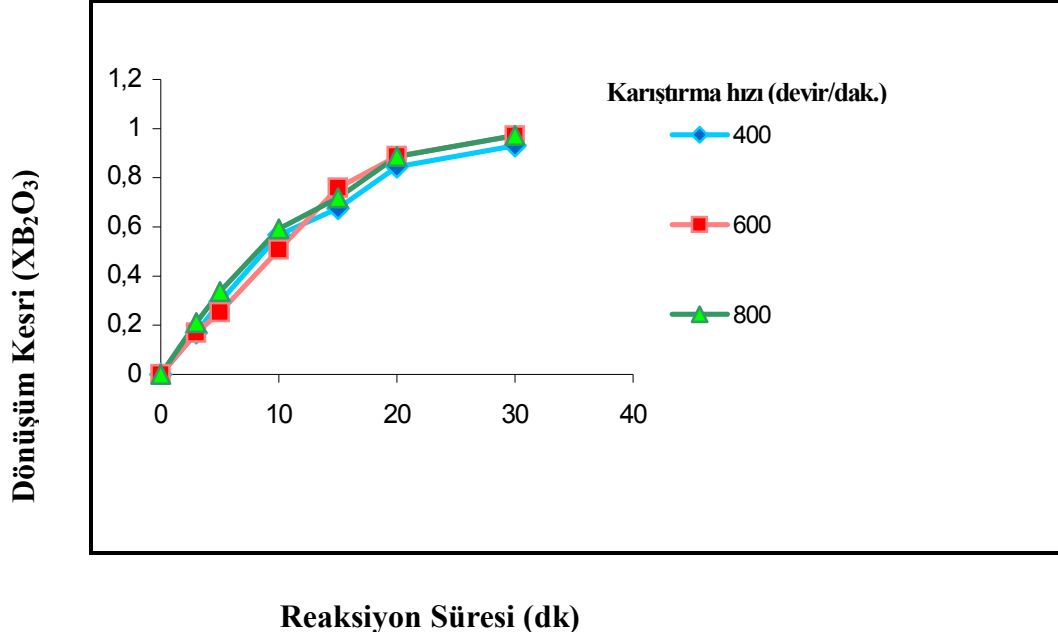


asit konsantrasyonu 1 M ve katı/sıvı oranı 2/100 g/ml olarak sabit tutulmuştur. Yapılan deneyler neticesinde elde edilen sonuçlar Çizelge 4.5' te verilmiş olup bu değerlerden Şekil 4.7' deki grafik elde edilmiştir. Çizelge ve grafikten görüldüğü gibi reaksiyonun karıştırma hızı arttıkça dönüşüm hızının fazla değişmediği görülmektedir.

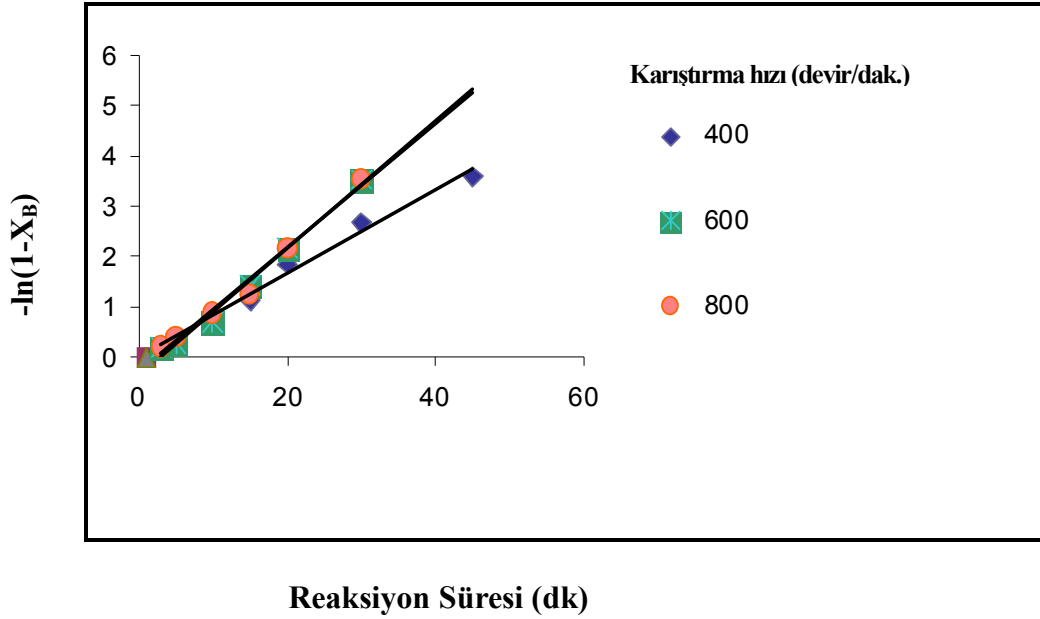
Çizelge 4.5. Dönüşüm hızı üzerine karıştırma hızının etkisi.

Formik asit Konsantrasyonu : 1 (mol.L<sup>-1</sup>)  
 Katı/Sıvı Oranı : 2/100 g/ml  
 Tane Boyutu : -14+18 (meş)  
 Reaksiyon Sıcaklığı : 25 °C

Devir Sayısı (devir/dak.)	Reaksiyon Süresi (dk)	X <sub>B</sub>	-ln(1-X)	rk		
400	3	0.1687	0.1848	<b>0.9957</b>	<b>0.0835</b>	
	5	0.2954	0.3501			
	10	0.5670	0.8370			
	15	0.6750	1.1238			
	20	0.8443	1.8598			
	30	0.9310	2.6730			
	45	0.9722	3.5828			
600	3	0.1688	0.2112	<b>0.9946</b>	<b>0.1273</b>	
	5	0.2531	0.3377			
	10	0.5074	0.5918			
	15	0.7593	0.7184			
	20	0.8876	0.8859			
	30	0.9709	0.9716			
800	3	0.2112	0.2372	<b>0.9909</b>	<b>0.1230</b>	
	5	0.3377	0.4120			
	10	0.5918	0.8961			
	15	0.7184	1.2672			
	20	0.8859	2.1706			
	30	0.9716	3.5621			



Şekil 4.7. Dönüşüm hızı üzerine karıştırma hızının etkisi.



Şekil 4.8. Çeşitli karıştırma hızlarında elde edilen  $-\ln(1-X)$  değerlerinin zamanla değişimi.

