

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

**PANDERMİT MİNERALİNİN ASETİK ASİT ÇÖZELTİLERİNDEKİ  
ÇÖZÜNÜRLEŞTİRME KİNETİĞİ VE MEKANİZMASI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**HAZIRLAYAN  
Fırat ÇAĞLAYAN**

**VAN-2009**

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

**PANDERMİT MİNERALİNİN ASETİK ASİT ÇÖZELTİLERİNDEKİ  
ÇÖZÜNÜRLEŞTİRME KİNETİĞİ VE MEKANİZMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HAZIRLAYAN  
Fırat ÇAĞLAYAN

DANIŞMAN  
Yrd. Doç. Dr. Aycan GÜR

VAN-2009

## KABUL ve ONAY SAYFASI

Yrd. Doç. Dr. Aycan GÜR danışmanlığında Fırat Çağlayan tarafından hazırlanan “Pandermit Mineralinin Asetik Asit Çözeltilerindeki Çözünürleştirme Kinetiği ve Mekanizması” isimli bu çalışma .. /.. / 2009 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Anabilim Dalı’nda yüksek lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : ..... İmza:

Üye : ..... İmza:

Üye : ..... İmza:

Üye : ..... İmza:

Üye : ..... İmza:

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu’nun ..... /.... / 2009 Gün ve ..... sayılı kararı ile onaylanmıştır.

.....  
**Enstitü Müdürü**

## ÖZET

### PANDERMİT MİNERALİNİN ASETİK ASİT ÇÖZELTİLERİNDEKİ ÇÖZÜNÜRLEŞTİRME KİNETİĞİ VE MEKANİZMASI

ÇAĞLAYAN, Fırat

Yüksek Lisans Tezi, Kimya Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Aycan GÜR

Şubat 2009, 68 sayfa

Bu çalışmada, önemli bor minerallerden biri olan pandermitin asetik asit çözeltilerindeki çözünme kinetiği ve mekanizması incelendi.

Çözünme kinetiği için, tane boyutu, asit konsantrasyonu, katı/sıvı oranı, reaksiyon sıcaklığı parametre olarak seçildi. Deneysel veriler ışığında pandermitin asetik asit çözeltilerindeki çözünme hızının, azalan tanecik boyutu, azalan katı/sıvı oranı, artan reaksiyon sıcaklığı ile arttığı ve artan asit konsantrasyonu ile 3 M'lık derişime kadar arttığı daha sonraki derişimlerde ise dönüşüm hızının artmasında azalma olduğu tespit edildi..

Pandermit mineralinin asetik asit çözeltilerinde çözünme mekanizması incelendiğinde çözünme hızının artan asit konsantrasyonu ile sınırlandığı ve bununda mineralin yüzeyinde çözünen borik asitin belli bir doygunluğa ulaştıktan sonra çökmesi ve katı yüzeyine asit difüzlenmesini zorlaştırmasına bağlandı.

Asetik asit çözeltilerinde pandermit mineralinin çözünme hızı homojen ve heterojen kimyasal reaksiyon modellerine göre incelendi. Grafikselsel ve istatikselsel veriler kullanarak reaksiyon kinetiğinin  $[-\ln(1-X)] = kt$  şeklinde birinci dereceden yalancı homojen reaksiyon modeline uyduğu belirlendi. Çözünme prosesi için aktivasyon enerjisi 28.496 kJ/mol olarak bulundu ve çözünme prosesini en iyi ifade eden model;

$$[-\ln(1-X)] = [6.68 \times 10^3 (R_p)^{-0.2933} (C_A)_o^{0.3899} (K/S)^{-0.2878} e^{3427.47/T} .t] \text{ olarak belirlendi.}$$

**Anahtar kelimeler:** Asetik asit, Çözünme, Kinetik, Mekanizma, Pandermit.

## ABSTRACT

### DISSOLUTION KINETICS AND MECHANISM OF PANDERMITE MINERAL IN ACETIC ACID SOLUTIONS

ÇAĞLAYAN, Fırat

Msc, Chemistry Science

Supervisor: Assist. Prof. Dr. Aycan GÜR

January 2009, 68 pages

In this present study, the dissolution kinetics and mechanism of pandermite, which is one of the most important mineral in boron reserves, was investigated in acetic acid solutions.

For the dissolution kinetics; the effect of particle size, acid concentration, solid-to-liquid ratio and reaction temperature were chosen as parameters. In the light of the experimental data; it was determined that the dissolution rate of pandermite in acetic acid solutions was found to increase with decreasing particle size, decreasing solid-to-liquid ratio, increasing reaction temperature and increasing acid concentration up to 3 M then the increase of the dissolution rate decreased a further increase in acid concentrations.

In the investigation dissolution mechanism of pandermite mineral in acetic acid solutions; it was observed that the dissolution rate was restricted by increasing acid concentration. When the acid concentration increased a certain value boric acid reaches one saturation value near the solid particle, it forms a difficult-soluble solid film layer around the particle, causes the system to have diffusional character, and results in slowing down the dissolution process.

The dissolution rate of pandermite mineral in acetic acid solutions was examined according to homogeneous and heterogeneous chemical reaction model. It was determined by graphical and statistical methods that the reaction kinetics fitted to model in form of first order pseudo homogeneous model showed as  $[-\ln(1-X)] = kt$  and activation energy for the dissolution process was found to be 28.496 kJ/mol. The following mathematical model, which indicates very well the dissolution process, was established;

$$[-\ln(1-X)] = [6.68 \times 10^3 (R_p)^{-0.2933} (C_A)_o^{0.3899} (K/S)^{-0.2878} e^{3427.47/T} .t]$$

**Key words:** Acetic acid, Dissolution, Kinetics, Mechanism, Pandermite.

## ÖNSÖZ

Çalışmalarım sırasında yakın ilgi, anlayış ve yardımlarını gördüğüm ve beni bu çalışmaya yönlendiren, çalışmalarım boyunca bütün maddi ve manevi desteklerini benden esirgemeyen Danışman Hocam Yrd. Doç. Dr. Aycan GÜR'e en içten teşekkürlerimi sunarım.

Bunun yanında, Kimya Bölümü Başkanı ve Rektörümüz sayın Prof. Dr. Hasan CEYLAN'a, çalışmalarım için gerekli laboratuvar olanaklarını sağladığından dolayı sayın Prof. Dr. Mehmet TUNÇ bey'e yine tez çalışmalarım sırasında alet desteğini esirgemeyen Kimya Mühendisliği Bölüm Başkanı Sayın Doç. Dr. Nahit AKTAŞ, bölümümüz hocalarından Yrd. Doç. Dr. Şenol KUBİLAY ve Yrd. Doç. Dr. Adnan YILDIZ' a teşekkürü bir borç bilirim. Bunun dışında deneysel çalışmalarımın yapılmasında ve analizlerin sonuçlandırılmasında tezime büyük emeği olduğuna inandığım kimya bölümü yüksek lisans öğrencisi M. Salih NAS' a içten teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca laboratuvar çalışmalarım sırasında manevi desteklerini esirgemeyen değerli ailem, arkadaşlarıma ve laboratuvar çalışanlarına en samimi duygularıyla teşekkür ediyorum.

*Van-2009*

*Fırat Çağlayan*

## İÇİNDEKİLER

	sayfa
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
ÖNSÖZ	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ	vii
SİMGELER ve/veya KISALTMALAR DİZİNİ	viii
1. GİRİŞ	1
1. 1. Bor ve Bor Mineralleri	1
1. 2. Bor Madenciliğinin Tarihçesi	3
1. 3. Başlıca Bor Mineralleri	4
1. 3. 1. Borax (Tinkal) $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	5
1. 3. 2. Kernit (Razorit) $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	5
1. 3. 3. Pandemit $\text{Ca}_4\text{B}_{10}\text{O}_{19} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	6
1. 3. 4. Kolemanit $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	7
1. 3. 5. Probertit $\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	7
1. 3. 6. Hidroborasit $\text{CaMgB}_6\text{O}_{11} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	7
1. 4. Bor Yatakları ve Rezervler	8
1. 5. Bor Ürünleri ve Kullanım Alanları	12
1. 5. 1. Cam sanayi	14
1. 5. 2. Seramik sanayi	15
1. 5. 3. Temizleme ve beyazlatma sanayi	15
1. 5. 4. Yanmayı önleyici (geciktirici) maddeler ve ahşap endüstrisi	15
1. 5. 5. Tarım ve bor	16
1. 5. 6. Metalurji ve bor	16
1. 5. 7. Otomobil hava yastıkları	16
1. 5. 8. Nükleer uygulamalar	17
1. 5. 9. Yakıt sektörü ve bor	17
1. 5. 10. Borun süper iletken malzemelere ve süper kaygan yüzeylere katkısı	19
1. 5. 11. Borun lityum-bor-fosfat bileşiklerindeki önemi	20
1. 6. Reaksiyon Kinetiği	24
1. 6. 1. Akışkan-katı reaksiyonları	24
1. 6. 1. 1. İlerleyen dönüşüm modeli	25
1. 6. 1. 2. Reaksiyona girmemiş çekirdek modeli	25
1. 6. 1. 2. 1. Sabit boyutlu küresel tanecikler için reaksiyona girmemiş çekirdek modeli	26
1. 6. 1. 2. 2. Büzülen tanecik modeli	27
1. 6. 1. 3. Homojen reaksiyon modeli	27
2. KAYNAK BİLDİRİŞLERİ	29
3. MATERYAL ve YÖNTEM	34
3. 1. Materyal	34
3. 1. 1. Materyallerin eldesi ve hazırlanması	34
3. 1. 2. Asetik asidin özellikleri	35

3. 1. 3. Çözme işlemlerinde kullanılan parametreler	35
3. 1. 3. Çözme işlemlerinde kullanılan parametreler	35
3. 1. 4. Çözme işlemlerinin yapıldığı düzenek	35
3. 2. Yöntem	36
3. 2. 1. Çözme işlemlerinin yapılışı	36
3. 2. 2. Çözme işlemleri sonunda elde edilen çözeltilerin analizi	36
3. 2. 2. 1. B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> tayini	36
4. BULGULAR	40
4.1. Tane boyutunun Değiştirilmesi	40
4.2. Asetik asit Konsantrasyonunun Değiştirilmesi	42
4.3. Katı/Sıvı Oranın Değiştirilmesi	44
4.4. Reaksiyon Sıcaklığının Değiştirilmesi	45
5. TARTIŞMA ve SONUÇ	48
5.1. Parametrelerin Değerlendirilmesi	48
5.1.1. Çözünme hızı üzerine tane boyutunun etkisi	48
5.1.2. Çözünme hızı üzerine katı/sıvı oranının etkisi	48
5.1.3. Çözünme hızı üzerine sıcaklığın etkisi	48
5.1.4. Çözünme hızı üzerine asit konsantrasyonunun etkisi	49
5.2. Çözünme Reaksiyonları	49
5.3. Pandermit Mineralinin Asetik Asit Çözeltilerindeki Çözünme Kinetiği	49
5.3.1. Parametrelerin reaksiyon hızı üzerine etkileri	50
5.3.2. Tane boyutuna bağlılık	50
5.3.3. Asit konsantrasyonuna bağlılık	54
5.3.4. Katı/sıvı oranına bağlılık	57
5.3.5. Reaksiyon sıcaklığına bağlılık	59
KAYNAKLAR	63
ÖZGEÇMİŞ	68



## ŞEKİLLER DİZİNİ

	<b>sayfa</b>
Şekil 1. 1. 1. Türkiyedeki en önemli bor bileşiklerinin resimleri	2
Şekil 1. 1. 2. Borun kristal yapısı	2
Şekil 1. 3. 1. 1. Borax (Tinkal) $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	5
Şekil 1. 3. 2. 1. Kernit (Razorit) $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	6
Şekil 1. 3. 3. 1. Pandemit $\text{Ca}_4\text{B}_{10}\text{O}_{19} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	6
Şekil 1. 3. 4. 1. Kolemanit $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	7
Şekil 1. 3. 5. 1. Hidroborasit $\text{CaMgB}_6\text{O}_{11} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	8
Şekil 1. 4. 1. Batı Anadolu borat yataklarının dağılımı	10
Şekil 1. 4. 2. Dünya borat yataklarının dağılımı	12
Şekil 1. 5. 11. 1. Dünya bor kullanımı sektörel dağılımı	21
Şekil 1. 5. 11. 2. Türkiye bor kullanımı sektörel dağılımı	21
Şekil 3. 1. 1. 1. Pandemit cevherinin X-Ray difraktogramı	36
Şekil 3. 2. 1. 1. Ortoborik asitin kristal yapısı	37
Şekil 3. 2. 2. 1. 2. Mannitolün bağ yapısı	37
Şekil 3. 2. 2. 1. 3. Deney akım şeması	38
Şekil.3. 2. 2. 1. 4. Çözme işlemlerinde kullanılan deney düzeneği	39
Şekil 4. 1. 2. Dönüşüm hızı üzerine tane boyutunun etkisi	42
Şekil 4. 2. 1. Dönüşüm hızı üzerine asit konsantrasyonunun etkisi	43
Şekil 4. 3. 1. Dönüşüm hızı üzerine katı/sıvı oranının etkisi	45
Şekil 4. 4. 1. Dönüşüm hızı üzerine sıcaklığın etkisi	47
Şekil 5.1.1.1. Dönüşüm kesri üzerine belli sürelerde ortalama tane boyutunun etkisi	48
Şekil 5.1.2.1. Dönüşüm kesri üzerine belli sürelerde asit konsantrasyonunun etkisi	49
Şekil 5.1.3.1. Dönüşüm kesri üzerine belli sürelerde katı/sıvı oranının etkisi	50
Şekil 5.1.4.1. Dönüşüm kesri üzerine belli sürelerde reaksiyon sıcaklığının etkisi	51
Şekil 5. 3. 2. 1. $-\ln k'$ nın $\ln R_p$ ile değişimi	53
Şekil 5. 3. 2. 2. Tane boyutu için $-\ln(1-X)$ 'nin t ile değişimi	55
Şekil 5. 3. 3. 1. $-\ln k_1'$ nın $\ln(\text{CA})_0$ ile değişimi	56
Şekil 5. 3. 3. 1. Asit konsantrasyonu için $-\ln(1-X)$ 'nin t ile değişimi	57
Şekil 5. 3. 4.1. $\ln k_2'$ nın $\ln(K/S)$ oranı ile değişimi	59
Şekil 5. 3. 4. 2. Katı/sıvı oranı için $-\ln(1-X)$ 'nin t ile değişimi	59
Şekil 5. 3. 5. 2. $\ln k'$ nın $1/T \times 10^3$ , e karşı değişim grafiği	61
Şekil 5. 3. 5. 1. Reaksiyon sıcaklıkları için $[-\ln(1-X)]$ 'nin t ile değişimi	61

## ÇİZELGELER DİZİNİ

	<b>sayfa</b>
Çizelge 1. 1. 1. DPT (Bor Tuzları –Trona– Kaya Tuzu –Sodyum Sülfat –Stransiyum)	2
Çizelge 1. 3. 1. Bor minerallerinin sınıflandırılması	4
Çizelge 1. 4. 2. Ülkemizdeki bor mineralleri ve rezervleri	11
Çizelge 1. 4. 3. Dünya bor rezervi ve ülkelerin rezerv ömrü	12
Çizelge 1. 5. 11. 1. Bor elementinin kullanım alanları ve yerleri	23
Çizelge 1. 6. 1. 2. 1. 1. Akışkan-katı reaksiyonları için entegre hız denklemleri	28
Çizelge 3. 1. 1. 1. Pandermit cevherinin özellikleri	34
Çizelge 3. 1. 1. 2. Pandermit cevherinin kimyasal bileşimi	34
Çizelge 3. 1. 3. 1. Çözme işlemlerinde kullanılan parametreler ve değerleri	35
Çizelge 4. 1. 1. Elek numaraları ve ortalama tanecik çapları	40
Çizelge 4. 1. 2. Dönüşüm hızı üzerine tane boyutunun etkisi	41
Çizelge 4. 2. 1. Dönüşüm hızı üzerine asit konsantrasyonunun etkisi	43
Çizelge 4. 3. 1. Dönüşüm hızı üzerine katı/sıvı oranının etkisi	44
Çizelge 4. 4. 1. Dönüşüm hızı üzerine sıcaklığın etkisi	46
Çizelge 5. 3. 2. 1. Çeşitli tane boyutları için $-\ln(1-X)$ , hız sabiti ve hesaplanmış korelasyon değerleri	52
Çizelge 5. 3. 2. 2. Tane boyutları için $k$ , $\ln k$ , $R_p$ değerleri	53
Çizelge 5. 3. 3. 1. Çeşitli asit konsantrasyonları için $-\ln(1-X)$ , hız sabiti ve hesaplanmış korelasyon değerleri	55
Çizelge 5. 3. 3. 2. Asit konsantrasyonları için $k$ , $\ln k_1$ , $\ln(C_A)_0$ , $(C_A)_0$ değerleri	56
Çizelge 5. 3. 4. 1. Çeşitli katı/sıvı oranları için $-\ln(1-X)$ , hız sabiti ve hesaplanmış korelasyon değerleri	58
Çizelge 5. 3. 4. 2. Çeşitli katı/sıvı oranları için $k/s$ oranı, $\ln(k/s)$ , $k$ , $\ln k_2$ , $k_2$ değerleri	59
Çizelge 5. 3. 5. 1. Çeşitli sıcaklıklar için $-\ln(1-X)$ , hız sabiti ve hesaplanmış korelasyon değerleri	60
Çizelge 5. 3. 5. 2. Çeşitli sıcaklıklar için $1/T$ , $k$ , $\ln k_3$ , $k_3$ değerleri	62

## SİMGELER DİZİNİ

$b$	1 mol A ile reaksiyona giren katının mol sayısı
$C_A$	Akışkanın konsantrasyonu
$De$	Difüzyon katsayısı
$K/S$	Katı/sıvı oranı (g/ml)
$k_s$	Reaksiyon hız sabiti
$k_g$	Kütle iletim katsayısı
$M$	Molar konsantrasyon
$M_B$	Katının ortalama molekül ağırlığı
$N$	Normal konsantrasyon
$ppm$	Milyonda bir kısım
$\rho_B$	Katı parçacığının ortalama yoğunluğu
$R_p$	Katı parçacığının çapı (mm)
$R$	Gaz sabiti (kal/derece.mol)
$r$	Korelasyon katsayısı
$T$	Sıcaklık (K)
$t_*$	Zaman (dk)
$t$	Reaktantın tam dönüşümü için gerekli süre (dk)
$X_B$	Katı reaktantın dönüşüm kesri

# 1. GİRİŞ

## 1. 1. Bor ve Bor Mineralleri

Periyodik sistemin üçüncü grubunun ilk sırasında bulunan ve B simgesi ile gösterilen bor, III A grubunda yer alan, atom numarası 5, atom ağırlığı 10.81, yoğunluğu  $2.84 \text{ g/cm}^3$ , ergime noktası  $2300 \text{ }^\circ\text{C}$  ve kaynama noktası  $2550 \text{ }^\circ\text{C}$  olan ve metalle ametal arası yarı iletken özelliklere sahip bir elementtir. Grubunun metal olmayan tek elementi olan borun, kütle numaraları 10 (%19.78) ve 11 (%80.22) olan iki kararlı izotopu mevcuttur (Ediz ve Özday, 2001). Bor, biri amorf ve altısı kristalin polimorf olmak üzere, çeşitli allotropik formlarda bulunur. Alfa ve beta rombohedral formlar en çok çalışılmış olan kristalin polimorflarıdır. Alfa rombohedral strüktür  $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ ' nin üzerinde bozulur ve  $1500 \text{ }^\circ\text{C}$ ' de beta rombohedral form oluşur. Amorf form yaklaşık  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ ' nin üzerinde beta rombohedrale dönüşür ve her türlü saf bor ergime noktasının üzerinde ısıtma ve kristalleştirme işlemleri sonrası yine beta rombohedral forma dönüşür (Anonim, 2002). Bor cevheri ilk bakışta beyaz bir kaya şeklinde olup, çok sert ve ısıya dayanıklı, doğada tuz bileşikleri şeklinde bulunmaktadır. Bor elementinin amorf bir toz halindeki rengi koyu kahverengi olup, çok gevrek ve monoklinik kristal halinin rengi ise sarımsı kahverengidir. Elmaştan sonra en sert elementtir (Bozkır, 1995).

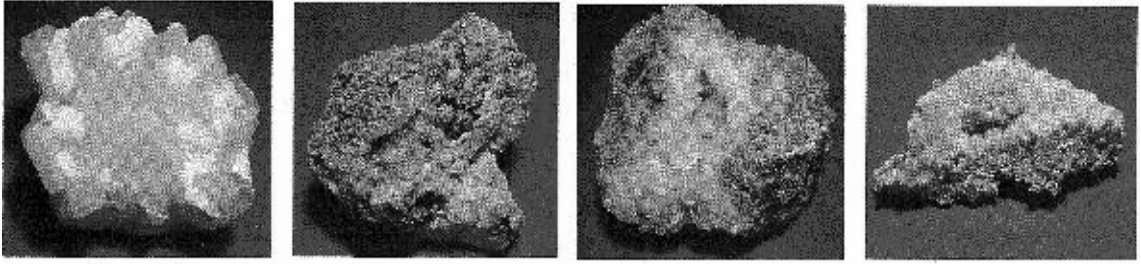
Bor bileşikleri binlerce yıldır bilinmesine rağmen elementer borun keşfi 1808 yılında Gay – Lussac, Louis Jacques Thenard ve Sir Davy tarafından, bor oksidin potasyum ile ısıtılmasıyla elde edilmiştir. Daha saf bor, ancak bromit ve klorit formlarının tantalyum flamenti vasıtasıyla hidrojenle reaksiyona sokulması sonucu elde edilmektedir. Temel hal elektron konfigürasyonu  $1s^2 2s^2 2p^1$  'dir. İlk üç iyonlaşma enerjisi  $800.6 \text{ kJ/mol}$ ,  $2427.1 \text{ kJ/mol}$ ,  $3659.7 \text{ kJ/mol}$  olup III A grubunun diğer elementlerinin iyonlaşma enerjilerinden büyüktürler (Greenwood, 1975; Gmelin, 1981).Yerkabuğu'nun ağırlık olarak yaklaşık % 0,001' ni bor elementi oluşturmaktadır (Bower, 1978). Bor elementinin yerkabuğundaki genel dağılımının çok az oluşuna karşın, belli ortamlardaki bor konsantrasyonlarının çok fazla orandaki artışı, ekonomik bor yataklarının oluşumunu sonuçlar (Helvacı, 2004). Doğada magmatik metamorfik kayalarda bor, borosilikat, tortul kayalarda ise daha çok boratlar halinde bulunur. Doğada bor içeren iki yüzü aşkın mineral vardır. Bunların çoğu nadir olarak bulunur ve ticari önemleri yoktur. Ticari önemi olanların çoğu borun oksijenli ve toprak alkalileri ile bileşikleridir (Anonim, 1980).

Boratlar öncelikle bor mineralleri ve borca zengin göl sularından farklı madencilik ve mineral proses teknolojileri ile üretilir. Her ne kadar 150 ye yakın bor minerali tanımlanmış

olsada, ticari önemi olan bor mineralleri borax, kolemanit, pandemit, kernit olarak sıralanabilir (Harben ve Dickson, 1985).

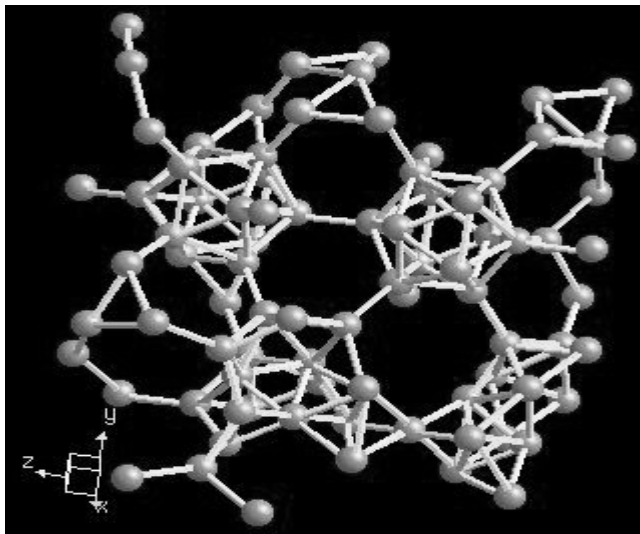
**Çizelge. 1. 1. 1.** DPT (Bor Tuzları –Trona – Kaya Tuzu –Sodyum Sülfat –Stransiyum) çalışma grubu raporu cilt II.

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, ABD
Kernit (Razorit)	Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> H <sub>2</sub> O	51	Kırka, ABD, Arjantin
Üleksit	NaCaB <sub>5</sub> O <sub>9</sub> 8H <sub>2</sub> O	43	Bigadiç; Kırka, Emet , Arjantin
Kolemanit	Ca <sub>2</sub> B <sub>6</sub> O <sub>11</sub> 5H <sub>2</sub> O	50,8	Emet, Bigadiç, Küçükler, ABD
Propertit	Na CaB <sub>5</sub> O <sub>9</sub> 5H <sub>2</sub> O	49,6	Kestelek, Emet, ABD
Pandemit(Priseit)	Ca <sub>4</sub> B <sub>10</sub> O <sub>19</sub> 7H <sub>2</sub> O	49,8	Sultançayır, Bigadiç
Borasit	Mg <sub>3</sub> B <sub>7</sub> O <sub>13</sub> Cl	62,2	Almanya
Szaybolit	MgBO <sub>2</sub> (OH)	41,4	Rusya
Hidroborasit	CaMgBO <sub>11</sub> 6H <sub>2</sub> O	50,5	Emet



ULEKSİT KOLEMANİT KOLEMANİT BORAKS  
Kırka-Eskişehir M. Kemalpaşa-Bursa M. Kemalpaşa-Bursa Kırka-Eskişehir

Şekil 1. 1. 1. Türkiye'deki en önemli bor bileşiklerinin resimleri (Energate Popüler Enerji Dergisi, Sayı 1 Mart 2002)



Şekil 1. 1. 2. Borun kristal yapısı.

Elementel bor, Şekil.1.1.2.' de görüldüğü gibi hexagonal kristal yapıya sahiptir. Kristal bor önemli ölçüde hafiftir, serttir, çizilmeye karşı mukavemetlidir ve ısıya karşı kararlıdır. Oda sıcaklığında zayıf elektrik iletkenliğine sahip bor, yüksek sıcaklıklarda iyi bir iletkendir. Kristal bor aynı zamanda kimyasal olarak inerttir. Bor hidroklorik ve hidroflorik asitler ile kaynatıldığında bozulmaz. Sadece çok ince öğütülmüş bor , konsantre nitrat asidi ile yavaş oksitlenir (Baykal, 2003).

## 1. 2. Bor Madenciliğinin Tarihçesi

Eski kaynaklarda boraksın MÖ. 2000 civarında Babiller, Mısırlılar ve Çinler tarafından kullanıldığı yer almakta ise de bunun kanıtları bulunmuş değildir. Bu karışıklık, Mısırlıların mumyalamada kullandıkları, bu gün trona olarak adlandırılan, sodyum karbonata verdikleri isim olan natron'un, Arap mineral sınıflandırmasında boraks olarak adlandırılmasından kaynaklanmaktadır. Anadolu'da bor rezervleri; Balıkesir iline bağlı Susurluk yakınlarındaki Aziziye'de Compaigne Industrielle Des Mazures isimli Fransız şirketin kurulması ve kalsiyum borat olan pandemitin işletilmesi ile başlar.

1887 yılında Londra' da kurulan The Borax Company şirketi Des Mazures şirketinin çoğunluk hisselerini satın alarak Türk pandemit üretimini kontrolü altına alır. Aynı dönemde ABD' de Borax Smith olarak anılan Francis Marion Smith borax üretimi ile ilgilenmekte ve üretimin % 85' ini elinde tutmaktadır. 1880' li yıllarda Calico dağları bölgesinde kalsiyum borat yatakları bulunmuş ve kolemanit ismi verilmiştir. F.M. Smith Borax Consolidated Limited (BCL) şirketini kurarak 1900'lü yılların başında dünya bor üretiminin neredeyse tamamını kontrol etmeye başlamıştır.

1935' li yıllarda Etibank ve Maden Teknik Arama Enstitüsü kurularak, 1947'li yıllarda ise Bigadiç, Emet ve Kestelek bölgelerinde yeni rezervler bulunarak işletilmeye başlanmıştır (Travis ve Coks, 1984).1960 yılında Kırka'da sodyum boratların keşfi ile Anadolu'da bor madenciliği gelişmeye başlamış ve Türkiye yıllar boyunca Avrupa'daki borik asit üreticilerine kolemanit sağlamıştır. Bundan dolayı Türkiye bugün dünyanın en büyük borat üreticisi konumundadır (Sprague, 1992).

### 1. 3. Başlıca Bor Mineralleri

Bor mineralleri, bileşimlerindeki kristal suyunun ve sodyum, kalsiyum, magnezyum gibi elementlerin miktarına göre isimlendirilirler. Bir çok doğal bor mineralinin kristal sisteminin halen tayin edilememiş olması nedeniyle sistematik bir minerolojik sınıflandırma yapılamamıştır. Minerallerin içindeki kristal suyu, hidroksit ve halojen miktarına göre bir sınıflandırma;

- Kristal suyu olmayan bor mineralleri
- Kristal sulu bor mineralleri
- Hidroksit veya halojenli bor mineralleri
- Karışık bor mineralleri şeklinde yapılabilir.

**Çizelge. 1. 3. 1.** Bor minerallerinin sınıflandırılması (Türkiye Sınai Kalkınma Bankası AŞ. Bor ve Bor Bileşikleri)

Kristal Suyu Olmayan Bor Mineralleri	Kristal Sulu Bor Mineralleri	Hidroksit veya Halojenli Bor Mineralleri	Karışık bor mineralleri
Ludvigit (Mg,Fe <sup>2+</sup> ) <sub>2</sub> Fe <sup>3+</sup> BO <sub>3</sub>	Pinnoyit Mg(BO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> .3H <sub>2</sub> O	Hambergit Be <sub>2</sub> (OH)BO <sub>3</sub>	Lüneburgit Mg <sub>3</sub> B <sub>2</sub> (OH) <sub>6</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O
Paygeit (Fe <sup>2+</sup> Mg) <sub>2</sub> Fe <sup>3+</sup> BO <sub>5</sub>	Kernit Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> .4H <sub>2</sub> O	Tepleit Na <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .2NaCl.4H <sub>2</sub> O	Kahnit Ca <sub>2</sub> B(OH) <sub>4</sub> (AsO <sub>4</sub> )
Kotoyit Mg <sub>3</sub> (BO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Tinkalkonit Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> .2H <sub>2</sub> O	Bandilit Cu B <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .CuCl <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O	Sulfoborit Mg <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (BO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .7H <sub>2</sub> O
Jeremejevit AlBO <sub>3</sub>	Kolemanit Ca <sub>2</sub> B <sub>6</sub> O <sub>11</sub> .5H <sub>2</sub> O	Borasit Mg <sub>3</sub> B <sub>7</sub> O <sub>13</sub> Cl	Seamanit Mn <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> )(BO <sub>3</sub> ).3H <sub>2</sub> O
Varvikit (Mg,Fe) <sub>3</sub> Ti(BO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	Uleksit Na CaB <sub>5</sub> O <sub>9</sub> .8H <sub>2</sub> O	Hilgardit Ca <sub>8</sub> (B <sub>6</sub> O <sub>11</sub> ) <sub>3</sub> Cl <sub>4</sub> .4H <sub>2</sub> O	Aşerit Mg <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>9</sub> .H <sub>2</sub> O
Nordenskiöldin CaSn(BO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Probertit Na CaB <sub>5</sub> O <sub>9</sub> .5H <sub>2</sub> O	Parahilgardit Ca <sub>8</sub> (B <sub>6</sub> O <sub>11</sub> ) <sub>3</sub> Cl <sub>4</sub> .4H <sub>2</sub> O	Vansenit (Fe,Mg) <sub>2</sub> FeBO <sub>3</sub>

**a. 3. 1. Boraks (Tinkal)  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$** 

Tabiatta genellikle renksiz ve saydam olarak bulunur. Ancak içindeki bazı maddeler nedeniyle pembe, sarımsı, gri renklerde de bulunabilir. Sertliği 2-2.5, özgül ağırlığı  $1.7 \text{ g/cm}^3$  ve  $\text{B}_2\text{O}_3$  içeriği % 36.5' dir. Tinkal suyunu kaybederek kolaylıkla tinkalkonite dönüşebilir. Kille arakatlı tinkalkonit ve pandemit ile birlikte bulunur. Ülkemizde Eskişehir-Kırka yataklarından üretilmektedir.



**Şekil 1. 3. 1. 1.** Boraks (Tinkal)  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (Not: [www.mta.gov.tr](http://www.mta.gov.tr) internet sayfasından alınmıştır ).

**a. 3. 2. Kernit (Razorit)  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$** 

Tabiatta renksiz, saydam uzunlamasına iğne şeklinde küme kristaller halinde bulunur. Sertliği 3, özgül ağırlığı  $1.95 \text{ g/cm}^3$  ve  $\text{B}_2\text{O}_3$  içeriği % 51' dir. Soğuk suda az çözünür. Kırka'da Na-borat kütlelerinin alt kısımlarındadır. Dünya' da ise Arjantin ve ABD' de bulunur.

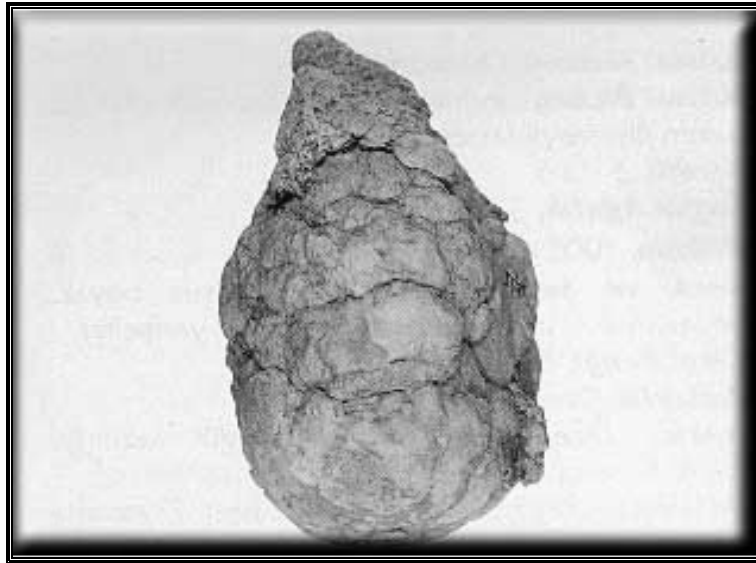




Şekil 1. 3. 2. 1. Kernit (Razorit)  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ( Not: [www.mta.gov.tr](http://www.mta.gov.tr) internet sayfasından alınmıştır ).

### 1. 3. 3. Pandermit $\text{Ca}_4\text{B}_{10}\text{O}_{19} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

Beyaz renkte olup kireçtaşına benzer. Yumrular ve düzenli olmayan yığınlar halinde bulunur. Kalsiyum borat hidrati olup sertliği 3-3.5 ve yoğunluğu 2.42 olarak bilinir. Türkiye’de Sultançayırı ve Bigadiç yataklarında gözlenmektedir.  $\text{B}_2\text{O}_3$  içeriği % 49.8’ dir. Sıcak su kaynağı neticesinde oluştuğu düşünülmektedir.



Şekil 1. 3. 3. 1. Pandermit  $\text{Ca}_4\text{B}_{10}\text{O}_{19} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (Not: [www.mta.gov.tr](http://www.mta.gov.tr) internet sayfasından alınmıştır ).

### 1. 3. 4. Kolemanit $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Monoklinik sistemde kristallenen kolemanit bir kalsiyum borat hidratıdır. Prizmatik kristaller halinde veya masif agregatlar halinde bulunur. Sertliği 4-4.5, özgül ağırlığı 2.42' dir. Parlaklığı camsıdır. Sıcak klor asidinde erir ve borik asit oluşturur. Türkiye'de en fazla bulunan bor mineralidir. Türkiye'de Emet, Bigadiç, Kestelek yataklarında, dünyada ABD' de bulunur. Pandermit, üzerine meteorik suların etkisiyle bozuşup ayrışmış ve kolemanit oluşmuştur.  $\text{B}_2\text{O}_3$  içeriği % 50.8'dir.



Şekil 1. 3. 4. 1. Kolemanit  $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (Not: [www.mta.gov.tr](http://www.mta.gov.tr) internet sayfasından alınmıştır).

### a. 3. 5. Probertit $\text{NaCaB}_5\text{O}_9\cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Kirli beyaz, açık sarımsı renklere olup ışınal ve lifsi şekilli kristaller şeklinde bulunur. Kristal boyutları 5 mm ile 5 cm arasında değişir.  $\text{B}_2\text{O}_3$  içeriği % 49.6 olarak bilinir. Probertit daha çok kernit yataklarında kolemanit ve pandermit ile beraber bulunur. Kristal olarak nadir bulunur. Camsı parlaklıkta olup saydamdır. Sertliği 3.5 ve yoğunluğu 2.14 olarak bilinir.

### 1. 3. 6. Hidroborasit $\text{CaMgB}_6\text{O}_{11}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Kalsiyum magnezyum borat hidratı olan hidroborasit, kolemanit yataklarında yan mineral olarak bulunur. Lifsi bir dokuya sahiptir. Kristal sistemi monoklinik olup kristal veya kompakt kütle halinde bulunur. Sertliği 2-3 arası, yoğunluğu 2.16 olup  $\text{B}_2\text{O}_3$  içeriği % 50.5 olarak bilinmektedir ( Anonim, 2002).



Şekil 1. 3. 5. 1. Hidroborasit  $\text{CaMgB}_6\text{O}_{11}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Not: [www.mta.gov.tr](http://www.mta.gov.tr) internet sayfasından alınmıştır).

### 1. 4. Bor Yatakları ve Rezervler

Dünyada bilinen bor ana yatakları için bir çok jenetik sınıflandırma öne sürülmüştür. Borat yataklarının başlıca üç bölge ile ilgili olduğu düşünülmektedir.

- 1- Derinlik kayaları ile ilgili yataklar
- 2- Volkanik etkinliklerle ilgili yataklar
- 3- Denizel tortullarla ilgili yataklar

A ve B türündeki yataklar ekonomik bakımdan en önemli yataklardır. Örneğin, Sovyetler Birliğinde A tipi yataklar, Türkiye ve ABD de B tipi yataklar önem taşımaktadırlar. Türkiye'deki tüm bor yatakları volkanik etkinliklerle ilişkili olduğundan B tipinde toplanırlar.