#### 4.5. Katı/Sıvı Oranının Değiştirilmesi

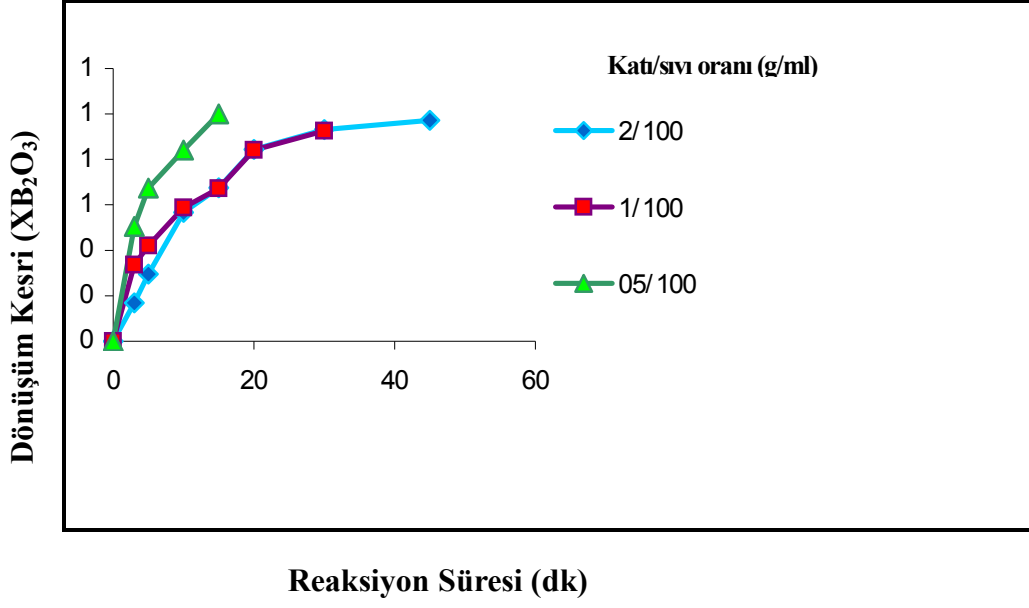
Dönüşüm hızı üzerine katı/sıvı oranının etkisi; 2/100, 1/100 ve 0.5/100 g/ml oranlarında incelenmiştir. Denemelerde cevherin -14+18 meş' lik fraksiyonu kullanılmış, reaksiyon sıcaklığı 25 °C, formik asit konsantrasyonu 1 M, karıştırma hızı 400 devir/dakika değerlerinde sabit tutulmuştur. Yapılan deneyler neticesinde elde edilen sonuçlar Çizelge 4.6' da verilmiş olup, bu

değerlerden Şekil 4.9' deki grafik elde edilmiştir. Çizelge ve grafikten görüldüğü gibi katı/sıvı oranı küçüldükçe dönüşüm hızı da artmaktadır.

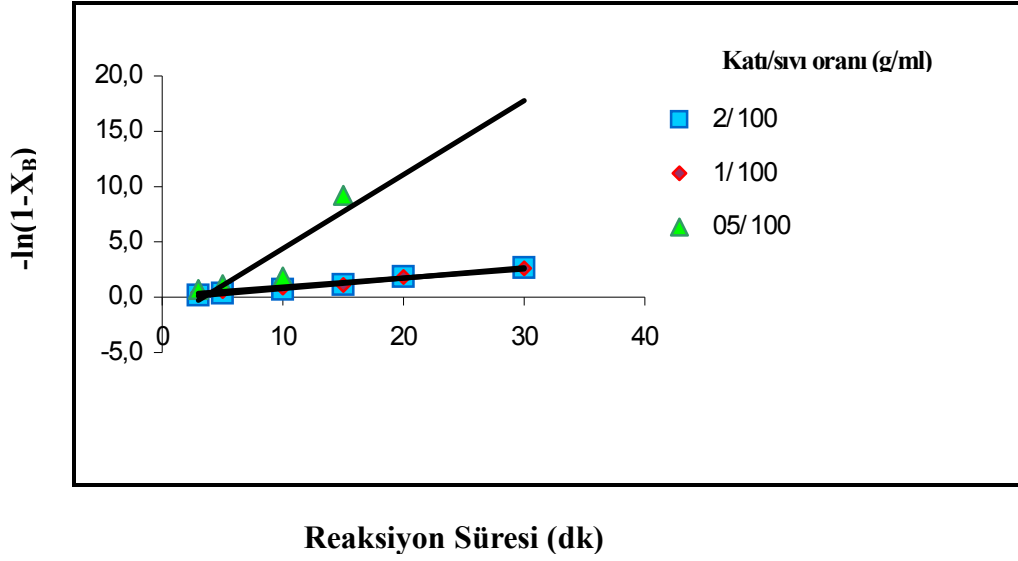
Çizelge 4.6. Dönüşüm hızı üzerine katı/sıvı oranının etkisi.

Formik asit Konsantrasyonu	:	1 (mol.L <sup>-1</sup> )
Reaksiyon Sıcaklığı	:	25 °C
Tane Boyutu	:	-14+18 (meş)
Karıştırma Hızı	:	400 (devir/dakika)

Katı/Sıvı Oranı (g/ml)	Reaksiyon Süresi (dk)	XB	-ln(1-X)	r	k
2/100	3	0.1687	0.1848	0.9950	0.0943
	5	0.2960	0.3510		
	10	0.5070	0.7072		
	15	0.6750	1.1238		
	20	0.8443	1.8598		
	30	0.9310	2.6730		
1/100	3	0.3365	0.4102	0.9911	0.0823
	5	0.4203	0.5452		
	10	0.5885	0.8880		
	15	0.6729	1.1176		
	20	0.8406	1.8362		
	30	0.9260	2.6038		
0.5/100	3	0.5047	0.7027	0.9958	0.1586
	5	0.6741	1.1210		
	10	0.8409	1.8382		
	15	0.9999	9.2103		



Şekil 4.9. Dönüşüm hızı üzerine katı/sıvı oranının etkisi.



Şekil 4.10. Çeşitli katı/sıvı oranlarında elde edilen  $-\ln(1-X)$  değerlerinin zamanla değişimi

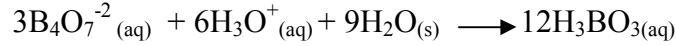
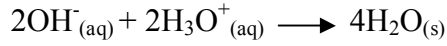
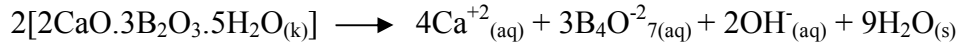
## 5. SONUÇ ve TARTIŞMA

### 5.1. Çözünme Reaksiyonları

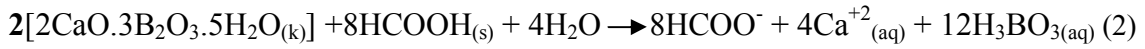
Çözünme işlemleri formik asit çözeltileri içinde yapılmıştır. Formik asit zayıf asit olduğundan dolayı sulu ortamda gösterdiği reaksiyon aşağıdaki gibidir.



Çözelti ortamına kolemanit eklendiğinde aşağıdaki reaksiyon meydana gelir.



Toplam reaksiyon aşağıdaki gibi yazılabilir.



Yukarıdaki reaksiyonda görüldüğü gibi ana ürün  $\text{H}_3\text{BO}_3$  yanında yan ürün olarak  $\text{Ca}(\text{HCOO})_2$ ' da meydana gelmektedir.

### 5.2. Parametrelerin Değerlendirilmesi

Denemelerde, kolemanit cevherinin formik asit çözeltisinde dönüşüm hızı üzerine tane boyutunun, formik asit konsantrasyonunun, katı/sıvı oranının, karıştırma hızının ve reaksiyon sıcaklığının etkileri incelenmiştir.

#### 5.2.1. Tane boyutunun etkisi

Dönüşüm hızı üzerine tane boyutunun etkisi; -14+18; -18+30; -30+40; -40+60 meş' lik fraksiyonlar kullanılarak incelenmiş, reaksiyon sıcaklığı 25 °C, katı/sıvı oranı 2/100 g/ml, karıştırma hızı 400 devir/dak.' da ve formik asit konsantrasyonu 1 M' da sabit tutulmuştur.

Çizelge 4.2' deki verilerle elde edilen Şekil 4.1' de görüldüğü gibi tane boyutu küçüldükçe dönüşüm hızı artmaktadır. Tane boyutunun küçülmesi ile birim ağırlık başına düşen tanecik sayısı ve dolayısıyla yüzey alanı artmaktadır. Böylece akışkan reaktant ile katı taneciğin temas yüzeyi arttığından dönüşüm hızının da yüzey alanı ile orantılı olarak artması beklenen bir sonuçtur.

### 5.2.2. Formik asit konsantrasyonunun etkisi

Çözünürlük üzerine formik asit konsantrasyonunun etkisi; 0.25, 0.5, 1.00, 2.00 M' lik konsantrasyon değerlerinde incelenmiştir. Denemelerde kolemanit örneğinin -14 + 18 meş' lik fraksiyonu kullanılmış, reaksiyon sıcaklığı 25 °C, katı/sıvı oranı 2/100 g/ml, karıştırma hızı 400 devir/dak.' da sabit tutulmuştur. Deneylerden elde edilen sonuçlar çizelge 4.3' de verilmiş olup bu değerler Şekil 4.3' de grafik edilmiştir.

Çizelge ve grafikten görüldüğü gibi formik asit konsantrasyonu arttıkça dönüşüm hızı da artmaktadır. Bu durum artan asit konsantrasyonu ile çözelti ortamına daha fazla  $H_3O^+$  iyonu verdiği ve bu iyonların da daha fazla cevheri çözerek daha fazla borik asit oluşturduğu gerçeğine dayandırılabilir.

### 5.2.3. Katı/Sıvı oranının etkisi

Dönüşüm hızı üzerine katı/sıvı oranının etkisi; 2/100, 1/100 ve 0.5/100 g/ml oranlarında incelenmiştir. Denemelerde cevherin -14 +18 meş' lik fraksiyonu kullanılmış, reaksiyon sıcaklığı 25 °C, formik asit konsantrasyonunu 1 M, karıştırma hızı 400 devir/dak. değerlerinde sabit tutulmuştur. Yapılan deneyler neticesinde elde edilen sonuçlar Çizelge 4.6' da verilmiş olup, bu değerlerden Şekil 4.9' daki grafik elde edilmiştir.

Çizelge ve grafikten görüldüğü gibi katı/sıvı oranının artması ile dönüşüm hızının azaldığı görülmektedir. Katı/sıvı oranının artması ile ortamdaki katı miktarı artmakta ve böylece birim miktar katıya düşen sıvı miktarı azaldığından dönüşüm hızının da azaldığı görülmektedir.

#### 5.2.4. Karıştırma hızının etkisi

Karıştırma hızının dönüşüm hızı üzerine etkisi; 400, 600, 800 devir/dak.' lik karıştırma hızlarında incelenmiştir. Denemelerde tane boyutu -14+18 meş, reaksiyon sıcaklığı 25 °C, formik asit konsantrasyonu 1 M ve katı/sıvı oranı 2/100 g/ml olarak sabit tutulmuştur. Yapılan deneyler neticesinde elde edilen sonuçlar Çizelge 4.5' de verilmiş olup bu değerlerden Şekil 4.7' deki grafik elde edilmiştir.

Çizelge ve grafikten görüldüğü gibi karıştırma hızı arttıkça dönüşüm hızının fazla değişmediği gözlenmektedir.

#### 5.2.5. Reaksiyon sıcaklığının etkisi

Dönüşüm hızı üzerine reaksiyon sıcaklığının etkisi; 25, 30 ,40, 50 °C' lik sıcaklıklarda yapılan denemelerle incelendi. Bu denemelerde -14+18 meş' lik fraksiyonu kullanılmış ve karıştırma hızı 400 devir/dak.' da, formik asit konsantrasyonu 1 M' da, katı/sıvı oranı 2/100 g/ml de sabit tutulmuştur. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.4' de verilmiş olup bu sonuçlardan Şekil 4.5' deki grafik elde edilmiştir.

Çizelge ve grafikten görüldüğü gibi reaksiyon sıcaklığı arttıkça dönüşüm hızı da artmaktadır. Aşağıda belirtilen Arrhenius denklemindeki hız sabitinin üstel bağımlılığından beklendiği gibi, sıcaklığın artması çözünme hızı üzerine artan bir etkiye sahip olduğunu göstermiştir.

$$k = A.e^{-E/RT}$$

### 5.3. Parametrelerin Reaksiyon Hızı Üzerine Etkileri

Yapılan deneylerde kullanılan parametrelerin ortak olan değerleri; tane boyutu -14+18 meş, formik asit konsantrasyonu 1 M, karıştırma hızı 400 dev/dak, katı/sıvı oranı 2/100 g/ml, reaksiyon sıcaklığı 25 °C olup parametrelerin reaksiyon hızı üzerine etkisini ifadeden eşitliğin,

$$-\ln(1-X) = kt$$

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

şeklinde ifade edilebileceği düşünülerek parametrelerin ekisini gösteren a,b,c,d, E ve k<sub>0</sub> değerleri sırasıyla ; -0,8199, 0,7331, -0,3823, 0,5938, 10,0899 ve bulunmuştur.