Volkanik etkinliklerle ilişkili olan B tipindeki yataklar için daha ayrıntılı bir sınıflandırma ise şu şekilde yapılmıştır;

- ✓ Sondajla veya doğal olarak çıkarılan, sassolit üreten buhar damarları (İtalya, Tuscony)
- ✓ Termal kaynak eriyikleri (Japonya, ABD, Kaliforniya)
- ✓ Termal kaynak yatakları (Arjantin, Jujuy; ABD, Cheleo)
- ✓ Çamur akıntısı (Arjantin, Jujuy)
- ✓ Çöl gölü (ABD, Searles gölü)
- ✓ Yüzeyde veya yüzeye yakın playe (Nevada, ABD; Bolivya, Peru)
- ✓ Gömülmüş, başkalaşmış veya az yada hiç değişim geçirmeyen eski playalar (Salta, Arjantin)
- ✓ Gömülmüş, başkalaşmış veya az yada orta derecede değişim gösteren eski playe veya göl yatakları (Emet, Kırka, Bigadiç, Kestelek, Türkiye; Kaliforniya, ABD; Salta, Arjantin)

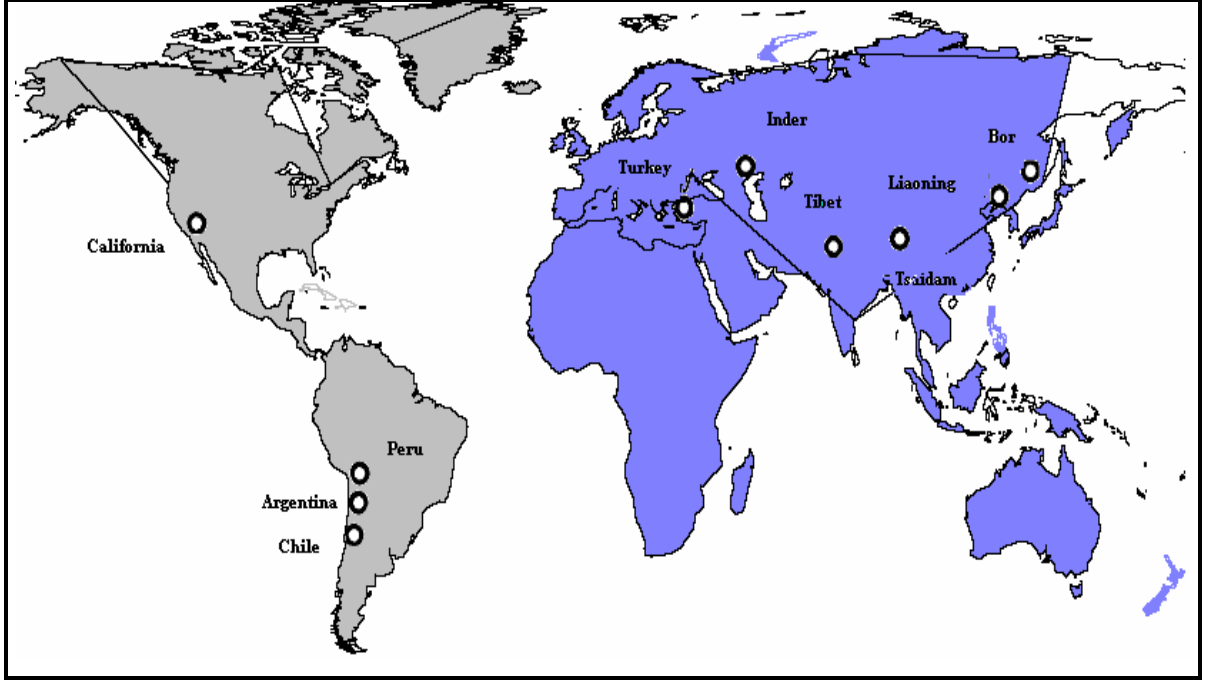
Volkanik etkinliklerle ilişkisi olan denizel bor yatakları hiçbir yerde gözlenmemiştir. Bor minerallerinin bileşimsel ve yapısal özellikleri yataktan yatağa önemli farklılıklar gösterir. Buna karşın bor mineralleri genellikle Ca, Ca-Na, Na, Mg, ve Sr boratları olarak görülür. Denizel olmayan bir çok ekonomik bor yataklarının ana bileşenleri Ca ve Na boratlarıdır (Aristarain ve Hurlbut, 1972). Türkiye bor yatakları, dünyanın en büyük ve en yüksek tenörlü (sırasıyla % 30.29 ve 25 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) kolemenit, pandemit ve boraks (tinkal) yatakları olup, dünya ihtiyacını 500 yıl tek başına karşılayacak boyuttadır. Türkiye’deki bor yatakları madencilik yönünden kolay çıkarılabilir özellikte olup dünya ham bor gereksiniminin % 95’ i Türkiye tarafından sağlanmaktadır (Anonim, 2004).

Türkiye’deki bor yataklarını Batı Anadolu’nun Bursa, Balıkesir, Kütahya ve Eskişehir il sınırları içinde üst tersiyer katmanları arasında yer alır (Şekil.1.4.1). Borat yataklarının bulunduğu alanlar Eosen derin denizini izleyen Miosen ve Oligosen deniz çekilmelerinin sonucunda gelişen göl bölgeleridir. Brinkmann’a (1971) göre oldukça önemli olan Batı Anadolu iklimi üst Miosende önemli değişimler göstermiş ve bugün izlerini kömür yatakları olarak gözlediğimiz ormanlık ve bataklıklar steplere dönüşmüştür. İklimin kuraklaşması, denizel alanların gölsel bölgelere dönüşümüne ilave olarak volkanizmanın yoğunluk kazanması, borat yataklarının gelişimi için gerekli ortamı hazırlamıştır.



Şekil. 1. 4. 1. Batı Anadolu borat yataklarının dağılımı (Özpeker'den, 1969).

Borun ekonomik olarak kabul edilebilecek konsantrasyona ulaştığı sayılı miktarda alan vardır Bor, doğada ortalama olarak karasal sularda 0.1 ppm, yer kabuğunda 3 ppm ve deniz suyunda 4.6 ppm oranlarında bulunan ender bir elementtir. (Helvacı, 2004).



Şekil. 1. 4. 2. Dünya borat yataklarının dağılımı (Helvacı'dan, 2004)

Çizelge. 1. 4. 2. Ülkemizdeki bor mineralleri ve rezervleri (Eti Holding AŞ)

İl/ilçe	Bor mineralleri	Cevher rezervi (1000 ton)	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> tenörü %	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> içerikli rezerv(1000 ton)
Balıkesir/Bigadiç	<b>Kolemanit Uleksit</b>	<b>1.029.722</b>	<b>35</b>	<b>360.403</b>
Kütahya	<b>Kolemanit Uleksit Meyerhofferit Probertit</b>	<b>886.743</b>	<b>35</b>	<b>310.360</b>
Emet	<b>Tünelit Hidroborasit</b>			
Eskişehir/kırka	<b>Tinkal Uleksit Kolemanit Kernit</b>	<b>518.535</b>	<b>25</b>	<b>129.634</b>
Bursa/kestelek	<b>Kolemanit Probertit Meyerhofferit Hidroborasit Uleksit</b>	<b>8.142</b>	<b>35</b>	<b>2.850</b>
Toplam		<b>2.443.142</b>		<b>803.247</b>

Çizelge. 1. 4. 3. Dünya bor rezervi ve ülkelerin rezerv ömrü (Eti Holding AŞ)

ÜLKE	GÖRÜNÜR EKONOMİK REZERV	TOPLAM REZERV (GÖR. +MUH. +MÜM. )	GÖRÜNÜR EKONOMİK REZERV ÖMRÜ(YIL)	TOPLAM REZERV ÖMRÜ (YIL)
	BİN TON B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			
TÜRKİYE	375. 000	644. 000	240	412
ABD	45. 000	105. 000	33	76
RUSYA	28. 000	140. 000	16	78
ÇİN	27. 000	36. 000	17	23
ŞİLİ	8. 000	41. 000	5	26
BOLİVYA	4. 000	19. 000	3	12
PERU	4. 000	22. 000	3	14
ARJANTİN	2. 000	9. 000	1	6
SİRBİSTAN	3. 000	3. 000	2	2
<b>TOPLAM</b>	<b>496 000</b>	<b>1 019 000</b>	<b>317</b>	<b>652</b>

Tablolardan da görüleceği gibi şimdiye kadar yapılan arama sonucuna, % B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bazında ülkemizin toplam dünya bor rezervlerindeki payı % 63, dünyadaki en büyük üretici durumundaki US Borax' ın kontrolü altındaki bor rezervlerinin (ABD ve Arjantin) payı ise % 11 civarındadır. Bu veriler Türkiye' nin dünyanın en büyük bor kaynaklarına sahip olduğunu açıkça göstermektedir. ABD ve Türkiye dünyanın en büyük iki bor bileşikleri üreticisidir. Bu iki ülkenin toplamı, dünya bor rezervlerinin yaklaşık % 90' nını oluşturur (Harben, 1995).

### 1. 5. Bor Ürünleri ve Kullanım Alanları

Bor doğada asla serbest halde bulunmaz fakat değişmez bir şekilde, diğer elementlerin oksitleri ile birleşiminden B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> olarak oluşur. Endüstrinin çeşitli dallarında kullanılan bor bileşimleri, bor içeren cevherlerden üretilir (Kemp, 1956). Farklı kullanım alanları ve yararları

bulunan bor minerali, uygarlığın ilk zamanlarından itibaren bilinmektedir. Altın ve gümüş kuyumcuları tarafından akışkanlığı artırdığı için; seramikçiler tarafından ise sırlama işinde kullanılmıştır. Ayrıca mikrop öldürme özelliğinden dolayı Mısırlılar tarafından yine tedavi amaçlı ve mumyalama işlerinde; Eski Yunanlılar tarafından ise temizlik maddesi olarak kullanıldığı tahmin edilmektedir

Bor mineralinin kullanım alanlarına dair ilk yazılı metine ancak, 762 senesinde Arap yerleşimleri çevresinde rastlanıyor. Bu tarihten kısa bir süre sonra Çin'e; sonrasında da Avrupa'ya, kimyaya ilişkin Arapça dilinde yazılan kaynakların çevrilmesi sonucu 12. ve 13. yüzyılda taşınmıştır. 15. yüzyıla gelindiğinde, boraks ticareti Venediklilerin eline geçmiş ve 200 yıl kadar onlar tarafından devam ettirilmiştir. 17. yüzyılda Hollandalılar ticareti üstlenmiş, işlenmesi konusunda da oldukça fazla bir bilgi birikimine sahip olmuşlardır. 1900'lü yıllara gelindiğinde İtalya'da keşfedilen doğal borik asit, Avrupa pazarının ihtiyacını büyük oranda karşılamıştır. Bu tarihlerden sonra dünyanın çeşitli yerlerinde borat yatakları keşfedilmiştir (Serpek, 2003).

Endüstride çok yaygın ve çok çeşitli kullanım alanlarına sahip bor bileşiklerinin önemi ve kullanım alanları gün geçtikçe artmaktadır. Günümüzde 400'den fazla üründe vazgeçilmez bir element olarak kullanılmaktadır. Kullanım alanlarını günlük hayatımızın hemen her yerinde görmek mümkündür. Bor camlarda, motor yağlarında ve çelik jantlarda, araba boyalarının içine katılarak parlaklığı ve kolay çizilmemeyi sağlıyor. Lastiklerin içindeki çelik teller borla güçlendiriliyor, bilgisayarlardan wolframene kadar bilgi akışını kesintisiz sağlayan ince optik liflerde bor olmadan sağlam olmuyor, tarım ilaçlarında ve gübrelere, gıda ve hamur işi yapılan kalıplarda da bor kullanılıyor (Anonim, 2000). Boratların, cam, seramik, deterjan içeren endüstrilerde çok çeşitli uygulama alanları mevcuttur. Yine boratlar yüksek gerilime dayanıklı cam elyafı imalinde kullanılır. Ayrıca bor optik cam, borcam, ve evsel pyrex gibi özel camlarda dayanımı arttırmada, ısı yalıtımında kullanılmaktadır. Düşük termal genişleme seviyesi vermesi açısından önemlidir. Bor bileşikleri yakma yüzeyi ile oksijenin temasını engelleyerek, alevlenebilirliği geciktirme özelliğine sahip olduğundan dolayı, tekstilde alev geciktirici olarak kullanılır. Sodyum boratlar ve borik asit kereste, tahta parçaları, kağıt ve pamuk üretimi gibi selüloz maddelerde kullanılır (Şener ve ark., 2000).

Borun cam sanayi ve diğer endüstrilerdeki kullanımına ilişkin bazı bilgiler aşağıda özetlenmiştir.



### 1. 5. 1. Cam sanayi

Pencere camı, şişe camı gibi sanayilerde ender hallerde kullanılan bor, özel camlarda ise borik asit vazgeçilemeyen bir unsur olup, rafine sulu/susuz boraks, borik asit veya kolemanit/boraks gibi doğal haliyle kullanılmaktadır. Çok özel durumlarda potasyum pentaborat ve bor oksitler kullanılmaktadır. Bor, ergimiş haldeki cam ara mamulüne katıldığında onun viskozitesini arttırıp, yüzey sertliğini ve dayanıklılığını yükselttiğinden ısıya karşı izolasyonunun gerekli görüldüğü cam mamullerine katılmaktadır. ABD' de kullanılan bor oksitin % 9' u, B.Avrupa'da % 31' i cam gibi sanayilerde gerçekleşmektedir.

Cam elyafı, borosilikat camlar gibi cam tüketimi kategorileri arasında termal, kimyasal ve mekanik özellikleri açısından önemli farklılıklar söz konusudur. Bor oksit camlarda yüksek kimyasal dayanım, düşük termal genleşme ve düşük elektriksel özgül iletkenliğe sahiptir (Cook, 2000). Yalıtım tipi cam elyafında bor oksit oranı % 4 ve % 5 arasında olup, borosilikat, e-cam yada tekstil tipi cam elyafında ise bor oksit oranı % 6 ve % 10 arasındadır (Carr, 2000).

Cam Elyafı : Kullanılan bor oksidin ABD' de % 24' ü, B.Avrupa' da % 14' ü yalıtıcı cam elyafına harcanmaktadır. Ergimiş cama % 7 borik oksit verecek şekilde boraks pentahidrat veya üleksit-probertit katılmaktadır. Maliyetine bağlı olarak sulu veya susuz tipleri kullanılmakta, bazı hallerde de borik asitten yararlanılmaktadır. Arzulanan yalıtıcılık derecesine göre çeşitli spesifikasyonlar tanımlanır: R-1, R-7 gibi. Roll, lort veya sünger halinde imal edilmektedir. Optik cam elyafı, ışık fotonlarının etkin biçimde transferini sağlamaktadır. İngiliz Felecon'un ürettiği yeni bir elyaf saniyede 140 milyon baytı 27 km. uzağa taşıyabilmektedir. Bu lifler % 6 borik asit ihtiva etmektedir. Phillips' in Hollanda' daki fabrikasında bu lifler üretilmektedir.

Hafifliği, fiyatının düşüklüğü, gerilmeye olan direnci ve kimyasal etkilere dayanıklılığı nedeniyle plastiklerde, sinai elyaf , lastik ve kağıtta yer edinmiş olan cam elyaf, kullanıldığı malzemelere sertlik ve dayanıklılık kazandırmaktadır. Böylece sertleşmiş plastikler otomotiv, uçak sanayilerinde, çelik ve diğer metalleri ikame etmeye başlamıştır. Ayrıca spor malzemelerinde de (kayaklar, tenis raketleri v.b. ) kullanılmaktadır. Yapılmakta olan araştırmalar yeni kullanım alanlarının da olacağını göstermektedir.

Borosilikat camlar: Camın ısıya dayanmasını, cam imalatı sırasında çabuk ergimesini ve devitrifikasyonun önlenmesini sağlayan bor; yansıtma, kırma, parlama gibi özelliklerini de arttırmaktadır. Bor, camı asite ve çizilmeye karşı korur. Cam eriğinin % 0.5 ile % 0.23' ü bor oksitten oluşmaktadır. Örneğin Pyrex' de % 13.5 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vardır. Genellikle cama boraks, kolemanit, borik asit halinde karma olarak ilave edilmektedir. Otolar, fırınlar, çamaşır

makinaları, çanak/çömlek vb. de bu tür camlar tercih edilmektedir. ABD' de bu tür cam üreten 100' e yakın firma vardır.

### **1. 5. 2. Seramik sanayi**

Özellikle emayeye katılan hammaddelerin % 17-32' si borik oksit olup, sulu boraks tercih edilir. Emayelerin vizkozitesini ve dolgunlaşma ısını azaltan borik asit % 20 ye kadar kullanılabilir. Bazı hallerde borik oksit veya susuz boraks da kullanılır. Metalle kaplanan emaye onun paslanmasını önler ve görünüşüne güzellik katar. Çelik, alüminyum, bakır, altın ve gümüş emaye ile kaplanabilir. Emaye asite karşı dayanıklılığı artırır. Mutfak aletlerinin çoğu emaye kaplamalıdır. Banyolar, kimya sanayi teçhizatı, su tankları, silahlar v.b. de kaplanır. 1981 yılında İngiltere'nin seramik sır endüstrisinin yıllık borat tüketimi 4.000 ton civarındaydı. seramiği çizilmeye karşı dayanıklı kılan bor % 3-4 kolemanit halinde sırlara katılır.

### **1. 5. 3. Temizleme ve beyazlatma sanayi**

Deterjan ve sabunlarda mikrop öldürücü (jermisit) ve su yumuşatıcı etkisi nedeniyle % 10 boraks dekahidrat ve beyazlatıcı etkisini artırmak için toz deterjanlara % 10-20 oranında sodyum perborat katılmaktadır. Çamaşır yıkamada kullanılan deterjanlara katılan sodyum perborat aktif bir oksijen kaynağı olduğundan etkili bir ağartıcıdır. Perboratların çamaşır yıkamada klorlu temizleyicilerin yerini alması sıcak veya soğuk su kullanımına bağlıdır. Çünkü perboratlar ancak 55 °C' nin üstünde aktif hale geçerler (Anonim, 2002).

### **1. 5. 4. Yanmayı önleyici (geciktirici) maddeler ve ahşap endüstrisi**

Boratlar ve borik asit selülozik maddelere, ateşe karşı dayanıklılık sağlarlar. Tutuşma sıcaklığına gelmeden selülozdaki su moleküllerini uzaklaştırırlar ve oluşan kömürün yüzeyini kaplayarak daha ileri bir yanmayı engeller. Ateşe dayanıklı madde olarak selülozik yalıtım maddelerinin kullanımı borik asit artmasına yol açmıştır. Avustralya ve ABD' de bu daldaki tüketim oldukça hızlı bir artış göstermiştir. Ancak son zamanlarda borik asit tüketiminde bir azalma olduğu gözlenmektedir.

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

Boraks, borik asit ve disodyum oktaborat tetrahidrat gibi bor türevleri ahşap koruma endüstrisi' nde başarılı bir şekilde kullanılmaktadır. Bu maddeler fungusid, insektisit ve yangın geciktirici özelliklere sahip olup çeşitli konsantrasyonlarda suda çözünen eriyikleri halinde kullanılmaktadır. Ayrıca, insanlar ve hayvanlar için zehirli olmayan, kokusuz, renksiz emprenye maddeleridir. Borlu emprenye maddeleri ağaç malzemeye daldırma, batırma, fırça ile sürme, püskürtme ya da vakum-basınçlı yöntemlerle tatbik edilmektedir (Anonim, 2004). % 30' luk sodyum oktaborat çözeltisi ile muamele görmüş tahta malzeme yavaş yavaş kurutulursa bozunmadan ve küllenmeden uzun süre kullanılabilir (Baykal, 2003).

#### **1. 5. 5. Tarım ve bor**

Bitki örtüsünün gelişmesini artırmak veya önlemek amacıyla bor mineralleri kullanılmaktadır. Bor değişken ölçülerde, birçok bitkinin temel besin maddesidir. Bor eksikliği görülen bitkiler arasında yumru köklü bitkiler, şeker pancarı, kaba yoncalar, meyva ağaçları, üzüm, zeytin, kahve, tütün ve pamuk sayılmaktadır. Bu gibi hallerde susuz boraks ve boraks pentahidrat içeren karışık bir gübre kullanılmaktadır. Bu da, suda çok eriyebilen sodyum pentaborat veya disodyum oktaboratın mahsulün üzerine püskürtülmesi ile uygulanmaktadır. Bor, sodyum klorat ve bromosol gibi bileşiklerle birlikte otların temizlenmesi veya toprağın sterilleştirilmesi gereken durumlarda da kullanılmaktadır.

#### **1. 5. 6. Metalurji ve bor**

Yüksek sıcaklıklarda düzgün, yapışkan, koruyucu ve temiz, çapaksız bir sıvı oluşturmalarından dolayı boratlar demir dışı metal sanayiinde koruyucu bir cüruf oluşturu ve ergitmeyi hızlandırıcı madde olarak kullanılmaktadır. Bor bileşikleri, elektrolit kaplama sanayiinde, elektrolit elde edilmesinde sarf edilmektedir. Borik asit nikel kaplamada, fluoboratlar ve fluoborik asitler ise; kalay kurşun, bakır, nikel gibi demir dışı metaller için elektrolit olarak kullanılmaktadır. Alaşımlarda, özellikle çeliğin sertliğini artırıcı olarak kullanılmaktadır. Bu konuda ferrobor oldukça önem kazanmaktadır. Çelik üretiminde 50 ppm bor ilavesi çeliğin

sertleştirilebilme niteliğini geliştirmektedir. Kanada, Batı Almanya, Japonya ve ülkemizde çelik üretiminde florit yerine kolemanit kullanılmaktadır (Anonim, 2002).

### **1. 5. 7. Otomobil hava yastıkları ve antifriz**

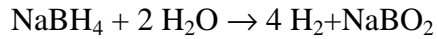
Hava yastıklarının hemen şişmesini sağlamak amacıyla bor kullanılmaktadır. Çarpma anında, elementel bor ile potasyum nitrat toz karışımı elektronik sensör ile harekete geçirilir. Sistemin harekete geçirilmesi ve hava yastıklarının harekete geçirilmesi için geçen toplam zaman 40 milisaniyedir. Ayrıca otomobillerde antifriz olarak ve hidrolik sistemlerde de kullanılmaktadır (Baykal, 2003).

### **1. 5. 8. Nükleer uygulamalar**

Atom reaktörlerinde borlu çelikler, bor karbürler ve titanbor alaşımları kullanılır. Paslanmaz borlu çelik, nötron absorbanı olarak tercih edilmektedir. Yaklaşık her bir bor atomu bir nötron absorbe etmektedir. Atom reaktörlerinin kontrol sistemleri ile soğutma havuzlarında ve reaktörlerin alarm ile kapatılmasında bor kullanılmaktadır (Topal, 2001).

### **1. 5. 9. Yakıt sektörü ve bor**

Millennium Cell firmasının geliştirdiği, sodyum bor hidrür esaslı bir kimyasal depolama teknolojisi olup sulu sodyum bor hidrür çözeltisinin tescilli bir katalizörle reaksiyona sokularak hidrojen ve sodyum meta borat oluşumuna dayanmaktadır. Bu sistemle dakikada 800-900 L hidrojen üretimi mümkün olmakla birlikte, reaksiyon sonucu herhangi bir gaz emisyonu söz konusu olmamaktadır. Yakıt pillerinde kullanılabilirliği ve iyi bir enerji taşıyıcı olması sebebiyle sodyum bor hidrürün, geleceğin yakıtı olacağı düşünülmektedir.



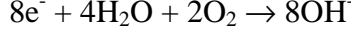
Millennium Cell bazı bor esaslı bileşiklerden direkt olarak elektrik elde etme sistemlerinin patentini almıştır. Bu işlem ise sadece elektro oksidasyona dayanır.

Bor hidrür anyonu için kimyasal reaksiyon;

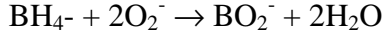


şeklinde gerçekleşir.

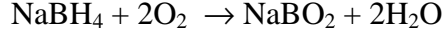
Denklemin ikinci tarafındaki elektronlar dış devreye doğru hareket eder ve elektronik aletler için elektrik gücü sağlar. Elektrik devresini tamamlamak için katot, elektronları almalıdır. Hava bir katot olabilir. Katot, bor hidrürden serbest kalan elektronlar için oksijeni kullanır ve hava katot olduğunda reaksiyon;



şeklindedir. Böylece devre tamamlanır ve bu reaksiyonlar akü kimyası oluşur.

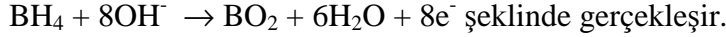


Sodyum bor hidrür akülerde negatif yüklü bor hidrürün ( $BH_4^-$ ) hepsi pozitif yüklü sodyum ( $Na^+$ ) atomları ile dengelenir ve son olarak aşağıdaki reaksiyon gerçekleşir.



Bor hidrür yakıt pilinin toplam elektrokimyasal reaksiyonu bor hidrür akü ile aynı şekilde gerçekleşir. Bor hidrür yakıt pili ve bor hidrür akü arasındaki temel fark; yakıt pili elektrik üretirken ve bor hidrür akü elektrik depolar.

Bor hidrür yakıt için elektrotta meydana gelen kimyasal olaylar;



Yakıtını havadaki oksijenden direkt olarak alan katodik (hava) elektron reaksiyonu ise;

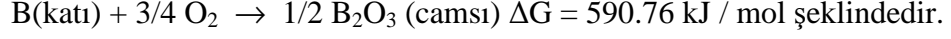


Elektrokimyasal enerjiyi elektrik enerjisine çeviren yakıt pillerinin, cep telefonlarından güç üretim santrallerine kadar geniş uygulama alanları ve farklı türleri vardır. Böyle bir yakıt pilinde sodyum bor hidrürün ağırlıkça % 44' lük çözeltisi kullanılırsa 1 litre çözeltiden 5.11 kwh enerji elde edilebilir ki bu değer 1 litre benzinden teorik olarak elde edilebilecek enerjinin % 56' sına eşittir.

Borun aşırı derecede patlama/yanıcılık özelliği olduğu ve ekzotermik olan kimyasal reaksiyonu sonucunda bir gaz emisyonunun olmadığı bilinmektedir. Bu özellikleri göz önüne alınarak, 1950' li yıllardan bu yana borun alternatif bir yakıt olarak kullanılması üzerine ABD, eski Sovyetler Birliği, Almanya, Fransa, Kanada gibi sanayileşmiş ülkelerde çalışmaların sürdüğü bilinmektedir. Saflaştırılmış borun, 3/4 oranında saf oksijenle yakma hücresine alınarak, pistonun sıkıştırılmasıyla sağlanan 100 bar basınç altında ekzotermik bir reaksiyona girmesine ve bunun sonucunda patlayarak pistonu yukarı hareket ettirmesine dayanmaktadır.

Sistemin girdisi saf bor ve % 99-100 derecesinde saf oksijendir. Oda sıcaklığında yanma, patlama özelliği olmayan bor, oksijenle 3/4 oranında karışım haline getirilerek basınca maruz

kaldığında patlama ve içten yanmalı motorlarda istenen itme kuvvetini sağlamaktadır. Sistemin çalışması sırasında meydana gelen kimyasal reaksiyon;



Bor yakıtı kullanmanın avantajları şöyle sıralanabilir;

- Bor yakıtı, kolaylıkla yanmayan bir yapıdadır. Dolayısıyla infilak etme, kıvılcımla, ateşle tutuşma riski yoktur. Bir kaza anında patlama meydana gelmeyecektir.
- Aynı ağırlıktaki hidrojen borun 11 misli hacim kaplar. Ayrıca hidrojenin kalın bir tank içinde tutulması da gerekmektedir. Bor yakıtları bir yakıt tankında değil, flement (iplik) yapısıyla bir makara üzerinde yer alacaktır. Uçuculuğu olmadığından yıllarca kullanılsa da eksilmeyecektir.
- Borun en büyük avantajlarından biri çevre dostu olmasıdır. Kimyasal reaksiyon denkleminde de görüleceği üzere, yanma sonrası gaz emisyonu olmamaktadır (Eraslan ve Karabaş, 2002).

#### **1. 5. 10. Borun süper iletken malzemelere ve süper kaygan yüzeylere katkısı**

Süper iletkenlik, sıcaklığın belli bir noktanın altına düşürülmesi ile tüm elektriksel direncin kaybolması anlamına geliyor. Bu belli sıcaklık ise, genel olarak  $-273 \text{ }^\circ\text{C}$  olan ‘mutlak sıfır’ noktasına yakın sıcaklıklardır. Ortamda böylesine düşük bir sıcaklık elde etmeye çalışmak, oldukça pahalı malzemeler ve teknoloji kullanmak anlamına geliyor. Bu nedenle araştırmacılar, süper iletkenleri görece yüksek sıcaklıklarda üretmeye yönelik çalışmalar yapmaktadır. Bunun anlamı, bir malzemeyi süper iletken hale getirmek için mutlaka  $-273 \text{ }^\circ\text{C}$ ’ yi tutturmaya gerek olmadığıdır. Başka bir deyişle, bir malzeme (magnezyum diborit gibi)  $-234 \text{ }^\circ\text{C}$ ’ de süper iletkenlik sağlayabilir. Gelecekte üretilecek diğer malzemeler, daha yüksek sıcaklıklarda süper iletkenlik sağlayabilir.

Santrallerde üretilen elektrik, hatlarla şehirlerimize taşınırken üzerlerinden geçtikleri malzemelerin elektriksel dirençleri yüzünden, oldukça büyük bir kayba uğramaktadır. Elektriksel direncin olmaması, enerji kaybının da olmamasını beraberinde getirmektedir. Bununla beraber, süper iletkenlerin bir diğer yararı olarak mikro elektronikte aşırı ısının önlenildiğine değinilebilir. Bilgisayarlarımızda kullandığımız entegreler, çipler vs. gibi düzenekler, daima ısınma problemiyle karşı karşıya kalmaktadır. Isınma problemi, bu devrelerde kullanılan malzemelerin dirençlerinin olmamasından kaynaklanmaktadır. Süper iletkenlerin bu devrelerin

yapılmasında kullanılması, artık elektronik cihazlarımızdaki yanma sorununu ortadan kaldıracaktır.

Sürtünme, bilimin aşmaya çalıştığı önemli bir problemdir. Borun bu problemin çözümüne dair oynadığı rolün kritik bir yeri bulunmaktadır. Borik asit özelliklerinden yararlanılarak yapılan ve sürtünmeyi neredeyse ortadan kaldıran karbon film kaplaması, çözüme dair önemli bir adımdır. Düşük sürtünme katsayısı, ki bu karbon filmde 0.001 gibi çok düşük bir değerdir, malzemelerin kullanılışı ve ömrü açısından büyük önem teşkil etmektedir. Örneğin, sanayide kullanılan makineler için sürtünme ciddi bir sorundur. Hem enerji kaybına neden olur, hem de malzemelerin ömrünü kısaltır. Aynı durum tabii ki günlük hayatta kullandığımız şeyler için de geçerli. Bu malzemelerin yüzeylerini karbon film ile kapladığımızda, ki karbon film metal yüzeylere çok iyi yapışmaktadır, hem enerji tasarrufu sağlamış hem de parçaların aşınımını çok büyük bir oranda azaltmış ve dolayısıyla bakım masraflarını çok düşük seviyelere indirmiş oluruz (Serpek, 2003).

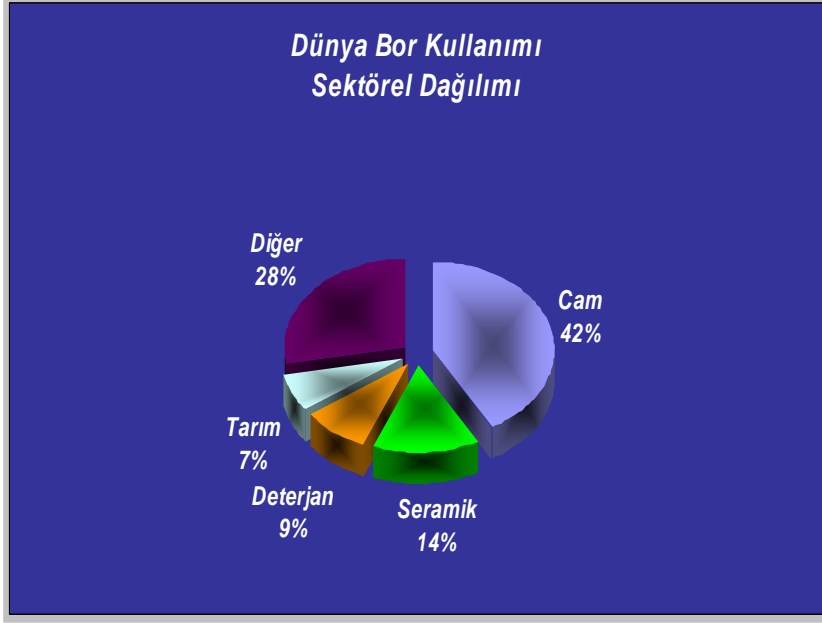
### **1. 5. 11. Borun lityum-bor-fosfat bileşiklerindeki önemi**

Lityum elementi içeren metal-bor-fosfatlı bileşikler, endüstri ve teknolojik malzemelerde önemli bir yere sahiptir. Örneğin  $\text{LiFePO}_4$  bileşiği, tekrar şarj edilebilir pillerde kullanılan bir malzemedir. Bu bileşiğin üretim maliyetlerinin ucuz olması, toksik etkisinin bulunmaması, nem çekmemesi ve çevre dostu olması nedeniyle bu malzemenin endüstriyel ve teknolojik önemini arttırmıştır. Ultraviyole (UV) ışın kaynakları yüksek yoğunluklu optik disk yapımı, elektronik, malzeme hazırlama ve medikal işlemlerde fazla miktarda talep edilmektedir. Pek çok uygulamada lazer ışınlarının doğrudan üretimi için uygun frekans ve güç özelliklerine sahip kaynak bulunmamaktadır. İstenilen güç ve frekans, lazer demetinin non-lineer optik kristalden geçirilmesi ile elde edilmektedir.

Boratlar, kendilerine özgü kristal ve elektronik yapıları, yüksek ölçüde polarize olabilmeleri, mükemmel şeffaflık ve non-lineer özellikleri, iyi mekanik ve kimyasal parametrelere sahip olmaları nedeniyle yeni non-lineer optik malzemelerin keşfi ve tanımlanmasında çarpıcı bir aday olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu nedenlerle, son zamanlarda yapılan araştırmalar, boratların sentezlenmesi ve karakterizasyonu üzerinde odaklanmıştır.

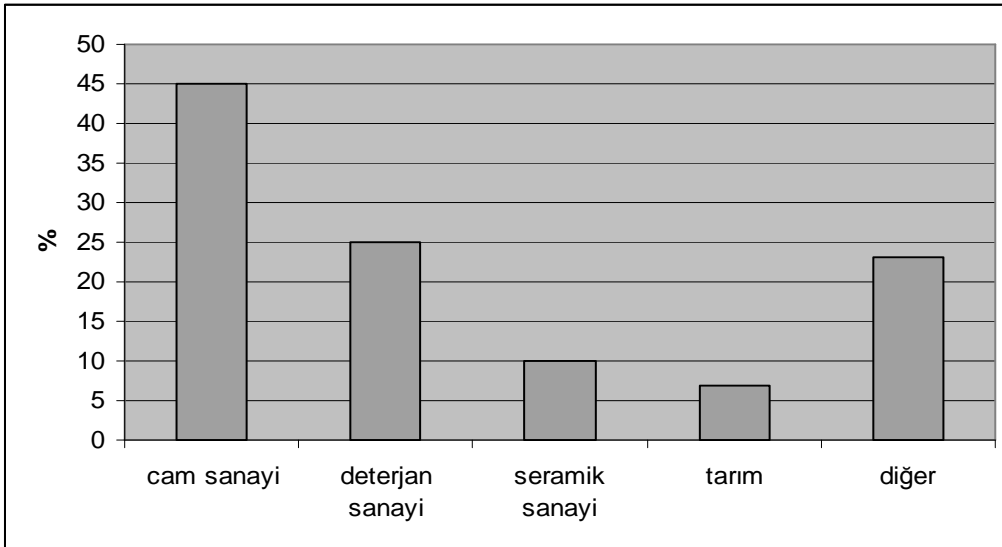
En çok bilinen lityum borat bileşiği olan  $\text{LiB}_3\text{O}_5$  (LBO), 1989'daki ilk keşfinden günümüze dek non-lineer optik uygulamalarda kullanılan en önemli kristal haline gelmiştir.

Yüksek bozulma eşiği, çok geniş geçiş aralığı ve kimyasal kararlılık gibi özelliklere sahip olması nedeniyle LBO, kaynak, radar, lazer silahları yapımı, cerrahi ve haberleşme gibi alanlarda yaygın olarak kullanılmaktadır (Anonim, 2004).



Şekil 1. 5. 11. 1. Dünya bor kullanımı sektörel dağılımı (Eti Holding AŞ).

Dünya toplam bor tüketiminin % 20' si yalıtım camı elyafı, % 14' ü tekstil cam elyafı, % 8' i borosilikat cam üretiminde olmak üzere toplam % 42' si cam sanayinde kullanılmaktadır. Deterjan sanayi tüketimi toplamının % 9' u kadardır. Seramik, tarım ve diğer kullanım alanları sırasıyla toplamın % 14, % 7 ve % 28 dolayındadır.



Şekil 1. 5. 11. 2. Türkiye bor kullanımı sektörel dağılımı (Eti Holding AŞ).



Türkiye’ de bor kullanımında sektörel dağılım yukarıdaki grafikte gösterildiği gibidir. Bor madenlerinin rafine bor üretimi dışındaki tüketiminin en yüksek olduğu metalurji sektöründe demir-çelik endüstrisindeki üretim artışları önemli rol oynamaktadır

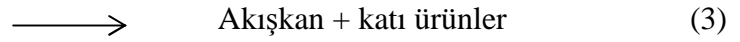
**Çizelge. 1. 5. 11. 1.** Bor elementinin kullanım alanları ve yerleri ( Not: [www.maden.org.tr](http://www.maden.org.tr) internet adresinden alınmıştır)

<b>KULLANIM ALANI</b>	<b>KULLANIM YERLERİ</b>
<b>Askeri &amp; Zırhlı Araçlar</b>	Zırh plakalar, seramik plakalar, ateşli silah namluları vb.
<b>Cam Sanayi</b>	Borosilikat camlar, laboratuvar camları, uçak camları, borcam, pyrex, izole cam elyafı, tekstil cam elyafı, optik lifler, şişe, diğer düz camlar, otomotiv camları vb.
<b>Elektronik ve Bilgisayar Sanayi</b>	Mikro chipler, LCD ekranları, CD-sürücüler, akım levhaları, bilgisayar ağlarında; ısıya-aşınmaya dayanıklı fiber optik kablolar, yarı iletkenler, vakum tüpler, dielektrik malzemeler, elektrik kondansatörleri, kapasitörler, gecikmeli sigortalar, bataryalar , laser yazıcı tonerleri vb.
<b>Enerji Sektörü</b>	Güneş enerjisinin depolanması, güneş pillerinde koruyucu olarak, hücre yakıtları vb.
<b>Fotoğrafçılık ve Görüş Sis.</b>	Kamera, mercek camları, fotoğraf makineleri, dürbünler ve film imalatları,
<b>İlaç ve Kozmetik Sanayi</b>	Dezenfekte ediciler, antiseptikler, diş macunları, lens solüsyonları, kolonya, parfüm, şampuan vb.
<b>İletişim Araçlarında</b>	Cep telefonları, modemler, televizyonlar vb.
<b>İnşaat Sektöründe</b>	Çimentoya mukavemet artırıcı ve izolasyon amaçlı olarak,
<b>Kağıt Sanayi</b>	Beyazlatıcı olarak,
<b>Kauçuk ve Plastik Sanayi</b>	Naylon, plastik malzemeler vb.
<b>Kimya Sanayi</b>	Elektrolitik işlemler, flotasyon ilaçları, banyo çözeltileri, katalistler, atık temizleme amaçlı olarak, petrol boyları, yanmayan ve erimeyen boyalar, tekstil boyları, yapıştırıcılar, korozyon önleyiciler, mürekkep, pasta ve cilalar, kibrit, kireçlenme önleyicileri, dezenfektan sıvılar, sabun, toz deterjanlar, toz beyazlatıcılar, parlaticılar mumyalama vb.
<b>Koruyucu</b>	Ahşap malzemeler, ağaçlarda koruyucu, boya ve vernik kurutucularında,
<b>Makine Sanayi</b>	Manyetik cihazlar, zımpara ve aşındırıcılar kompozit malzemeler vb.
<b>Metalürji</b>	Kaplama sanayinde elektrolit olarak, paslanmaz ve alaşımli çelik, sürtünmeye - aşınmaya karşı dayanıklı malzemeler, kaynak elektrotları, metalurjik flaks, refrakterler, briket malzemeleri, lehimleme, kesiciler kompozit malzemeler, zımpara ve aşındırıcılar vb.
<b>Nükleer Sanayi</b>	Reaktör aksamları, nötron emiciler, reaktör kontrol çubukları, nükleer kazalarda güvenlik amaçlı ve nükleer atık depolayıcı olarak,
<b>Otomobil Sanayi</b>	Hava yastıklarında, hidroliklerde, plastik aksamda, yağlarda ve metal aksamalarda, ısı ve ses yalıtımı sağlamak amacıyla, antifrizler vb.
<b>Seramik Sanayi</b>	Emaye, sır, fayans, porselen boyları vb.
<b>Spor Malzemeleri</b>	Kayak aksamları, tenis raketleri, balık oltaları, golf sopaları vb.
<b>Tarım Sektörü</b>	Biyolojik gelişim ve kontrol kimyasalları, gübreler, böcek-bitki öldürücüler, yabancı otlar vb.
<b>Tekstil Sektörü</b>	Isıya dayanıklı kumaşlar, yanmayı geciktirici ve önleyici selülozik malzemeler, izolasyon malzemeleri vb.
<b>Tıp</b>	Ostreopoz tedavilerinde, psikiyatride, kemik gelişiminde ve menopoz tedavisinde, BNTC beyin kanserlerinin tedavisinde, manyetik rezonans,
<b>Uzay ve Havacılık Sanayi</b>	Sürtünmeye-aşınmaya ve ısıya dayanıklı malzemeler, roket yakıtı, uydular, uçaklar, helikopterler, zeplinler, balonlar vb.