### 5.3.1. Tane Boyutuna Bağlılık

Dönüşüm hızına etki eden -14+18, -18+30, -30+40, -40+60, -60+80 meş' lik tane boyutları ile yapılan deneylere ait sonuçlardan yararlanılarak Şekil 4.2'de  $-\ln(1-X)$  değerleri t'ye karşı grafik edilmiştir. Şekil 4.2'deki doğruların eğiminden, her fonksiyon için görünür hız sabitleri (k) değerleri hesaplanmıştır. Başlangıç hızı ile tane boyutu arasındaki bağıntının,

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

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

$$k_1 = \text{sabit}$$

$$\ln k = \ln k_1 + a \ln Rp$$

şeklinde olduğu kabul edilerek  $\ln k$  değerlerine karşılık  $\ln Rp$  grafik edilmiş (Şekil 5.1) olup elde edilen doğrunun eğiminden  $a = -0,8199$  olarak bulunmuştur. Hesaplanan değerler Çizelge 5.1'de verilmiştir. Buna göre;

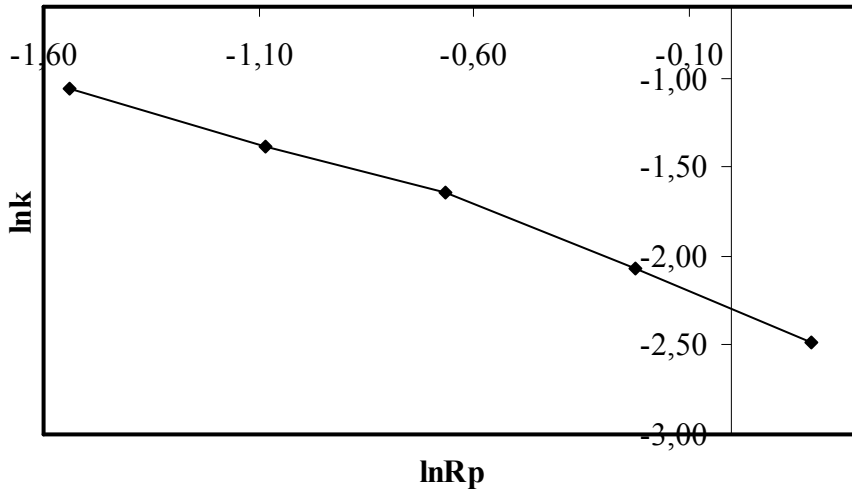
$$k = k_1 (Rp)^{-0,8199}$$

bağıntısı yazılabilir. Buradaki k<sub>1</sub> sabiti, tane boyutuna bağlı değildir.



Çizelge 5.1.Tane boyutları için k, Rp, lnk değerleri

Ortalama Tane Boyutu Rp (mm)	lnRp	k	lnk	a
1,2	0,1823	0,0835	-2,4835	
0,8	-0,2231	0,1264	-2,0685	
0,5125	-0,6685	0,1931	-1,6446	-0,8199
0,3380	-1,0847	0,2507	-1,3836	
0,2145	-1,5394	0,3467	-1,0593	



Şekil 5.1. lnk'nın lnRp ile değişimi

### 5.3.2. Asit Konsantrasyonuna Bağımlılık

Asit konsantrasyonunun dönüşüm hızı üzerine etkisi incelenirken 0,25 M, 0,5 M, 1 M, 2 M formik asit çözeltileri ile yapılan deney sonuçlarından (Çizelge 4.3 ) yararlanılarak  $-\ln(1-X)$  değerleri t'ye karşı grafik edilmiş (Şekil 4.4) ve grafikteki

doğrularının eğiminden her bir asit konsantrasyonu için görünür hız sabitleri (k) Çizelge 4.3 'de hesaplanmıştır. Reaksiyon hız sabiti ( $k_1$ ) ile asit konsantrasyonu arasında,

$$k_1 = k_2 [C_A]_0^b$$

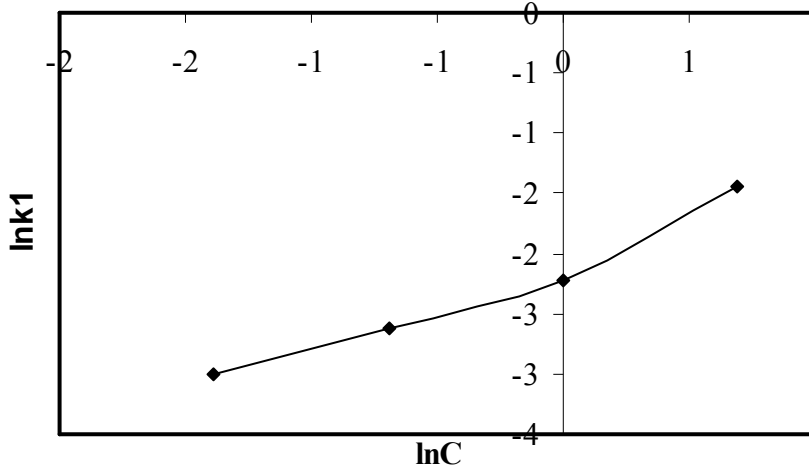
şeklinde bir ilişkinin olduğunu kabul ederek,  $\ln k_1$  değerlerine karşı  $\ln [C_A]_0$  değerleri grafik edilmiş (Şekil 5.2) ve elde edilen doğrunun eğiminden  $b=0,7331$  olarak bulunmuştur. Buna göre,

$$k_1 = k_2 (Rp)^{-0,8199} [C_A]_0^{0,7331}$$

eşitliği elde edilmiştir. Buradaki  $k_2$ , tane boyutu ve asit konsantrasyonundan bağımsızdır.

Çizelge 5.2. Değişik Asit Konsantrasyonları için ( $[C_A]_0$ ),  $\ln [C_A]_0$ , k ve  $\ln k_1$  değerleri

Asit konsantrasyonu (M)	$\ln [C_A]_0$	k	$k_1 = k / (Rp)^a$	$\ln k_1$	b
0,25	-1	0,0429	0,0498	-2,9988	
0,5	-1	0,0627	0,0728	-2,6200	0,7331
1	0	0,0934	0,1084	-2,2218	
2	1	0,2045	0,2375	-1,4377	



Şekil 5.2.  $\ln k_1$ 'in  $\ln[C_A]_0$ 'a karşı değişim grafiği

### 5.3.3. Katı/Sıvı Oranına Bağımlılık

Dönüşüm hızı değişiminin , 0,5/100, 1/100, 2/100 g/ml'lik katı/sıvı oranları ile yapılan deneylere ait sonuçlardan (Çizelge 4.6) yararlanılarak  $-\ln(1-X)$  değerleri  $t$ 'ye karşı grafik edilmiştir (Şekil 4.10). (Şekil 4.10)'daki doğruların eğiminden her bir katı/sıvı oranı için görünür hız sabitleri  $k$  (Çizelge 4.6)'da hesaplanmıştır. Reaksiyon hız sabiti  $k_2$  ile katı/sıvı oranı arasında,