## 1. 6. Reaksiyon Kinetiği

### 1. 6. 1. Akışkan-katı reaksiyonları

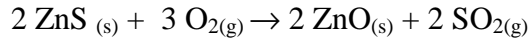
Heterojen reaksiyonlarda bir gaz yada sıvı akışkan katı ile teması sonucu reaksiyon vererek ürünlere dönüşür. Oluşan reaksiyonlar aşağıdaki gibi açıklanabilir;



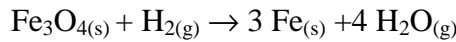
Katı parçacıkların büyüklüğü, 2. ve 3. reaksiyonlar tarafından katı bir ürün oluşturdukları yada kabuk teşkil etmeyen bir kül olarak kalan büyük miktarda safsızlık içerdikleri zaman, reaksiyon esnasında değişmeden kalır. Parçacıkların büyüklüğü, 1. reaksiyonda saf B kullanıldığında yada kabuk teşkil eden bir ürün oluştuğunda reaksiyon esnasında büzülür.

Akışkan - katı reaksiyonlar çok çeşitli olup, endüstriyel alanda büyük bir öneme sahiptir. Bunların içinden katının reaksiyon sırasında boyutunda sezilebilir bir değişimin olmadığı reaksiyonlar şöyle sıralanabilir;

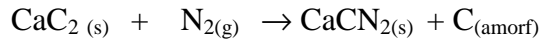
- Sülfür cevherinin metal oksit ürünlere oksidasyonu reaksiyonu ve bu reaksiyona örnek olarak çinko oksidin eldesi verilebilir



- Atmosferde indirgenme ile oksitlerinden metallerin eldesi reaksiyonları ve bu reaksiyonlara örnek olarak demirin eldesi verilebilir;

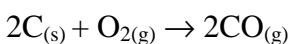
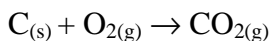


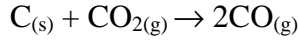
- Kalsiyum siyanad oluşumu için kalsiyum karbürün nitrojenasyonu reaksiyonu ve bu reaksiyona örnek olarak aşağıdaki reaksiyon verilebilir;



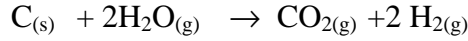
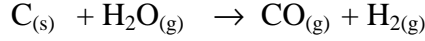
- Metal kaplama gibi, katıların koruyucu yüzey işlemi reaksiyonları

Akışkan-katı reaksiyonlarının en yaygın örnekleri, katı büyüklüğünün değiştiği kömür briketleri, tahta gibi maddelerin karbonlu reaksiyonlarıdır. Örneğin, aşağıdaki reaksiyonlarla, bir miktar hava ile gaz üretilirken,



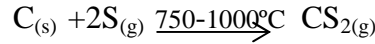


su buharı ile su gazı eldesi gerçekleşir;

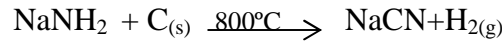


Katı büyüklüğünün değiştiği diğer reaksiyonlar;

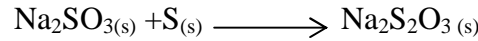
- 1) Elementlerden karbon di sülfürün üretimi



- 2) Sodyum amiddan sodyum siyanad üretimi



- 3) Sodyumsülfid ve sülfürden sodyumtiyosülfat üretimi



Akışkan katı reaksiyonlarının hız ifadeleri için, ilerleyen dönüşüm modeli ve reaksiyona girmemiş çekirdek modeli olmak üzere iki model bulunmaktadır.

### 1. 6. 1. 1. İlerleyen dönüşüm modeli

Bu modelde gaz reaktantın taneciğın içine girdiğı ve tanecikle tamamen reaksiyon verdiğı, çoğunluklada parçacığın farklı noktalarında ve farklı hızlarda olduğu düşünülebilir. Böylece reaksiyona giren katı partikülün içinde sürekli bir dönüşüme uğrar.

### 1. 6. 1. 2. Reaksiyona girmemiş çekirdek modeli

Bu modelde reaksiyon önce parçacığın dış yüzeyinde oluşur. Sonra reaksiyon katının içine doğru hareket eder ve hareket ettikçe reaksiyon esnasında büzülen parçacığın merkezinde reaksiyona girmemiş bir çekirdek varolduğu düşünülür.

### 1. 6. 1. 2. 1. Sabit boyutlu küresel tanecikler için reaksiyona girmemiş çekirdek modeli

Bu modelde reaksiyon beş adımda gerçekleşir.

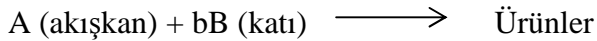
1. adım; Katının yüzeyindeki tanecikleri çevreleyen bir film vasıtasıyla gaz halindeki reaktantın difüzyonu
2. adım; Reaksiyona girmemiş çekirdeğin etrafını çevreleyen kül vasıtasıyla reaktantın difüzyonu ve nüfuzu
3. adım; Bu reaksiyon yüzeyinde katı ile gaz haldeki reaktantın reaksiyonu
4. adım; Katının dış yüzeyindeki kül vasıtasıyla gaz haldeki ürünlerin difüzyonu
5. adım; Akışkanın ana kütesine dönen gaz filmi vasıtasıyla gaz haldeki ürünlerin difüzyonu

Gaz haldeki ürünlerin oluşmadığı yada reaksiyonun tek yönlü olduğu durumlarda bu adımlardan 4. ve 5. adımlar reaksiyona karşı direkt olarak direnç göstermezler. Reaksiyonun hızı üzerine direnç gösteren adımlar birbirinden farklı olup hızı kontrol eden adım en yüksek direnci gösteren adımdır.

Bu modelde üç tip kontrol bulunmaktadır;

- 1) Akışkan filminden difüzyon kontrollü
- 2) Kül filminden difüzyon kontrollü
- 3) Kimyasal reaksiyon kontrollü

Küresel tanecikler için entegre hız denklemleri tabloda gösterilmiştir.



Yukarıdaki reaksiyonun hız kontrol basamağını belirlemek için en uygun yöntem deneysel sonuçlara göre Çizelge 1.6.1.2.1.1'de verilen  $t/t^*$  değerlerinin  $t$ 'ye karşı grafik edilmesidir. Hangi basamağa ait  $t/t^*$  değerleri ile orijinden geçen en uygun doğru elde edilirse, reaksiyon hızının bu basamak tarafından kontrol edildiği sonucuna varılır.

### 1. 6. 1. 2. 2. Büzülen tanecik modeli

Saf karbon oksijen ile yanma reaksiyonu verdikçe kül tabakası oluşmadığı için reaksiyona giren partiküller büzülecek ve sonuçta kaybolacaktır. Bu tür sistemlerde reaksiyon üç aşamada gerçekleşir;

1. adım; reaksiyona giren akışkanın, akışkan filmi vasıtasıyla katı partikülün yüzeyine difüzyonu

2. adım; reaksiyona giren akışkan ve katının yüzeyde reaksiyonu

3. adım; akışkan ürünün, katının yüzeyinden akışkan filmine geçerek ana kütle sine difüzyonu. Kül tabakası olmadığından herhangi bir direnç söz konusu değildir.

Üç adımın direnci reaksiyon hızını kontrol edebilir ve hız denkleminin kimyasal reaksiyon kontrollü veya gaz filminden difüzyon kontrollü olduğu görülür.

**Kimyasal reaksiyon kontrollü:** Bu reaksiyonlarda sabit boyutlu taneciklerde kullanılan hız ifadeleri geçerlidir.

**Gaz filminden difüzyon kontrollü:** Bu reaksiyonlarda, partikül yüzeyindeki fil direnci, akışkan ve partikül arasındaki bağıl hız, partikül büyüklüğü, akışkan özellikleri gibi faktörlere bağlıdır.

### 1. 6. 1. 3. Homojen Reaksiyon Modeli

Akışkan ve katı arasında homojen bir reaksiyonun olduğu durumlarda, akışkan taneciğın içine kolayca nüfuz eder ve homojen bir reaksiyon meydana gelir ve bu reaksiyonun hızı kontrol ettiği düşünülür. Homojen reaksiyonlar için kullanılan hız denklemleri ile reaksiyon hızı bulunabilir (Levenspiel, 1999).

Çizelge. 1. 6. 1. 2. 1. 1. Akışkan -katı reaksiyonları için entegre hız denklemleri

Durum	Hız Kontrol Basamağı	Entegre Hız Denklemi	$X_B=1$ İçin Gerekli Süre ( $t^*$ )	$t/t^*$
Sabit Boyutlu Tanecikler	Akışkan Filminden Difüzyon	$t = \frac{\rho_B R}{3bk_g C_{Ag}} X_B$	$t^* = \frac{\rho_B R}{3bk_g C_{Ag}}$	$X_B$
	Kül Filminden Difüzyon	$t = \frac{\rho_B R^2}{6bDeC_{Ag}} [1 - 3(1 - X_B)^{2/3} + 2(1 - X_B)]$	$t^* = \frac{\rho_B R^2}{6bDeC_{Ag}} [1 - 3(1 - X_B)^{2/3} + 2(1 - X_B)]$	
	Kimyasal Reaks.	$t = \frac{\rho_B R}{bksC_{Ag}} [1 - (1 - X_B)^{1/3}]$	$t^* = \frac{\rho_B R}{bksC_{Ag}} [1 - (1 - X_B)^{1/3}]$	
Büzülen Küre	Akışkan Filminden Difüzyon Küçük parçacıklar için	$t = \frac{\rho_B R^2}{2bDeC_{Ag}} [1 - (1 - X_B)^{2/3}]$	$t^* = \frac{\rho_B R^2}{2bDeC_{Ag}} [1 - (1 - X_B)^{2/3}]$	
		$t \text{ (sabit)} = \frac{R^{2/3}}{C_{Ag}} [1 - (1 - X_B)^{1/2}]$	$t^* \text{ (sabit)} = \frac{R^{2/3}}{C_{Ag}} [1 - (1 - X_B)^{1/2}]$	
	Kimyasal Reaks. Büyük parçacıklar için	$t = \frac{\rho_B R^{1/3}}{bksC_{Ag}} [1 - (1 - X_B)^{1/3}]$	$t^* = \frac{\rho_B R^{1/3}}{bksC_{Ag} M_B} [1 - (1 - X_B)^{1/3}]$	

Bu denklemlerde,  $\rho_B$ : Katı parçacığın ortalama yoğunluğu,  $C_A$ : Akışkanın konsantrasyonu,  $R_p$ : Katı parçacığın yarıçapı,  $X_B$ : Katı reaktantın dönüşüm kesri,  $b$ : 1 mol A ile reaksiyona giren katının mol sayısı,  $M_B$ : Katının ortalama molekül ağırlığı,  $De$ : Difüzyon katsayısı,  $k_s$ : reaksiyon hız sabiti,  $t$ : zaman,  $t^*$ : reaktantın tam dönüşüm için gerekli süre,  $k_g$ : kütle iletim katsayısıdır.

## 2. KAYNAK BİLDİRİŞLERİ

Türkiye'deki bor yatakları Batı Anadolu'nun Bursa, Balıkesir, Kütahya ve Eskişehir il sınırları içinde üst tersiyer katmanları arasında yer alır. Borat yataklarının bulunduğu alanlar Eosen derin denizini izleyen Miosen ve Oligosen deniz çekilmelerinin sonucunda gelişen göl bölgeleridir. Batı Anadolu iklimi üst Miosende önemli değişimler göstermiş ve bugün izlerini kömür yatakları olarak gözlediğimiz ormanlık ve bataklıklar steplere dönüşmüştür. İklimin kuraklaşması, denizel alanların gölssel bölgelere dönüşümüne ilave olarak volkanizmanın yoğunluk kazanması, borat yataklarının gelişimi için gerekli ortamı hazırlamıştır (Brinkmann ,1971).

Kocakerim ve Küçük (2004), Sülfürdioksit ile doyurulmuş sulardaki pandermitin çözünme optimizasyonu çalışılmış ve çalışmaya göre etkin parametrelerin katı / sıvı oranı ile sıcaklık olduğu ifade edilmiş ve yüksek sıcaklık ile yüksek katı / sıvı oranı ile optimum koşulların elde edildiği ifade edilmiştir.

Alkan ve Doğan (2003), Oxalic asit çözeltilerinde kolemanitin çözünme kinetiğini incelenmiş ve yapılan çalışmada, homojen ve heterojen reaksiyon modeline göre belirlenen çözünme kinetiğinin kül filminden difüzyon kontrollü olduğu belirlenmiş olup, aktivasyon enerjisinin 9.50 kcal / mol olduğu bulunmuştur.

Nitrik asit çözeltileri içinde kolemanit cevherinden borik asit ekstraksiyonu için optimum şartların belirlenmesi çalışılmış ve yaklaşım olarak Taguchi metodu kullanılmıştır. Optimum şartlar altında kolemanitten borik asit ekstraksiyonunun %99.66 olduğu bulunmuştur (Yeşilyurt , 2003).

Küçük (2005), amonyum klorür çözeltilerindeki uleksitin çözünme optimizasyonu üzerine çalışmış olup yaklaşım olarak Taguchi metodunu kullanmıştır. Optimum şartlar altında amonyum klorür çözeltilerindeki pandermitin çözünme yüzdesinin 98.37 olduğunu bulmuştur. Reaksiyon ürünlerinin borik asit, amonyumtetraborat, kalsiyum klorit ve sodyum klorit olduğu görülmüştür.

(Imamutdinova, 1963; 1967), bor minerallerinin HCl ve HNO<sub>3</sub> içinde çözünme kinetiğini incelemiş ve mineral yüzeyi üzerinde oluşmuş olan bir ürün film tabakasının reaksiyona etki ettiği ve her bir asit için bunun etkisinin farklı seviyede olduğu tespit edilmiştir.

Gülensoy ve Kocakerim (1978), farklı sıcaklıklarda CO<sub>2</sub> ile doyurulmuş sudaki orijinal ve kalsine edilmiş uleksit örneklerinin çözünebilirliğini araştırmışlardır. Çözünürlük çalışmalarında değişken olarak sıcaklık ve zaman alınmıştır. Netice olarak, mineralin



kalsinasyon sıcaklığının artmasının çözünürlük üzerindeki tesirinin olumsuz olduğunu tespit etmişlerdir.

Yapıcı ve ark. (1994), CO<sub>2</sub> ile doyurulmuş sudaki pandermitin optimum çözünme şartlarını araştırmışlar. Reaksiyon sıcaklığı, süresi ve katı/sıvı oranının parametre olarak seçildiği çalışma sonucunda, çözünme hızı üzerine sıcaklık ve sürenin pozitif bir etkiye, katı/sıvı oranının ise negatif bir etkiye sahip olduğu bulunmuştur.

Alkan ve Kocakerim (1988), SO<sub>2</sub> ile doyurulmuş sulardaki pandermitin çözünmesi üzerine çalışmışlar ve çalışma sonucunda çözünmenin kimyasal reaksiyon kontrollü olduğunu belirlemiş ve aktivasyon enerjisinin 53.97 kJ / mol olduğunu bulmuşlardır.

Imamutdinova (1967), yapmış olduğu çalışmada, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> çözeltileri içindeki pandermit, kolemanit, inyoit ve hidroborasitin çözünmesini araştırmış ve mevcut çözelti içindeki boratların çözünmelerinin sınırlandırılmış bir difüzyon karakterde olduğunu bulmuştur.

Alkan ve ark. (1985), CO<sub>2</sub> ile doyurulmuş sudaki kolemanitin çözünme kinetiği üzerine çalışmışlar. Partikül büyüklüğü, mineral ön ısıtma sıcaklığı ve reaksiyon sıcaklığı parametrelerinin çözünme hızı üzerinde etkin olduğu bulunmuş ve büzülen çekirdek modeli kullanılarak reaksiyonun kimyasal reaksiyon kontrollü olduğu tespit edilmiştir.

Alkan ve ark. (1991), CO<sub>2</sub> ile doyurulmuş sudaki inderit ve inyoitin çözünmesini incelemişler ve çalışma sonunda her iki mineral için çözünmenin kimyasal hız kontrollü olduğu belirlenmiştir.

Sheyyakov ve ark. (1974), HCl içindeki pandermit, inderit, kolemanit ve hidroborasit minerallerinin çözünmesini incelemiş ve kullanılan her bir mineral asidi için çözünme eğrilerinin aynı olduğunu belirleyerek, sıcaklık ve mineral yapısına bağlı olarak en iyi çözünmenin elde edildiğini belirlemişlerdir.

Gür ve ark. (2006), amonyum klorür çözeltilerindeki kalsine edilmiş uleksitin çözünme kinetiğini incelemişler. Çözünme hızının kimyasal kontrollü olduğu bulunmuş ayrıca artan kalsinasyon sıcaklığı, reaksiyon sıcaklığı ve çözelti konsantrasyonu ile çözünme hızının arttığı gözlenmiştir. Mevcut prosesin aktivasyon enerjisinin 62.65 kJ / mol olduğu ifade edilmiştir.

Künkül ve ark. (1997), CO<sub>2</sub> ile doyurulmuş amonyak çözeltilerindeki uleksitin çözünme kinetiğini araştırmışlar ve araştırma sonucunda amonyak konsantrasyonunun, reaksiyon sıcaklığının ve kalsinasyon sıcaklığının artması ile çözünme hızının arttığını gözlemleyip, reaksiyon modelinin birinci dereceden yalancı homojen reaksiyon olduğunu tespit etmişlerdir.

Özmetin ve ark. (1996), kolemanit cevherinin asetik asit çözeltilerindeki çözünmesi incelenmiş olup, çözünme hızının tane boyutu ile katı/sıvı oranında azalma olması ve sıcaklıkla

artış meydana gelmesi ile arttığı gözlenmiştir. Karıştırma hızının ise önemli derecede bir etkisinin olmadığı görülmüştür. Reaksiyonun homojen yalancı birinci dereceden olduğu tespit edilmiştir ve aktivasyon enerjisi ise 51.49 kJ / mol olarak bulunmuştur.

Temur ve ark. (2000), yaptıkları çalışmada  $H_3BO_3$  çözeltilerinde kolemanitin çözünme kinetiğini incelemişlerdir ve reaksiyon hızının yüzeyden kimyasal reaksiyon kontrollü olduğunu bulmuşlardır.

Tunç ve ark. (1997), uleksit cevherinin TGA tarafından termal bozunmasının kinetik parametrelerini araştırmışlardır. Azalan partikül büyüklüğü ile aktivasyon enerjisi ve frekans faktörünün azaldığı görülmüş ve prosesin birinci dereceden olduğu tespit edilmiştir.