$$k_2 = k_3(K/S)^c$$

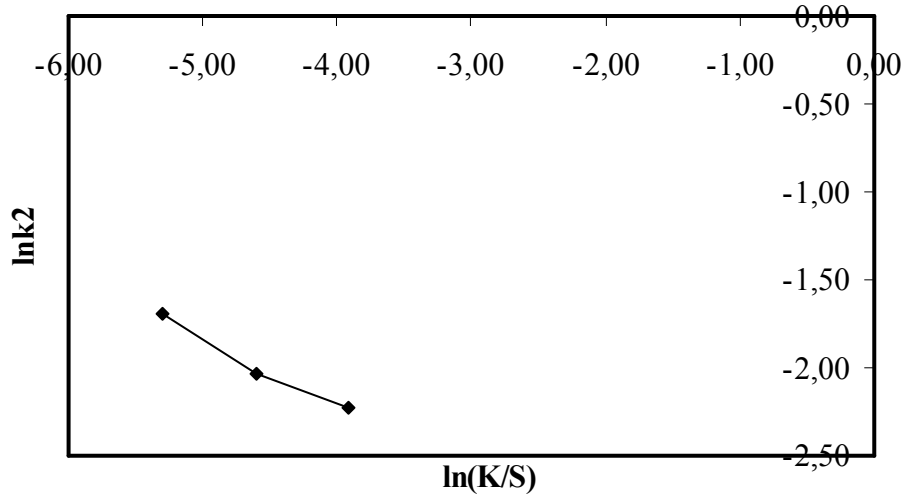
şeklinde bir ilişkinin olduğu kabul edilerek  $\ln k_2$  değerlerine karşı  $\ln(K/S)$  değerleri grafik edilmiş (Şekil 5.3) ve elde edilen doğrunun eğiminden  $c = -0,3823$  olarak bulunmuştur. Buna göre,

$$k_2 = k_3(Rp)^{-0,8199} [C_A]_0^{0,7331} (K/S)^{-0,3823}$$

şeklinde bir eşitlik elde edilir. Buradaki  $k_3$ ; tane boyutu, asit konsantrasyonu, ve katı/sıvı oranından bağımsızdır.

Çizelge 5.3. Değişik Katı/Sıvı Oranları İçin  $k$ ,  $k_2$ ,  $\ln k_2$  ve  $\ln(K/S)$  Değerleri

Katı/Sıvı oranı (g/ml)	$\ln(K/S)$	$k$	$k_2=k/(Rp)^a[C_A]_0^b$	$\ln k_2$	$c$
2/100	-3,9120	0,0934	0,1084	-2,2218	
1/100	-4,6052	0,0823	0,0956	-2,3475	-0,3823
0,5/100	-5,2983	0,1586	0,1842	-1,6918	

Şekil 5.3.  $\ln k_2$ 'in  $\ln(K/S)$ 'a karşı değişim grafiği

#### 5.3.4. Karıştırma Hızına Bağımlılık

Dönüşüm hızı değişiminin 41.8667, 62.80, 83.7333 radyan/s'lik karıştırma hızları ile yapılan deneylere ait sonuçlardan (Çizelge 4.5) yararlanılarak  $-\ln(1-X)$  değerleri  $t$ 'ye karşı grafik edilmiştir (Şekil 4.8). (Şekil 4.8)'daki doğruların eğiminden herbir karıştırma hızıdeğeri için görünür hız sabitleri ( $k$ ) (Çizelge 4.5)'da hesaplanmıştır. Reaksiyon hız sabiti  $k_3$  ile karıştırma hızları arasında,

$$k_3=k_4(K.H)^d$$

şeklinde bir ilişkinin olduğunu kabul ederek  $\ln k_3$  değerlerine karşı  $\ln(K.H)$  değerleri

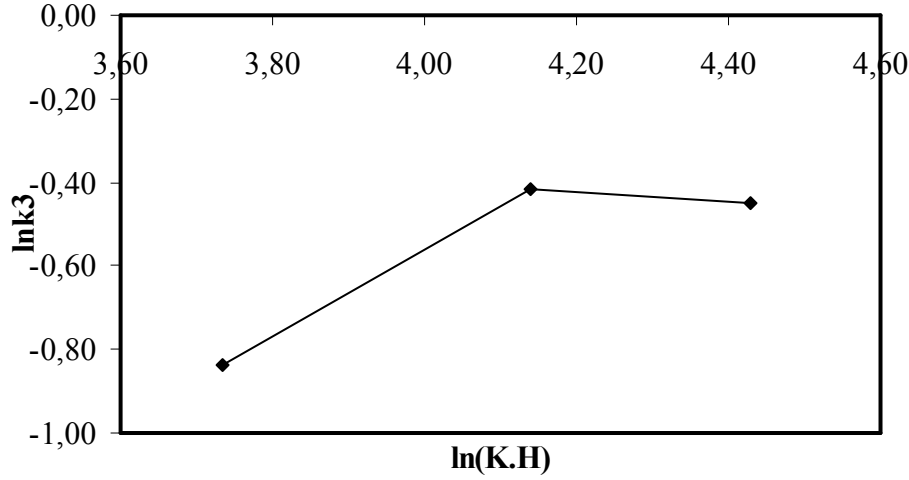
grafik edilmiş (Şekil 5.4) ve elde edilen doğrunun eğiminden  $d=0,5908$  olarak bulunmuştur. Buna göre,

$$k_3 = k_4 (Rp)^{-0,8199} [CA]_0^{0,7331} (K/S)^{-0,3823} (K.H)^{0,5908}$$

şeklinde bir eşitlik bulunmuştur. Buradaki  $k_4$ ; tane boyutu, asit konsantrasyonu, katı/sıvı oranı ve karıştırma hızından bağımsızdır.

Çizelge 5.4. Değişik Karıştırma Hızları İçin  $k$ ,  $k_3$ ,  $\ln k_3$  ve  $\ln(K.H)$  Değerleri

Karıştırma Hızı (rad/s)	$\ln(K.H)$	$k$	$k_3 = k/(Rp)^a [CA]^b (K/S)^c$	$\ln k_3$	$d$
41,8667	3,7345	0,0835	0,4324	-0,8385	0,5908
62,8	4,1400	0,1273	0,6598	-0,4158	
83,7333	4,4276	0,1230	0,6370	-0,4509	



Şekil 5.4.  $\ln k_3$ 'ün  $\ln(K.H)$ 'a karşı değişim grafiği

### 5.3.5. Reaksiyon Sıcaklığına Bağımlılık

Dönüşüm hızı üzerine reaksiyon sıcaklığının etkisi incelenirken 298, 303, 313, 323 K'lik sıcaklıkları ile yapılan deneylere ait sonuçlardan hızları ile yapılan deneylere ait sonuçlardan (Çizelge 4.4) yararlanılarak  $-\ln(1-X)$  değerleri  $t$ 'ye karşı grafik edilmiştir

(Şekil 4.6). (Şekil 4.6)'daki doğruların eğiminden her bir reaksiyon sıcaklığı için görünür hız sabitleri (k) (Çizelge 4.4)'da hesaplanmıştır. Reaksiyon hız sabiti  $k_4$  ile reaksiyon sıcaklığı arasındaki değişimi veren Arrhenius denklemi,

$$k_4 = k_0 \cdot e^{-E/RT}$$

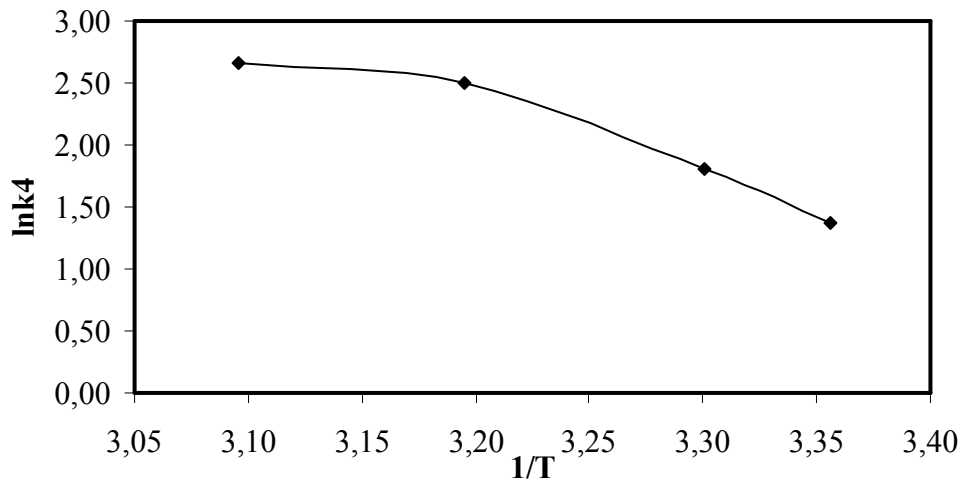
şeklinde bir ilişkinin olduğunu kabul ederek  $\ln k_4$ 'e değerlerine karşı  $1/T$  değerleri grafik edilmiş (Şekil 5.5) ve elde edilen doğrunun eğiminden Aktivasyon enerjisi ve Arrhenius sabiti ise olarak bulunmuştur. Bu sonuçlara göre incelenen parametrelerin etkisini gösteren a, b, c, d, E ve  $k_0$  değerlerinin yerine konulmasıyla, colamenit cevherinin formik asit çözeltilerindeki dönüşümü temsil eden hız ifadesi,

$$-\ln(1-X) = [(Rp)^{-0,8199} [C_A]_0^{0,7331} (K/S)^{-0,3823} (K.H)^{0,5908} e^{-5,0780/T}]$$

şeklinde bir matematiksel model elde edilmiştir.

Çizelge 5.5. Değişik Reaksiyon Sıcaklıkları İçin k,  $k_4$ ,  $\ln k_4$ , T ve  $1/T$  Değerleri

T(°K)	$1/T \cdot 10^3$	k	$k_4 = k / (Rp)^a [C_A]_0^b (K/S)^c (K.H)^d$	$\ln k_4$	-E/R
298	3,3557	0,0835	3,9270	1,3679	
303	3,3003	0,1298	6,1102	1,8100	-5,0780
313	3,1949	0,2603	12,2498	2,5055	
323	3,0960	0,3050	14,3547	2,6641	



Şekil 5.5.  $\ln k_4$ 'ün  $1/T$ 'e karşı değişim grafiği

#### 5.4. Sonuç

Bu çalışmada tane boyutu, katı/sıvı oranının küçülmesi, asit konsantrasyonu ve reaksiyon sıcaklığının artmasıyla çözünme hızının arttığı, karıştırma hızının ise çözünme hızını fazla değiştirmediği bulundu. Ortak parametrelerin sabit tutulduğu bütün deneylerde en iyi çözünmenin yüzde yüze çok yakın olan 2M'lık asit konsantrasyonu ile gerçekteiği bulundu.

Bu çalışmada kinetik veriler, grafiksel ve istatistikî metotlar kullanılarak analiz edildi. Grafiksel ve istatistikî metotlarla akışkan-katı heterojen reaksiyon modelleri (Levenspiel, 1972; Wen, 1968) kullanılarak deneysel sonuçlar analiz edildiğinde, heterojen kinetik modellerinin hiçbirine uygun olmadığı, ancak homojen modeller kullanılarak analiz edildiği zaman reaksiyon hızının birinci mertebeden yalancı homojen kinetiğine göre ifade edilebileceği bulundu. Homojen modele göre çözünme olayı sonucunda elde edilen deneysel değerler,  $-\ln(1-X)$  in  $t'$  ye karşı çizilen grafiklerin tam bir doğruya çok yakın olduğunu gösterdi. Ayrıca tablolardaki ( Çizelge 4.2, Çizelge 4.3, Çizelge 4.4, Çizelge 4.5, Çizelge 4.6 ) r değerlerinin çok iyi bir matematiksel uyum göstererek 1' e çok yakın olması çözünme olayının homojen modeline uyduğunu göstermektedir. Heterojen kinetik modellerinden elde edilen r değerlerinin çoğunun 0.99' dan daha küçük değerler göstererek kolemanit ile formik asit arasındaki reaksiyonun heterojen kinetik modellerine uyum sağlamadığı görüldü. Homojen reaksiyon modelinde reaktant sıvı, partikülün etrafını sararak ve aynı anda partikül boyunca reaksiyona girer. Böylece reaktant sıvı katıyı çözmüş olur.

Bandırma borik asit tesislerinde uleksit, kolemanit ile karışık halde sülfürik asit ile reaksiyona sokulmakta ve  $H_3BO_3$  (borik asit) üretilmektedir. Bu esnada önemli miktarda bor kayıpları olmaktadır. Aynı zamanda yan ürün olarak oluşun  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$  (jips)' in hem ticari değeri bulunmamakta hem de atık madde problemi ortaya çıkmaktadır. Bu da önemli çevresel sorunları beraberinde getirmektedir. Bu çalışmada ise kolemanit, formik asit ile reaksiyona girerek  $H_3BO_3$  (borik asit) yanında yan ürün olarak  $Ca(COOH)_2$  (kalsiyum formiyat) oluşmaktadır. Oluşun kalsiyum formiyat gıdalarda (E 238) koduyla koruyucu olarak kullanılabilir. Bir diğer adı antimikrobiyal maddeler olan koruyucu maddeler tat ve kokuyu korurken, yağ ve benzeri maddelerin acılaşmasını engeller. En önemli görevleri ise besinleri mikroorganizmalardan (bakteri, virüs, küf, maya) korumalarıdır.