Okur ve Eymir (2003), TG ile pandemitin kalsinasyon kinetiği üzerine çalışmışlardır. Genetik algoritma ve coats-redfern metotları kullanılmış olup düşük aktivasyon enerjisine sahip reaksiyonlarda söz konusu metotlardan coats-redfern metodunun kullanışlı olmadığı sonucuna varmışlardır.

Davies ve ark. (1991), toz halindeki kolemanitin flash kalsinasyon ile termal bozunmasını incelemişlerdir. İncelemede optimum kalsinasyon sıcaklığının 600 °C olduğu belirlenmiştir. Kalsine edilmiş ürünlerin bu sıcaklıkta oldukça gözenekli bir yapıya sahip oldukları görülmüştür.

Küçük ve ark. (2002), kil içeren kestelek kolemanitin  $SO_2$  ile doyurulmuş sulardaki çözünmesi ile ilgili çalışmışlardır. Parametre olarak partikül büyüklüğü, reaksiyon sıcaklığı, katı/sıvı oranı ve karıştırma hızı seçilmiştir. Kolemanitin çözünme hızının azalan partikül büyüklüğü ve katı/sıvı oranı ile arttığı belirlenmiş olup karıştırma hızının etkin bir parametre olmadığı tespit edilmiştir. Çözünme prosesi için aktivasyon enerjisini 39.53 kJ / mol olarak bulmuşlardır.

Gür (2006), yüksek katı / sıvı oranlarında kalsine edilmiş uleksit cevherinin amonyum klorür çözeltilerindeki çözünürlüğünü ve ayrıca kolemanitin sülfürik asit çözeltilerindeki çözünme kinetiğini araştırmıştır. Çözünürlüğün azalan tanecik boyutu ve katı/sıvı oranı ve artan asit konsantrasyonu ile önemli ölçüde arttığını tespit etmişlerdir. Yine Gür ( 2007), kolemanitin sülfürik asit çözeltilerindeki çözünme kinetiğinin mekanizmasını incelemiş ve artan sülfat anyonları konsantrasyonu vasıtasıyla mineral yüzeyinde oluşan  $CaSO_4$  (anhidrit ) ve  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$  (jips)' in çözünürlüğü çok büyük ölçüde sınırladığını ve çözünme mekanizmasını kontrol ettiğini tespit etmiştir.

Yartaşı ve ark. (1998), kolemanitin borik asit çözeltilerindeki çözünmesini incelemişlerdir ve inceleme sonucuna göre reaksiyona girmemiş çekirdek etrafında oluşan ürün tabakası vasıtasıyla difüzyon kontrollü bir reaksiyon olduğu sonucuna varmışlardır.

Tunç ve ark. (1999), uleksit cevherinin sülfürik asit çözeltilerindeki çözünme mekanizmasını incelemişlerdir. İncelemelerde çözeltide  $H_3O$  konsantrasyonunun artması ile çözünme hızının arttığı fakat  $SO_4^{-2}$  konsantrasyonunun artmasının olumsuz etkiye neden olduğu görülmüştür. Bunun nedeninin ise X-ray ve SEM ölçümleri ile ortaya çıkarılan, cevher yüzeyinde oluşan  $CaSO_4$  veya  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$  katı bir film tabakasından kaynaklandığı görülmüştür.

Künkül ve ark. (1997), sülfürik asit çözeltilerindeki uleksitin çözünme hızı üzerine dehidrasyon sıcaklığının etkisi, cam bir reaktör kullanılarak incelenmiştir. Çözünme prosesi için kinetik parametreler olan frekans faktörü ve aktivasyon enerjisi çözünme verileri kullanılarak belirlenmiştir.

Kocakerim ve ark. (2006), sülfür dioksit ve ayrıca borik asit ile doyurulmuş sulu çözeltilerdeki kolemanitin çözünmesi üzerine çalışmışlardır. Deneylede partikül büyüklüğü, katı/sıvı oranı, karıştırma hızı ve sıcaklık parametre olarak seçilmiş olup inceleme sonucunda dönüşüm oranının artan sıcaklık, azalan partikül büyüklüğü ve katı/sıvı oranı ile arttığı gözlenmiştir. Bununla birlikte karıştırma hızının minimum etkiye sahip olduğu belirlenmiştir. Proses için aktivasyon enerjisinin 50.15 kJ / mol olduğu hesaplanmıştır.

Termogravimetrik veriler kullanılarak pandermite, tunellit ve howlit cevherlerinin dehidrasyon kinetiklerinin incelendiği bu çalışmada DTA ve TG metotları kullanılmıştır. Dehidrasyon kinetik parametreleri için aktivasyon enerjisi, üstel faktör ve hız sabiti seçilmiş olup tüm örneklerde ortak bir partikül büyüklüğü kullanılmıştır. İncelemeler sonucunda dehidrasyon reaksiyonlarının birinci dereceden olduğu görülmüştür (Erdoğan ve ark., 1999).

Uleksitin termal reaksiyonlarının mekanizmalarının DTA ve TG ile belirleyen çalışmada yapısal değişim XRD ve SEM cihazları tarafından belirlendi. Çalışmada pandermite termal bozunmaya uğradığı sıcaklıkların iki aşamada 60-500 °C arasında olduğu belirlendi (Özbayoğlu ve ark., 2000).

Uleksitin termokimyasının incelendiği çalışmada HCl çözeltisi içindeki pandermite çözünme entalpisi ölçülmüştür. Çözelti içindeki borik asitin ve sodyum klorürün çözünme entalpisi kullanılarak pandermite standart molar entalpisi, sudaki çözülebilirliğinden Gibbs serbest enerjisi ile termodinamik ilgisinden hesaplanmıştır (Gao ve ark., 1997).

Çiftçi ve ark. (2000), uleksitin EDTA çözeltilerindeki çözünme kinetiğini incelemiş olup partikül büyüklüğü, çözelti konsantrasyonu, pH değeri, kalsinasyon sıcaklığı ve reaksiyon sıcaklığının etkileri araştırılmıştır. Partikül büyüklüğü ve pH değerindeki artış ile çözünme hızının azaldığı, reaksiyon sıcaklığı ve konsantrasyonun artması ile çözünme hızının arttığı

gözlenmiştir. 140 °C'de ön ısıtmaya tabi tutulmuş örnek en yüksek çözünme hızına sahiptir. Çözünme reaksiyonunun ise reaksiyona girmemiş çekirdek modeline uyduğu ifade edilmiştir.

Gür (2006), kalsine uleksitin amonyum klorür çözeltileri içindeki çözünme kinetiğini araştırmıştır. Kalsinasyon sıcaklığının, amonyum klorür konsantrasyonunun ve reaksiyon sıcaklığının etkileri incelenmiştir. Çözünme hızının, reaksiyon sıcaklığının artması ile arttığı 160 °C'de kalsine edilen örneğin en yüksek çözünme hızına sahip olduğu bulunmuştur.

Küçük ve ark. (2005), amonyum sülfat çözeltilerindeki uleksitin optimum çözünme şartlarını çalışmışlardır. Bu şartların belirlenmesinde Taguchi yaklaşımı kullanılmıştır. Deneysel parametre olarak: reaksiyon sıcaklığı 60-88 °C, katı/sıvı oranı 0.05 - 0.15 g/ml, reaksiyon zaman 5-20 dk ve partikül büyüklüğü -850+600 ile -90 µm aralıklarında alınmıştır. Bu şartlarda optimum değerlerin 88 °C, 0.1 g/ml, -90 µm ve 20 dk olduğu bulunmuştur. Uleksitin çözünme yüzdesinin ise sırası ile 98.60 ve 98.36 olduğu gözlenmiştir.

Küçük ve Kocakerim. (2005), sülfürdioksit ile doyurulmuş sulardaki kil içeren uleksitin çözünmesini çalışmışlardır. Parametre olarak partikül büyüklüğü, katı / sıvı oranı, reaksiyon sıcaklığı ve karıştırma hızı seçilmiştir. Pandermitin dönüşüm hızının artan katı/sıvı oranı ve partikül büyüklüğü ile azaldığı, artan reaksiyon sıcaklığı ile arttığı gözlenmiş olup karıştırma hızının pek etkisinin olmadığı gözlenmiştir. Prosesin aktivasyon enerjisinin 49.87 kJ / mol olduğu ayrıca reaksiyon modelinin kimyasal reaksiyon kontrollü olduğu bulunmuştur.

Literatür çalışmaları incelendiğinde pandermite mineralinin asetik asit çözeltilerinde çözünmesiyle ilgili her hangi bir çalışmaya rastlanmamıştır. Bundan dolayı bu çalışmada önemli bor minerallerinden pandermite mineralinin çözünürleştirme kinetiği ve mekanizması asetik asit ortamında; sıcaklık, derişim, katı/sıvı oranı ve tane boyutu gibi parametreleri kullanılarak çözünme şartlarını araştırmaktır. Ayrıca bu çalışmanın amacı pandermite mineralinin asetik asit çözeltilerinde çözünme kinetiği ve mekanizmasıyla ilgili kapsamlı bir çalışma yapmak ve yapılacak olan bu türdeki çalışmalara katkıda bulunmaktır.

### 3. MATERYAL ve YÖNTEM

#### 3. 1. Materyal

##### 2. 1. 1. Materyallerin eldesi ve hazırlanması

Çalışmalarda kullanılan pandemit minerali Türkiye'nin Balıkesir ilinin Bigadiç yöresinden temin edilmiş olup cevher tüvenan hali ile laboratuvar ortamında kırma – öğütme, eleme işlemlerine tabi tutulmuştur. Cevher, ASTM standartlarındaki eleklerle -4+10, -10+14, -14+30, -40+60, -60+80 mesh' lik tane boyutlarına ayrılmıştır.

<b>Kimyasal formülü</b>	Ca <sub>4</sub> B <sub>10</sub> O <sub>19</sub> .7H <sub>2</sub> O
<b>Kristal sistemi</b>	Triklinik
<b>Kristal biçimi</b>	Nodüler ya da düzensiz kütleler halinde; yumuşak-sert tebeşirimsi ve kompakt.
<b>Kristal yapısı</b>	Yapıdaki B <sub>5</sub> O <sub>6</sub> (OH) <sub>6</sub> polianyonu izoledir ve 2 B-O üçgeni ve 3 B-O dört yüzlüsünden oluşan triklinik yapıdadır.
<b>Sertlik</b>	3 - 3.5 Mohs.
<b>Özgül ağırlık</b>	2.42 gr / cm <sup>3</sup> .
<b>Renk ve şeffaflık</b>	Beyaz
<b>Parlaklık</b>	Toprağımsı
<b>Ayrırcı özelliği</b>	Şekli, mükemmel dilinimi, akkor ateşte erir, suda çözünmez, asitlerde kolayca çözünür.
<b>Bulunuşu</b>	Beyaz renkte ve masif olarak teşekkül etmiş olup kireçtaşına benzer. Aragonit ile birlikte, sıcak su kaynaklarının meydana getirdiği çökellerde oluşur. Kil ve jips yataklarında da bulunur. Türkiye' de Bigadiç-Sultançayır ve Kırka-Borat yataklarında bulunmuştur. Pandemit buralarda nodüler ve bir tona yaklaşan kitleler halinde kil ve jips yataklarının altında görülür. Kırka 'da Ca-borat zonu üstünde, killi seviye içinde yumrular ve masif kütleler halindedir.

Çizelge. 3. 1. 1. 1. Pandemit cevherinin özellikleri

Çizelge. 3. 1. 1. 2. Pandemit cevherinin kimyasal bileşimi

Bileşenler	%
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	47,72
CaO	31.54
H <sub>2</sub> O	17,74
Diğer	3

### 3. 1. 2. Asetik asidin özellikleri

Asetik asit veya etanoik asit  $\text{CH}_3\text{COOH}$  formüllü bir organik asittir, sirkeye ekşi tadını ve keskin kokusunu vermesiyle bilinir. Asetik asit karboksilik asit grubu içinde en zayıflarındandır (En zayıf formik asittir). Gıda katkı kimyasalları listesinde E260 kodlu Asetik asit katıldığı ürünlerde, asitlik sağlayıcı, lezzet verici, koruyucu, şelatlayıcı ve solvent görevlerini üstlenir. Duru, renksiz, suda çözünen ve korozif özellik sergileyen asetik asit sirke imalatında, farmasötik ve kozmetik ürünlerde, emprenye, apre dağlama maddelerinin yapımında, kauçuk imalatında koagülatör olarak, deri sanayisinde ve boya proseslerinde kullanılır.

### 3. 1. 3. Çözme işlemlerinde kullanılan parametreler

**Çizelge. 3. 1. 3. 1.** Çözme işlemlerinde kullanılan parametreler ve değerleri

Parametre	Parametre değeri
Tane boyutu ( $\mu\text{m}$ )	-1400+1000, -1000+600, -600+400, -400+250, -250+180
Katı/sıvı oranı (g/mL)	0.01, 0.02, 0.04, 0.06
Reaksiyon sıcaklığı (K)	293, 303, 313, 323
Asit konsantrasyonu (mol/L)	0.5, 1, 2, 3
Reaksiyon süresi (dak.)	3, 5, 10, 15, 20, 30, 40

### 3. 1. 4. Çözme işlemlerinin yapıldığı düzenek

Çözme işlemleri, çift boyunlu ve 250 ml' lik cam bir reaktör içinde yapılmıştır. Çalışmalarda, Julabo marka sabit sıcaklık sirkülatörü ve Kıka Labortechnik marka mekanik karıştırıcı cihazları kullanılmıştır. Sabit sıcaklık sirkülatörü reaksiyon sıcaklığını arzu edilen değerlerde tutmak için kullanılmış olup takometreli karıştırıcı ise reaktör içindeki çözeltiyi homojen olarak dağıtmak için kullanılmıştır. Karıştırıcı devir değeri 400 devir/dakika olarak sabit tutulmuştur.

### 3. 2. Yöntem

#### 4. 2. 1. Çözme işlemlerinin yapılışı

Deneyleerde kullanılan cam reaktör kabına, her defasında belirlenmiş miktarda numune 50 ml  $\text{CH}_3\text{COOH}$  çözeltilisine eklenmiştir. Reaksiyon kabının termal dengeye ulaşması ile partikül büyüklüğü parametresi olarak belirlenen katı örnek çözeltiliye ilave edilmiştir ve istenen süre boyunca karıştırma işlemi yapılmıştır. Sürenin bitimi ile karıştırma işlemi durdurulup analize yetecek miktarda örnek alınarak G-4 cam kroze ile vakum altında kısa bir süre içinde süzülme işlemi yapılmıştır.

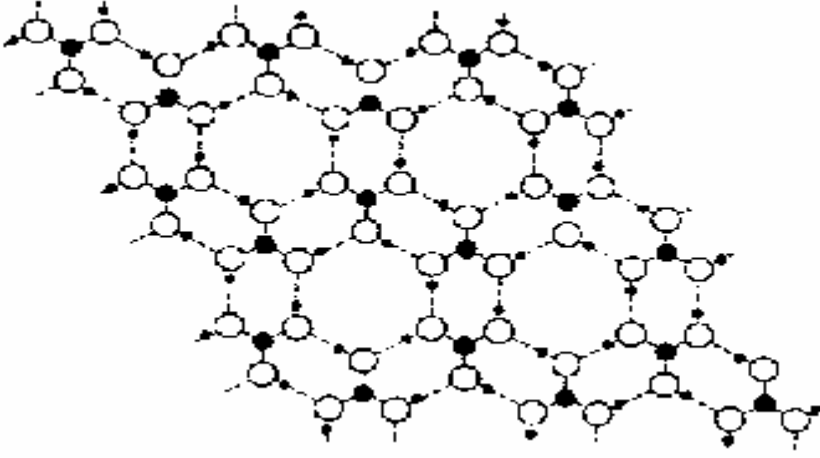
#### 3. 2. 2. Çözme işlemi sonunda elde edilen çözeltilerin analizi

Süzülme işlemi bitiminde süzüntüden 5 ml alınıp 50 ml'lik hacme seyreltilmiştir. Seyreltilen çözeltiliden 5 ml alınıp  $\text{B}_2\text{O}_3$  tayinleri yapılmıştır. Mineralden çözeltiliye geçen  $\text{B}_2\text{O}_3$  miktarları dönüşüm oranlarının hesaplanmasında kullanılmıştır.

##### 3. 2. 2. 1. $\text{B}_2\text{O}_3$ tayini

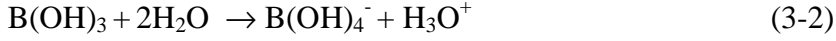
Ortoborik asit ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ), molekül ağırlığı 61.811 g/mol,  $\text{B}_2\text{O}_3$  içeriği % 56.3 ve 298.15 °C' de kristalin borik asidin standart oluşum ısısı -262.16 kcal/mol' dür (Adams, 1964).

Ortoborik asitin kristal yapısı, Şekil 3. 2. 2. 1. 1.' de gösterildiği gibi, hidrojen bağları ile birbirlerine bağlanmış  $\text{B}(\text{OH})_3$  moleküllerinin oluşturduğu yaklaşık hegzagonal simetrideki sonsuz düzlemlerden oluşmaktadır (Ross ve Edwards, 1967).



Şekil 3. 2. 2. 1. 1. Ortoborik asidin kristal yapısı

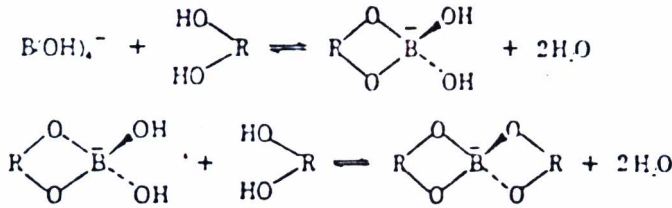
Borik asit, seyreltik sulu çözeltilerinde monomerik ve dissosiyeye olmamış  $B(OH)_3$  molekülleri halindedir. Borik asidin iyonizasyonu aşağıdaki eşitlik (3-2) ile gösterilmektedir.



Bu tepkime için iyonlaşma sabit değeri  $25^\circ C$ ' de  $5.84 \times 10^{-10}$  olmakla birlikte bu değer sıcaklıkla doğru orantılı olarak çok az değişmektedir. Borik asidin ikinci ve üçüncü iyonlaşma sabiti değerleri çok küçük olduğu için sulu çözeltilerinde monobazik asit olarak kabul edilmektedir. Yapılan ölçümlerde ikinci ve üçüncü iyonlaşma sabiti değerleri sırasıyla  $5 \times 10^{-13}$  ve  $5 \times 10^{-14}$  olarak bulunmuştur (Braman, 1968).

İyonlaşma sabiti temel alınarak hesaplanan pH ve ölçülen pH değerleri borik asit derişiminin artmasıyla ihmal edilemeyecek bir sapma göstermektedir. Bu durum artan borik asit derişimlerinde daha güçlü poliborik asit oluşumu ile açıklanmaktadır (Maya, 1976).

Borik asitin görünür iyonlaşma sabiti, ortamda güçlü elektrolitlerin bulunmasıyla artmaktadır. Örneğin,  $25^\circ C$ ' de 0.36 M ve 3 M NaCl çözeltilerinde borik asidin iyonlaşma sabiti  $1.29 \times 10^{-9}$  ve  $1.51 \times 10^{-9}$  olarak belirlenmiştir (Adams, 1964).



Şekil. 3. 2. 2. 1. 2. Mannitolün etkileşimi.