## KAYNAKLAR

- Alkan, M., Kocakerim, M.M., Çolak, S., 1985. Dissolution kinetics of colemanite in water saturated by  $CO_2$ . *J.Chem Technol Biotechnol*, **35 A**: 382-386.
- Alkan, M., Kocakerim, M.M., 1987. Dissolution kinetics of ulexite in water saturated by Sulphur Dioxide. *J.Chem Technol Biotechnol*, **40**: 215-222.
- Alkan, M., Oktay, M., Kocakerim, M.M., Karagölge, Z, 1991. Dissolution kinetics of some borates mineral in  $CO_2$  saturated water. *Hydrometallurgy*, **26**: 255-262.
- Anonim, 2001. Dünyada ve Türkiye'de metal ve mineral kaynaklarının potansiyeli, ticareti, beklenen gelişmeler. *Maden Teknik Arama Genel Müdürlüğü*, Şubat, Ankara.
- Ceyhun, I., Kocakerim, M.M., Saraç, H. and Çolak, S., 1999. Dissolution Kinetics Of Colemanite In Chlorine Saturated Water. *Theoretical Foundations Of Chemical Engineering* **33(3)**, 253-257.
- Ekmekyapar, A., Baysal, A., Künkül, A., 1997. Dehydration Kinetics of tincal and Borax by Thermal Analysis. *Ind.Eng Chem.Res.*, **36(9)**, 3487-3490.
- Gülensoy, H., Kocakerim, M.M., 1978. Solubility of ulexite mineral in  $CO_2$  containing water and geological formation of this mineral. *Bull.Min. Res. Explor. Insl Turk.*, **90**, 19.
- Gülensoy, H., Kocakerim, M.M., 1977. Solubility of ulexite mineral in  $CO_2$  containing water. *Bull.MinRes.Explor.Insl Turk.*, **89**: 36-41.
- Imamutdinova, V.M., 1967a. Rates of Dissolution of borates in mineral acid solutions *Zhurnal Prikladnoi Khimii*, **40** (11), 2596-2598.
- Imamutdinova, V.M., 1967b. Rates of Dissolution of native borates in  $H_3PO_4$  solutions. *Zhurnal Prikladnoi Khimii*, **40** (11), 2596-2598.
- Imamutdinova, V.M., Bikchurova. AK., 1967. Kinetics of dissolving borates in  $HNO_3$  solutions. *Zh.PrikL Khimii*, **40** (7): 1616-1618.
- Imamutdinova, V.M., Vladykina, AN., 1969. Rate of decomposition of natural borates in perchloric acid solutions. *Zhurnal Prikladnoi Khimii*, **42** (5): 1172-75.



- Kalacheva, V.G., Karazhanov, N.A., Kim, G.E., Katsdavid, G.G., 1980. Treatment Of Borate Ores by Oxalic Acid. *KhimProm-st*,**6**:355-6.
- Kocakerim, M.M., Çolak, S., Davies, T., Alkan, M., 1993. Dissolution kinetics of ulexite in CO<sub>2</sub> saturated water. *Canadian Metallurgical Quarterly*, **32** (4), 393-396.
- Kononova, G.N., Nozhko, E.S., 1981. Nature of the sulfuric acid dissolution of borates. *Zh. Prikl Khimii*, **54** (2): 397-399.
- Kum, C., Alkan, M., Kocakerim, M.M., 1994. Dissolution kinetics of calcined colemanite in ammonium chloride solution. *Hydrometallurgy*, **36**, 259-268.
- Künkül, A.; Yapıcı, S., Kocakerim, M.M., Çopur, M., 1997. Dissolution kinetics of ulexite in ammonia solution saturated with CO<sub>2</sub>. *Hydrometallurgy Jnd. Eng. Chem. Res.*, **44**: 135-145.
- Mardanenko, V.K., Karazhanov, N.A., 1973. Mechanism of the Decomposition of Borates in Formic Acid Solutions. *TrInst.Khim. Nefi Prir.Solei, Akad. Nauk Kaz. SSR*,**80(10)**: 52723.
- Nouruzova, G. K., Benkovskii, V.G., 1973. Kinetics of the Decomposition of Natural Borates in Aqueous Solutions of Dicarboxylic and Hydrocarboxylic Acids. *TrInst.Khim.NefiPrir.Solei,Akad NaukKaz.SSR*,**80(10)**: 52724.
- Özmetin, C., Kocakerim, M.M., Yapıcı, S., Yartaşı, A.A., 1996. Semiempirical kinetic model for dissolution of colemanite in aqueous CH<sub>3</sub>COOH solutions. *Ind.Eng.Chem. Res.*, **35** (7): 2355-2359.
- Temur, H., Yartaşı, A.A., Çopur, M., Kocakerim, M.M., 2000. The kinetics dissolution of colemanite in H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> solution. *Ind.Eng.Chem.Res.*,**39**:4114-4119.
- Tolun, R., 1981. *Anorganik Bor Bileşikleri ve Üretim Teknolojisi*. İstanbul.
- Tunç, M., Yapıcı, S., Kocakerim, M.M., Yartaşı, A.A., 2001. Dissolution kinetics of ulexite in sulfuric acid solutions, *Chem.Biochem.Eng.Q* **15** (4): 175-180.
- Zdanovskii, A. B., Biktagirova, L.G., 1967. Mechanism of decomposition of calciumborates in H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> solution. *Zhumal Prikladnoi Khimii*,**40** (12): 2659-2663.
- Zdanovskii, A.B., Imamutdinova, V.M., 1963. Rate of solution of natural borates in HCl solutions. *Zhumal Prikladnoi Khimii*,**36**(8): 1675-80.

- Acarkan, N., 2002, **Bor ürün çeşitleri ve kullanım alanları, I.** Uluslararası Bor Sempozyumu Kitabı. Ankara. 13.
- Adams, R. M., 1964, **Boric acids, Boron, Mgetallo-Boron Compounds and Boranes.** John Wiley and Sons, Inc., New York. 64-80.
- Alkan, M., Kocakerim, M.M., 1988. Dissolution kinetics of colemanite in SO<sub>2</sub>-saturated water. **Hydrometallurgy, 19**, 385-392.
- Alkan, M., Doğan. M., 2004. Dissolution kinetics of colemanite in oxalic acid solution. **Chem. Eng. Process, 43**, 687-72.
- Anonim, 2002. **Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı Özel İhtisas Komisyon Raporu**, Şubat.
- Anonim, 2004. **2. Uluslar arası Bor Sempozyumu Raporu**. 23-24 Eylül.
- Anonim, 2000. **U.S. Geological Survey Minerals Year.**
- Anonim, 1980. **Türkiye Sınai Kalkınma Bankası A.Ş. “Bor ve Bor Bileşikleri”.** Kimya Sektör Araştırması, 19 Şubat.
- Aristarain, L.F., Hurlbut, O.S., 1972. **Boron mineral and deposits.** Part I-Uses, distribution and economic minerals of boron. Part II-Geological environments and classification of boron deposits, No: 8, 165-220.
- Bowewr, J.G., 1978. **Boron, elemental.** Kirk-Othmer Enc. Of Chem. Tech., John Wiley and Sons, Inc., New York, Vol. 4, 62-66.
- Bozkır, S.M., Çeviri 1995. **“Bor Ekonomisi”.** Roskill Information Services Ltd. Clampham Road London, 145.
- Braman, R.S., 1968. **Boron determination.** Enc. Of Chemical Analysis, Editor: Sneell, F.D., John Wiley and Sons, Inc., New York, Vol. 7, 385-423.
- Carr. M., 2000. **Borates Refining the art of continious strand glass fiber: Glass.** Vol. 77, No. 10,331.
- Cook. S., 2000. **Virtually vitreous: Borax Pioneer.** No. 18, 12.
- Davies, T.W., Çolak, S., Hooper, R.M., 1991. Boric acid production by the calcination and leaching of powdered colemanite. **Powder Technol. 65**, 433-440.