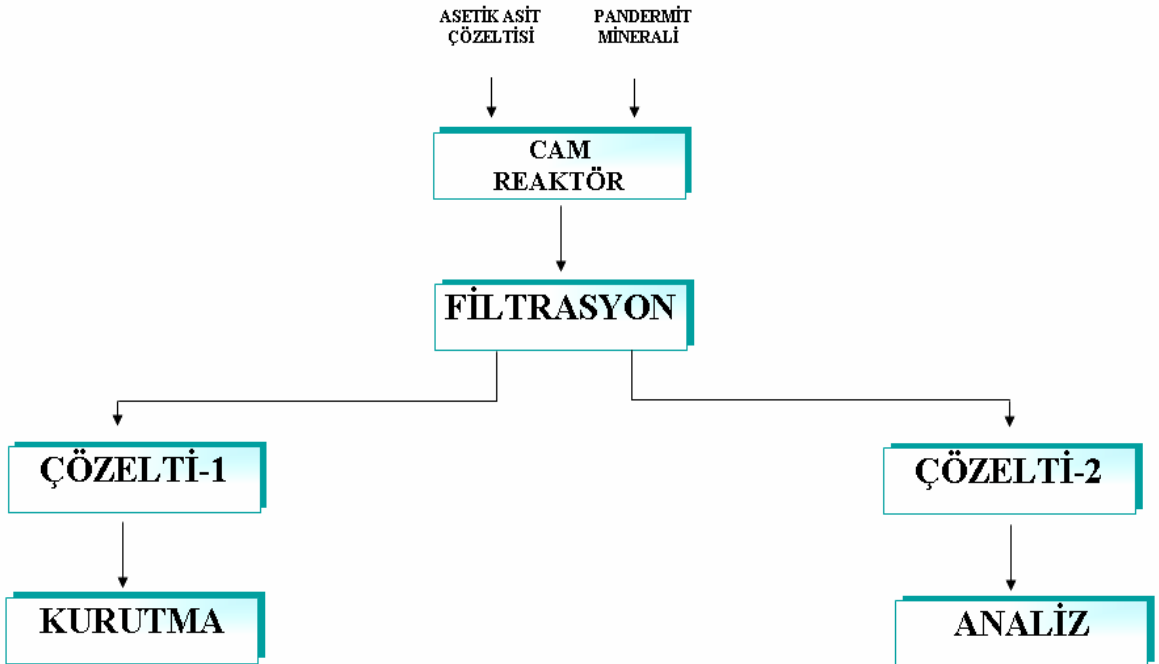


Borik asitin asidik özelliği,  $B(OH)_4^-$  veya poliborik anyonları ile kompleks oluşturan polihidrik alkollerle (gliserin, mannitol, dulcitol, sorbitol vb.) arttırılabilmektedir. Mannitol-borik asit ve gliserin-borik asit tepkimelerinin disosiasyon sabitleri  $6 \times 10^{-6}$  ve  $3 \times 10^{-7}$  dir. Borik asidin polihidrik alkollerle tepkimeye girerek güçlü kompleks oluşturma özelliği, borik asidin sodyum ve potasyum hidroksit çözeltileri ile uygun bir indikatör yanında titrasyonuna olanak vermektedir (Nemodruk ve Karalova, 1969).  $B(OH)_4^-$  anyonu ile bu çalışmada kullanılmış olan polihidroksi bileşiği mannitol ile etkileşmesi tepkimede verilmektedir (Jacobson, 1961; Braman, 1968).

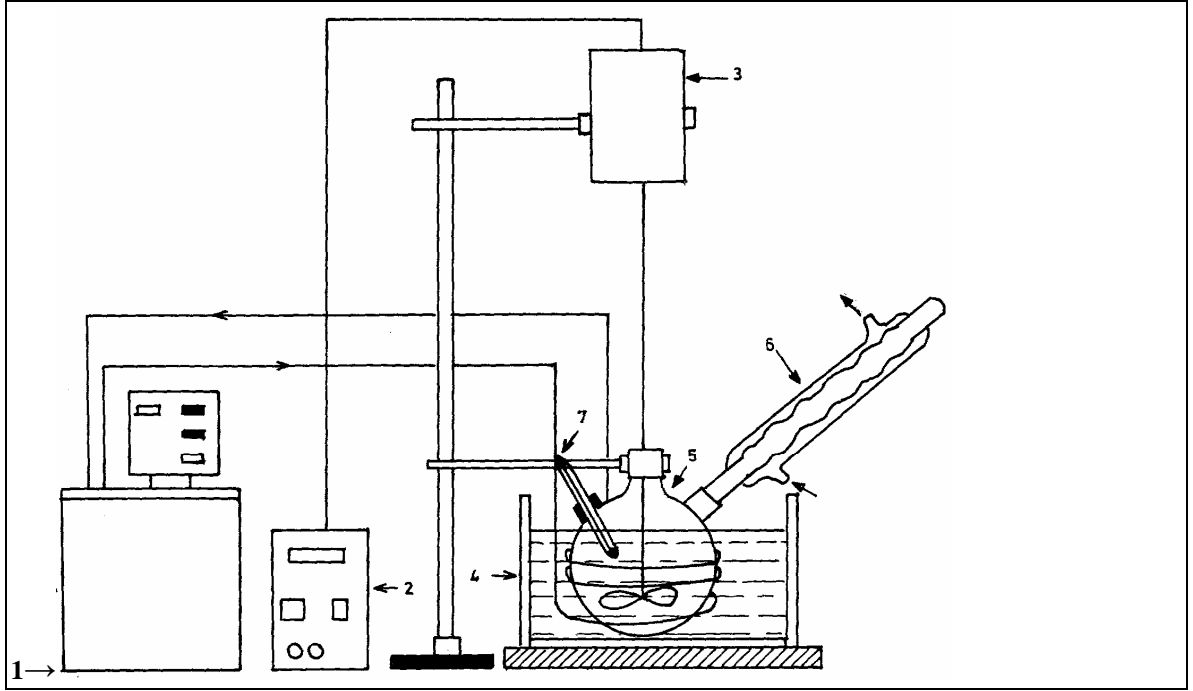
Çalışmada borik asit tayini için potansiyometrik yöntem kullanılmıştır. Tayin için, belirli miktarda çözeltili alınıp pH değerı pH-metre kullanılarak 7.60 olarak ayarlanmış ve mannit ilave edilmiştir. Sonrasında pH değerı tekrar 7.60 oluncaya kadar KOH çözeltilisi ile titre edilmiştir. Dönüşüm miktarı reaksiyon sonunda çözeltiliye geçen  $H_3BO_3$  miktarından  $B_2O_3$  miktarına geçilerek bulunmuştur. Dönüşüm kesri;

$$X_{B_2O_3} = \frac{\text{Çözeltiliye geçen } B_2O_3 \text{ miktarı}}{\text{Orjinal örnekteki } B_2O_3}$$

eşitliği kullanılarak hesaplanmıştır.



Şekil. 3. 2. 2. 1. 3. Deney akım şeması.



1. Sabit sıcaklık sirkülâtörü
2. Takometre ( Hız Ayarlayıcı )
3. Mekanik karıştırıcı
4. Sabit sıcaklık banyosu
5. Reaktör
6. Geri soğutucu
7. Termometre

Şekil. 3. 2. 2. 1. 4. Çözme işlemlerinde kullanılan deney düzeneği

## 5. BULGULAR

Bor minerallerinden pandemitin asetik asit çözeltisindeki dönüşüm hızı üzerine; tane büyüklüğünün, asit konsantrasyonunun, katı/sıvı oranının ve reaksiyon sıcaklığının etkileri incelenmiştir.

### b. 1. Tane Boytunun Değiştirilmesi

Pandemit cevherinin dönüşüm hızı üzerine tane büyüklüğünün etkisi, -1400+1000, -1000+600, -600+400, -400+250 ve -250+180, mm'lik boyutlar halinde incelenmiştir. Çalışmalarda reaksiyon sıcaklığı 303 K, asetik asit konsantrasyonu 2 M, katı/sıvı oranı 0.5/50 g/mL, karıştırma hızı 400 devir/dakika olarak sabit tutulmuştur. Kullanılan elek numaraları ve ortalama tanecik çapları Çizelge 4.1.1' de verilmiş olup, sonuçlar Şekil 4.1.2' de grafik edilmiştir. Dönüşüm hızı üzerine tane boyutunun etkisi ise Çizelge 4.1.2' de belirtilmiştir. Çizelge ve grafikten görüldüğü gibi, tane boyutu küçüldükçe çözünme hızı artmaktadır.

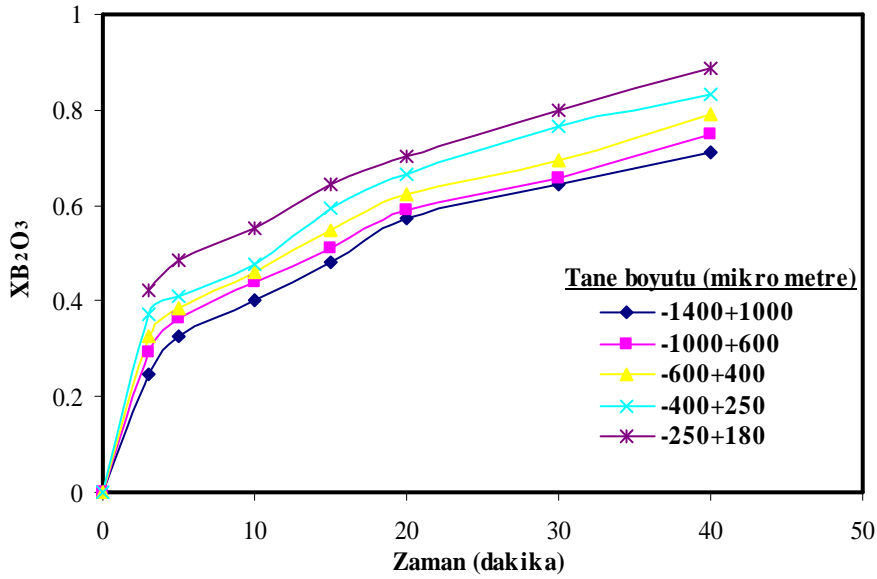
**Çizelge 4. 1. 1.** Elek numarası ve ortalama tanecik çapları

Tane boyutu (mesh)	Ortalama tanecik çapı ( $\mu\text{m}$ )
-14+30	1200
-30+40	800
-40+60	500
-60+80	325
-80+100	215

**Çizelge 4. 1. 2.** Dönüşüm hızı üzerine tane boyutunun etkisi

Tane boyutu ( $\mu\text{m}$ )	Zaman (dak.)	Dönüşüm kesri ( $\text{XB}_2\text{O}_3$ )
-1400+1000	3	0.2456
	5	0.3245
	10	0.4016
	15	0.4818
	20	0.5714
	30	0.6558
	40	0.7124
-1000+600	3	0.2921
	5	0.3654
	10	0.4388
	15	0.5117
	20	0.5885
	30	0.6579
	40	0.7481
-600+400	3	0.3271
	5	0.3865
	10	0.4587
	15	0.5468
	20	0.6247
	30	0.6949
	40	0.7899
-400+250	3	0.3723
	5	0.4121
	10	0.4789
	15	0.5962
	20	0.6646
	30	0.7645
	40	0.8326
-250+180	3	0.4218
	5	0.4858
	10	0.5516
	15	0.6425
	20	0.7014
	30	0.7986
	40	0.8857

Asit konsantrasyonu: 2 M; reaksiyon sıcaklığı: 303 K; katı/sıvı oranı:0.5/50 g/mL; karıştırma hızı: 400 dev/dak.



Şekil. 4. 1. 2. Pandermitin asetik asit çözeltilerinde borik asite dönüşüm hızı üzerine tane boyutunun etkisi

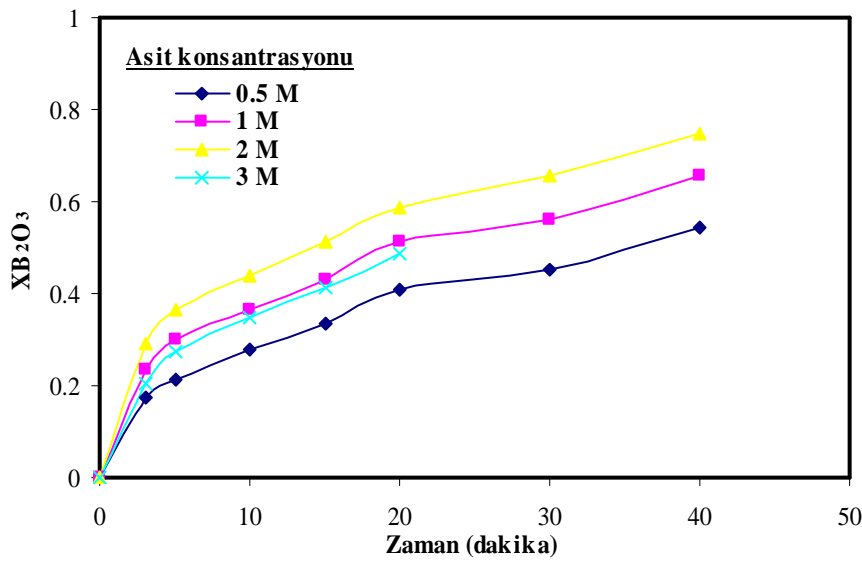
#### 4. 2. Asetik Asit Konsantrasyonunun Değiştirilmesi

Asit konsantrasyonunun dönüşüm hızı üzerine etkisi; 0.5 M, 1 M, 2 M, 3 M konsantrasyon değerlerinde incelenmiştir. Çalışmalarda pandermit mineralinin -1000+600  $\mu\text{m}$ 'lik tane boyutu kullanılmış olup, reaksiyon sıcaklığı 303 K, katı/sıvı oranı 0.5/50 g/mL olarak sabit tutulmuştur. Çalışmalar sonucunda elde edilen sonuçlar Çizelge 4.2.1'de verilmiştir. Ayrıca değerler Şekil 4. 2. 1.'de grafik edilmiştir. Çizelge ve grafikten görüldüğü gibi, artan asit konsantrasyonu ile çözünme hızıda artmaktadır.

**Çizelge. 4. 2. 1.** Dönüşüm hızı üzerine asit konsantrasyonunun etkisi

Asetik asit konsantrasyonu (M)	Zaman(dak)	Dönüşüm kesri	XB <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
0.5	3	0.1721	
	5	0.2122	
	10	0.2765	
	15	0.3343	
	20	0.4085	
	30	0.4543	
	40	0.5423	
1	3	0.2334	
	5	0.3017	
	10	0.3645	
	15	0.4299	
	20	0.5121	
	30	0.5602	
	40	0.6556	
2	3	0.2921	
	5	0.3654	
	10	0.4388	
	15	0.5117	
	20	0.5885	
	30	0.6579	
	40	0.7481	
3	3	0.2045	
	5	0.2756	
	10	0.3476	
	15	0.4132	
	20	0.4856	

Tane boyutu:-1000+600 µm; reaksiyon sıcaklığı: 303 K; katı/sıvı oranı: 0.5/50 g/mL; karıştırma hızı:400 dev/dak.



**Şekil. 4. 2. 1.** Pandermitin asetik asit çözeltilerinde borik asite dönüşüm hızı üzerine asit konsantrasyonunun etkisi.

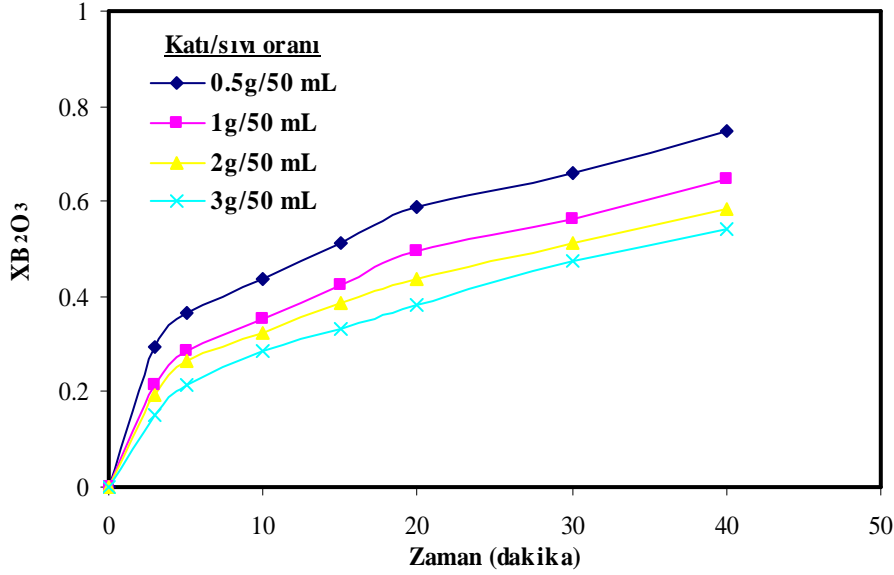
### 4. 3. Katı/sıvı Oranının Değiştirilmesi

Dönüşüm hızı üzerine katı/sıvı oranının etkisi; 0.5/50 g/mL, 1/50 g/mL, 2/50 g/mL, 3/50 g/mL oranlarında incelenmiştir. Çalışmalarda pandemit mineralinin -1000+600 µm'lik tane boyutu kullanılmış olup reaksiyon sıcaklığı 303 K ve asit konsantrasyonu 2 M olarak sabit tutulmuştur. Deney sonuçları Çizelge 4.3.1' de verilmiştir. Ayrıca sonuçlar Şekil 4.3.1' de grafik edilmiştir. Çizelge ve grafikten görüldüğü gibi katı/sıvı oranı küçüldükçe dönüşüm hızı artmaktadır.

**Çizelge 4. 3. 1.** Dönüşüm hızı üzerine katı/sıvı oranının etkisi

Katı/sıvı oranı (g/mL)	Zaman(dk)	Dönüşüm kesri	XB <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
0.5/50	3	0.2921	
	5	0.3654	
	10	0.4388	
	15	0.5117	
	20	0.5885	
	30	0.6579	
	40	0.7481	
	3	0.2156	
1/50	5	0.2845	
	10	0.3512	
	15	0.4251	
	20	0.4958	
	30	0.5626	
	40	0.6452	
	3	0.1925	
	5	0.2654	
2/50	10	0.3245	
	15	0.3869	
	20	0.4378	
	30	0.5124	
	40	0.5838	
	3	0.1528	
	5	0.2135	
	10	0.2845	
3/50	15	0.3325	
	20	0.3812	
	30	0.4727	
	40	0.5434	

Tane boyutu: -1000+600 µm; reaksiyon sıcaklığı: 303 K; asit konsantrasyonu: 2 M; karıştırma hızı: 400 dev/dak



Şekil. 4. 3. 1. Pandermitin asetik asit çözeltilerinde borik asite dönüşüm hızı üzerine katı/sıvı oranının etkisi.

#### 4. 4. Reaksiyon Sıcaklığının Değiştirilmesi

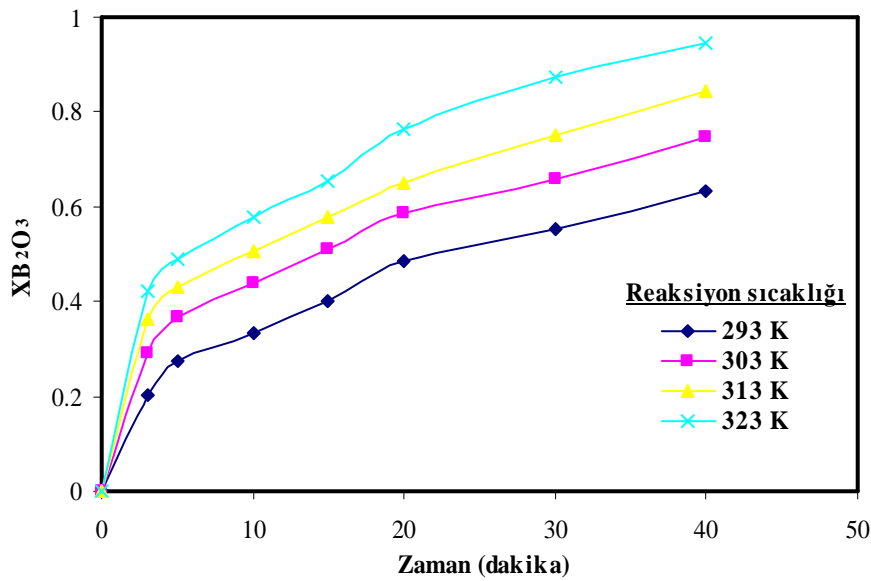
Reaksiyon sıcaklığının dönüşüm kesri üzerine etkisini gözlemek üzere reaksiyon sıcaklıkları; 293, 303, 313, ve 323 K olarak belirlenerek deneyler bu sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir. Çalışmalarda, pandermit mineralin -1000+600  $\mu\text{m}$ 'lik tane boyutlu örnekleri kullanılmış olup asit konsantrasyonu 2 M, katı/sıvı oranı 0.5/50 olarak alınmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.4.1.'de verilmiştir. Ayrıca Şekil 4.4.1.'de ise grafik edilmiştir. Çizelge ve grafikten görüldüğü gibi reaksiyon sıcaklığı arttıkça dönüşüm hızı da artmaktadır.