- Ediz, N., Özday, H., 2001. "Bor mineralleri ve ekonomisi", **D.P.Ü. FBE. Dergisi**, sayı: **2**.  
Kütahya. 4-7.
- Eraslan, K., Karabaş, E., F., 2002. "**Borlu yakıt sistemleri**" I. Uluslar arası Bor Sempozyumu  
Kitabı, 149-159s.
- Erdoğan, Y., Zeybek, A., Şahin, A., Demirbaş, A., 1999. Dehydration kinetics of howlite, ulexite  
and tunellite using thermogravimetric data. **Thermochim. Acta.** 326, 99-103.
- Gmelin, A., 1981. "**Handybook of Inorganic Chemistry, Boron Supplement**". Vol. 2, 242.
- Greenwood, N.N., 1975. **Boron**, Pergamon Pres. 327.
- Gür, A., **Yüksek katı/sıvı oranları da kolemanitin sülfürik asit çözeltilerinde çözünme  
kinetiği**. Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enst. Kimya Anabilim Dalı Doktora  
Tezi, Van-2002.
- Harben, P.W., 1995. **Borates: The Industrial Minerals Handybook**. Metal Bulletin PLC,  
London. 29.
- Harben, P.W., Dickson, E.M., 1985. "**Borates Economic geology and production**" (J.M.  
Barker and S.J. Lefond, Eds.), AIME, New York. 4.
- Helvacı, C., 2004. Türkiye borat Yatakları: Jeolojik Konumu, Ekonomik Önemi ve Bor  
Politikası. **5. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu**, 13-14 Mayıs, İzmir.
- Jacobson. C.A., 1961. **Boron reactions**. Enc. Of Chemical Reactions. Reinbold Pub. Co., New  
York, Vol. 1, 657-699.
- Kemp, H.P., 1956. **The Chemistry of borates: Part I. Borax Consolidated Ltd.**, London.
- Kilday, M. V., Prosen, E.J., 1960. **Heat of formation the most stable form of metaboric acid,  
HBO<sub>2</sub>(I)**. of Am. Chem. Soc., 82-5508.
- Kocakerim, M.M., Kurtbaş, A., Küçük, Ö., Yartaşı, A., 2006. Dissolution of colemanite in  
aqueous solutions saturated with both sulphur dioxide gas and boric acid. **Ind. Eng.  
Chem. Res.** **45**, 1857-1862.
- Kracek, F.C., Morey, G.W., Mervin, H.E., 1938. **A.M.J.Sci.**, **35-A**.
- Küçük, J., Kocakerim, M.M., Yartaşı, A., Çopur, M., 2002. Dissolution of kestelek's colemanite  
containing clay minerals in water saturated with sulphur dioxide, **IND. Eng. Chems.  
Ros.** **41**, 2853-2857.

- Küçük, Ö., 2005. Application of Taguchi method in the optimisation of dissolution of ulexite in  $\text{NH}_4\text{Cl}$  solutions. **Korean J.Chem.Eng.** **23**, 21-27.
- Küçük, Ö., Kocakerim, M.M., 2005. Dissolution of ulexite-containing clay minerals in sulphur dioxide-saturated water. **Ind. Eng. Chem., Vol. 44**, 1278-1733.
- Küçük, J., Kocakerim, M. M., 2004. Optimization of dissolution of ulexite in water saturated with sulphur dioxide. **Chem. Eng. Processing** **44** (2005). 1005-1011.
- Levenspiel, O., 1999. **Chemical Reaction Engineering**. John Wiley and Sons, New York, 566-586.
- Maya, L., 1976. Identification of polyborate and fluopolyborate ions in solution by Ramam Spectroscopy. **Inorganic Chem., Vol. 15** (9), 261-282.
- Meixner, H., 1952. "New Turkish Borate Deposits", Hachschule Leoben, Chem. Abs; 47, 86-92.
- Nemodruk, A.A., Karalova, Z.K., 1969. **Analytical properties of boron, Analytical Chemistry of the elements**. Ann. Arbor-Humphrey Science Pub., Ltd., London, 9-11.
- Ross, V.F., Edwards, J.O., 1967. **The structural chemis of the borates, The Chemistry of Boron and its Compounds**. Editor: Muetterties, E.L., John Wiley and Sons, Inc., New York, 155-207.
- Serpek, E., 2003. Bor mucizesi I: Bor nedir, kimlerdendir?. **PIVOLKA**, 2(3), 10-11.
- Sheyyakov, A.M., Serdyuk, V.V., Bykov, V.A., Kozlov, Y.A., Cheboratev, A.E., 1974. **Kinetics of decomposition and surface phenomena in the reaction of natural borates with HCl**. Lensovet Leningrad Technological Institute Presented by Academician. Belov, January 28, 28, 110-112.
- Shiyang, G., Ruoyu, C., Jun,L., Shuping, X., 1997, Thermochemistry of ulexite, **Thermochimica Acta.** **306**, 1-5.
- Sprague, R.W., 1992 **Boran**, Metals and Minerals Annual Review, Metals Minerals, pt. 2; 106.
- Şener S., Özbayaoğlu, G., Demirci, Ş., 200. Changes in the structure of ulexite on heating. **Thermochimica Acta.** **362**, 107-112.

- Topal, A., 2001. "Petrol Orada İse Bor'da Burada" **Yeni Avrasay dergisi** Mart 2001/3.
- Travis, N.J., Cocks, E.J., 1984, **The Tincal Trail, A history of borax**. Harap London, 311.
- Tunç, M., Erşahan, H., Yapıcı, S., Çolak, S., 1997. Dehydration kinetics of ulexite from thermogravimetric data, **J. Therm. Anal.** **48**, 403-411.
- Tunç, M., Kocakerim, M.M., Yapıcı, S., 1999. Dissolution mechanism of ulexite in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution. **Hydrometallurgy** **51**, 359-370.
- Tunç, M., Erşahan, H., Yapıcı, S., Çolak, S., 1997. Dehydration kinetics of ulexite from thermogravimetric data. **J. Therm. Anal.** **48**, 403-411.
- Yartaşı, A., Özmetin, C., Kocakerim, M.M., Demirhan, M.H., 1998. Kinetics and mechanism of leaching colemanite in boric acid solution. **Chim. Acta.Turc.** **26**, 7-13.
- Yeşilyurt, M., 2003. Determination of the optimum conditions for the boric acid extractions from colemanite ore in HNO<sub>3</sub> SOLUTIONS. **Chem. Eng. Process** **43**, 1189-1194.

## ÖZ GEÇMİŞ

1977 yılında Van'da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Van'da okudu.1999 yılında Atatürk Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nü bitirdi. Şubat 2007'de Y.Y.Ü. Fen Bilimleri Enst. Kimya Anabilim Dalı'nda yüksek lisansa başladı. Evli bir çocuk babasıdır. Halen Van Merkez Atatürk Anadolu Lisesinde kimya öğretmeni olarak görev yapmaktadır.