**Çizelge 4. 4. 1.** Dönüşüm hızı üzerine sıcaklığın etkisi

Reaksiyon sıcaklığı (K)	Zaman(dk)	Dönüşüm kesri	$\text{XB}_2\text{O}_3$
293	3		0.2032
	5		0.2743
	10		0.3323
	15		0.4023
	20		0.4865
	30		0.5543
	40		0.6323
303	3		0.2921
	5		0.3654
	10		0.4388
	15		0.5117
	20		0.5885
	30		0.6579
	40		0.7481
313	3		0.3643
	5		0.4299
	10		0.5079
	15		0.5788
	20		0.6499
	30		0.7512
	40		0.8423
323	3		0.4221
	5		0.4887
	10		0.5765
	15		0.6551
	20		0.7645
	30		0.8754
	40		0.9432

Tane boyutu:-1000+600  $\mu\text{m}$ ; katı/sıvı oranı: 0.5/50 g/mL; Asit konsantrasyonu: 2 M; karıştırma hızı: 400 dev/dak.

**Şekil. 4. 4. 1.** Pandemitin asetik asit çözeltilerinde borik asite dönüşüm hızı üzerine sıcaklığın etkisi.

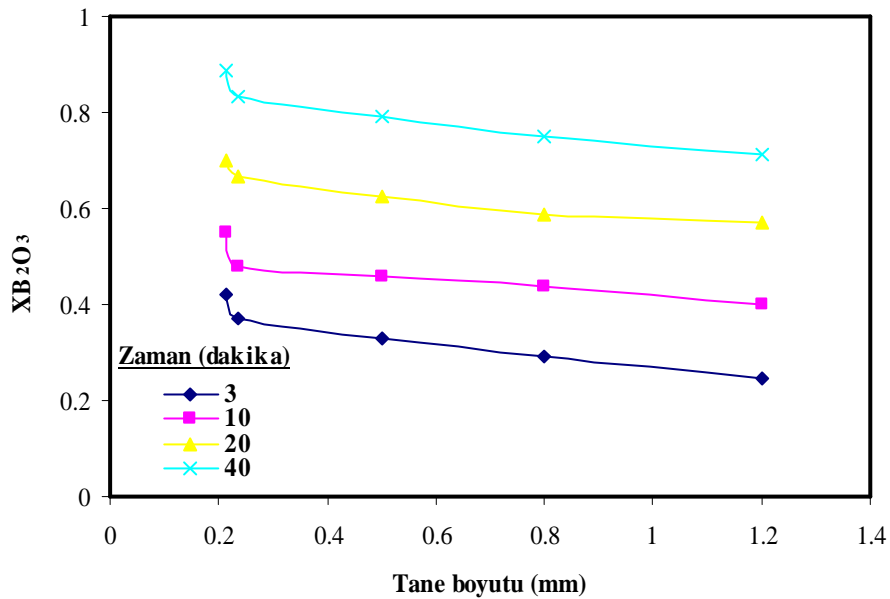
## 5. TARTIŞMA ve SONUÇ

### 5. 1. Parametrelerin Değerlendirilmesi

Çalışmalarda pandemit mineralinin çözünmesi üzerine tane boyutunun, asit konsantrasyonunun, katı/sıvı oranının ve sıcaklığın etkileri incelenmiştir.

#### 5. 1. 1. Çözünme hızı üzerine tane boyutunun etkisi

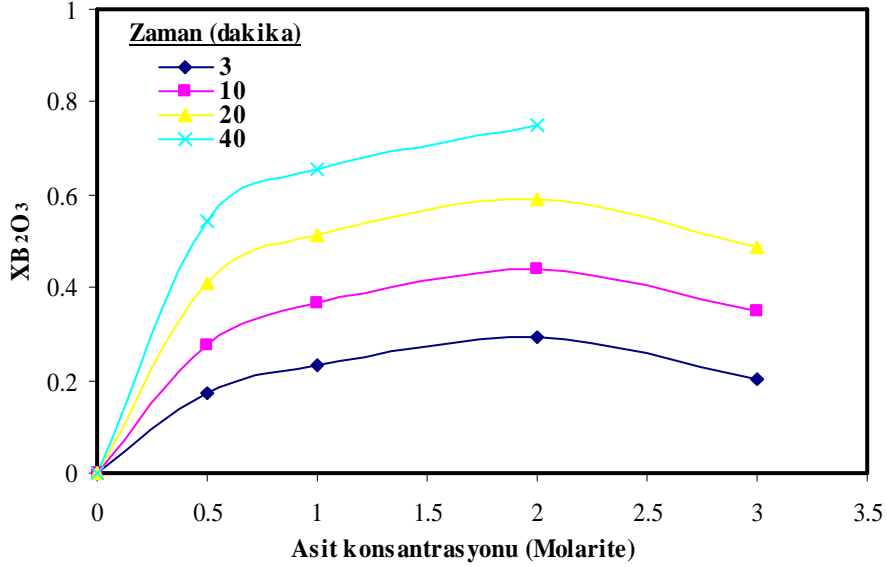
Tane boyutunun etkisi; -1400+1000, -1000+600, -600+400, -400+250, -250+180  $\mu\text{m}$ 'lik boyutlar kullanılarak incelenmiştir. Çalışmalarda reaksiyon sıcaklığı 303 K, katı/sıvı oranı 0.5/50 g/mL, karıştırma hızı 400 devir/dakika ve asit konsantrasyonu 2 M olarak sabit tutulmuştur. Çizelge ve şekilden görüldüğü gibi tane boyutu küçüldükçe dönüşüm hızı artmaktadır. Bu sonuç, tane boyutunun azalması ile yüzey alanının artmasından kaynaklanır ve Çizelge 4.1.2'de verilmiş olan değerlerin Şekil 4.1.2'ye aktarılması ve Şekil 5.1.1.1'den de görüldüğü gibi, akışkan ile katı yüzeyi arasındaki temas yüzeyinin artması ile birim zamandaki çözünme hızı artmaktadır.



Şekil 5.1.1.1. Dönüşüm kesri üzerine belli sürelerde ortalama tane boyutunun etkisi

### 5. 1. 2. Çözünme hızı üzerine asit konsantrasyonunun etkisi

Çözünme hızı üzerine asit konsantrasyonunun etkisi; 0.5, 1, 2 ve 3 M' lik asetik asit çözeltileri kullanılarak çalışılmıştır. Çalışmalarda pandemit cevherinin 1000+600  $\mu\text{m}$ 'lik tane boyutu, sıcaklık değeri 303 K, karıştırma hızı 400 devir/dakika, katı/sıvı oranı değeri ise 0.5/50 g/mL olarak sabit tutulmuştur. Çizelge 4.2.1, Şekil 4.2.1' ve Şekil 5.1.2.1' den görüldüğü gibi, artan asit konsantrasyonu ile birim zamandaki çözünme hızı 2 molarlık asit derişimine kadar arttı asit derişimi 3 molara çıkınca birim zamandaki çözünme hızının azaldığı bunun sebebinin ise mineral çözeltiliye geçen borik asit miktarının zamanla doygunluk sınırını aşması ve mineral yüzeyine çökerek mineralin çözünmesini sınırladığı dolayısıyla oluşan katı bakiyenin asitin minerale olan difüzyonunu zorlaştırdığı ve çözünme mekanizmasını kontrol ettiği belirlendi (Özmetin et al., 1996).

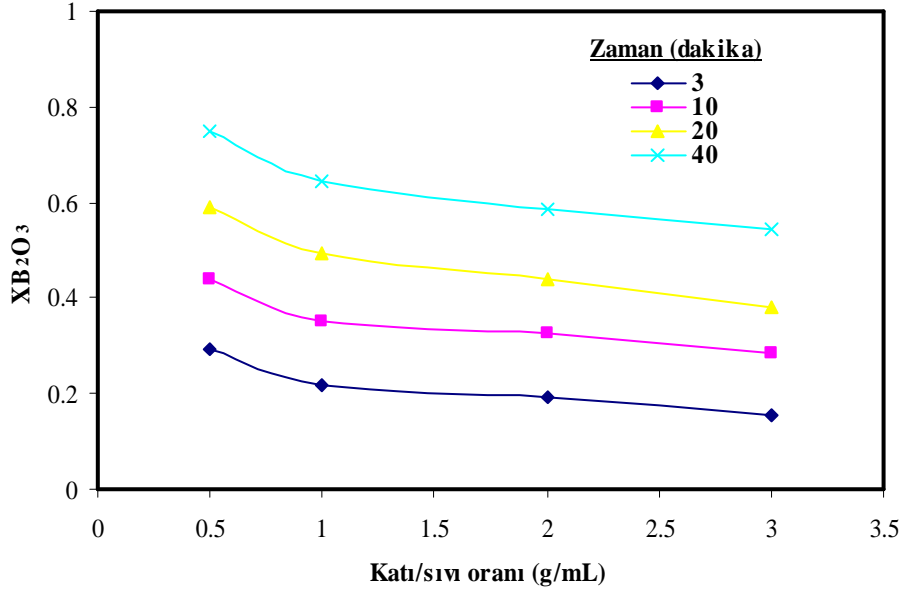


Şekil 5.1.2.1. Dönüşüm kesri üzerine belli sürelerde asit konsantrasyonunun etkisi

### 5. 1. 3. Çözünme hızı üzerine katı/sıvı oranının etkisi

Çözünme hızı üzerine katı/sıvı oranının etkisi; 0.5/50, 1/50, 2/50 ve 3/50 g/mL' lik oranları kullanılarak incelenmiştir. Çalışmalarda tane boyutu -1000+600  $\mu\text{m}$ , reaksiyon sıcaklığı 303 K, asit konsantrasyonu 2 M ve karıştırma hızı 400 devir/dakika olarak sabit

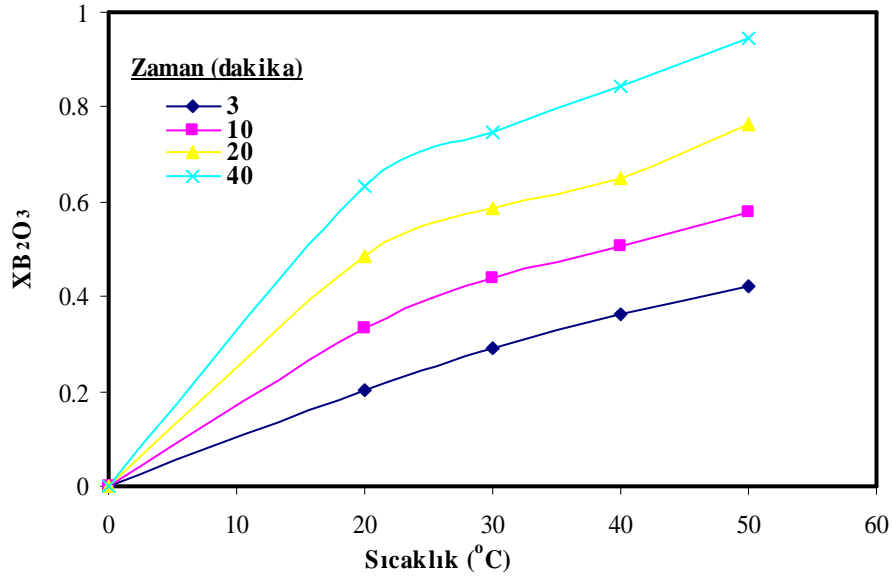
tutulmuştur. Çizelge 4.3.1' de verilmiş olan değerlerin Şekil 4.3.1' e aktarılması ve Şekil 5.1.3.1.' den de görüldüğü gibi, katı/sıvı oranının artması ile dönüşüm hızı azalmaktadır. Ortamdaki katı miktarının artması ile birim miktar katıya dönüşen sıvı miktarı azaldığından dolayı dönüşüm hızı azalır.



Şekil 5.1.3.1. Dönüşüm kesri üzerine belli sürelerde katı/sıvı oranının etkisi

#### 5. 1. 4. Çözünme hızı üzerine sıcaklığın etkisi

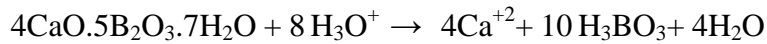
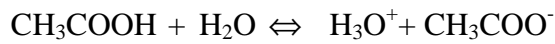
Pandermit cevherinin çözünmesi üzerine sıcaklığın etkisi; 293, 303, 313 ve 323 K' lik sıcaklık değerleri kullanılarak çalışılmıştır. Çalışmalarda tane boyutu -1000+600  $\mu\text{m}$ , katı/sıvı oranı 0.5/50 g/mL, karıştırma hızı 400 devir/dakika ve asit konsantrasyonu 2 M olarak sabit tutulmuştur. Çizelge 4.4.1. Şekil 4.4.1.' ve Şekil..5.1.4.1' den görüldüğü gibi sıcaklığın artması ile çözünme hızı da moleküllerin ortalama kinetik enerjilerinin artması ve birim zamanda birim çarpışma sayısı artmasından dolayı borik asite dönüşen pandermit miktarı hızlı bir şekilde artmaktadır.



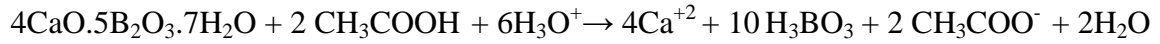
Şekil 5.1.4.1. Dönüşüm kesri üzerine belli sürelerde reaksiyon sıcaklığının etkisi

## 5. 2. Çözünme Reaksiyonları

Pandermit mineralinin asetik asitteki çözünürlüğü için düşünülen uygun çözünme reaksiyonları aşağıdaki gibidir;



Toplam reaksiyon;

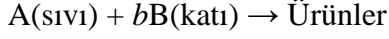


şeklinde gerçekleşir.

## 5. 3. Pandermit Mineralinin Asetik Asit Çözeltilerindeki Çözünme Kinetiği

Pandermit cevherinin asetik asit çözeltilerindeki çözünme kinetiğinin incelenmesi deneysel veriler ile yapılmıştır. Reaksiyon kinetiği aşağıdaki reaksiyona göre, akışkan katı reaksiyonları için geçerli olan integre hız eşitlikleri kullanılarak yapılmıştır. En büyük regrasyon katsayısının kimyasal reaksiyon kontrollü modelde elde edildiği belirlenmiştir.

Kimyasal reaksiyon kontrollü modele ait hız eşitlikleri kullanılarak,  $t'$  ye karşılık  $t/t^*$  değerleri hesaplanmış olup çizelge şekillerde gösterilmiştir.



İlerleyen dönüşüm modelinde, sıvı reaktantın katı taneciğın içine girdiğı ve tümünü sardığı tahmin edilir ve reaksiyon hızının birinci dereceden yalancı homojen reaksiyon olduğu bilinir. Büzülen tanecik modeli ile entegre edilmiş hız eşitlikleri türetilir ve partikül büyüğü sabit kalabilirken küçülebilir. Eğer partikül büyüğü reaksiyon esnasında azalıyorsa herhangi bir kül yada ürün filmi oluşmayacağı anlamına gelir. Çalışmalar sonucu elde edilen sonuçlar istatistiksel ve grafiksel metotlar kullanılarak araştırılmış olup kinetik modelinin kimyasal reaksiyon kontrollü olduğu belirlenmiştir. Bu proses için uygun matematiksel ifadenin:  $-\ln(1 - X) = kt$  olduğu bulunur.

Orijinal pandermitin  $\text{CH}_3\text{COOH}$  çözeltilerinde büyük oranda çözüldüğü görülmüştür. Çözünme hızının artan reaksiyon sıcaklığı, çözelti konsantrasyonu ve azalan partikül büyüğü ile arttığı gözlenmiştir. Kinetik analize ek olarak çözünme prosesini tanımlayan yarı deneysel eşitlik türetilmiştir. Proses verileri istatistik programı kullanılarak aşağıdaki ifade türetilmiştir:

$$k = k_0 \cdot (A)^a \cdot (B)^b \cdot (C)^c \cdot e^{-E/RT}$$

Türetilen bu eşitlikten değişik parametrelerin tüm zamanları için  $\text{XB}_2\text{O}_3$  teorik değerleri hesaplanmış ve bu teorik değerlere karşılık  $\text{XB}_2\text{O}_3$  deneysel değerleri grafik edilerek Şekil 'de verilmiştir. Çözünme prosesini tanımlayan ampirik eşitlikten mevcut proses için, aktivasyon enerjisinin  $28,496 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  olduğu tespit edilmiştir.

### 5. 3. 1. Parametrelerin reaksiyon hızı üzerine etkisi

Yapılan deneylerde; tane boyutu  $-1000+600 \mu\text{m}$ , asetik asit konsantrasyonu 2 M, katı/sıvı oranı  $0.5/50 \text{ gmL}^{-1}$ , reaksiyon sıcaklığı  $30 \text{ }^\circ\text{C}$ , karıştırma hızı 400 devir/dak olmak üzere parametrelerin reaksiyon hızı üzerine etkisini ifade eden eşitliğin,

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

$$k = k_0 (R_p)^a (C_A)_o^b (K/S)^c e^{-E/RT}$$

şeklinde ifade edilebileceği düşünülerek parametrelerin etkisini gösteren a, b, c, E/R ve  $k_0$  değerleri sırayla;  $-0.2933, 0.3899, -0.2878, -3.4275, 6681.41$  olarak bulunmuştur.

### 5. 3. 2. Tane boyutuna bağımlılık

Dönüşüm hızı üzerine etki eden -1400+1000, -1000+600, -600+400, -400+250, -250+185  $\mu\text{m}$ 'lik tane boyutları ile yapılan deneylere ait sonuçlardan (Çizelge 4.2.1) yararlanılarak  $[-\ln(1-X)]$  değerleri t'ye karşı grafik edilmiştir. Başlangıç hızı ile tane boyutu arasındaki bağıntının,

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

$$k_1 = k_0(C_A)_o^b (K/S)^c e^{-E/RT}$$

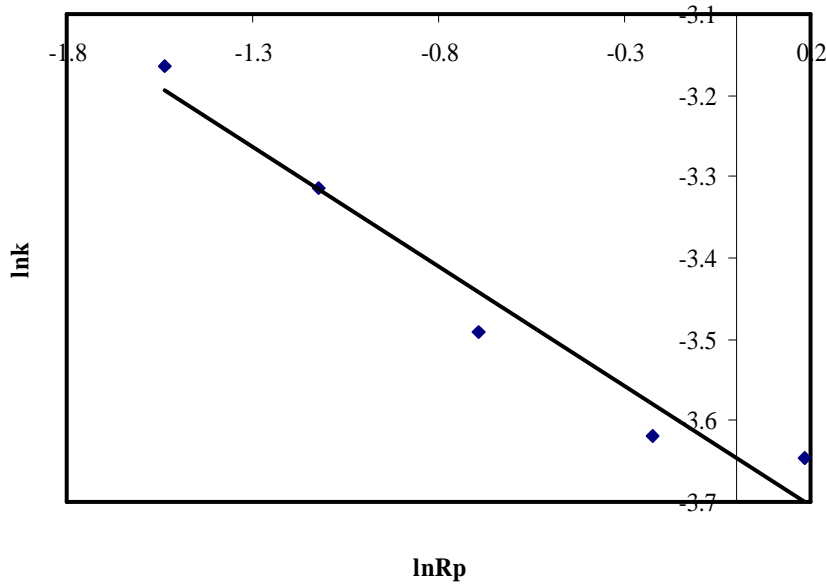
$$k_1 = \text{sabit}$$

$$\ln k = \ln k_1 + a \cdot \ln R_p$$

şeklinde olduğu kabul edilerek  $\ln k$  değerlerine karşılık  $\ln R_p$  grafik edilmiş (Şekil 5. 3. 2. 1.) olup elde edilen doğrunun eğiminden  $a = -0.2933$  olarak bulunmuştur. Hesaplanan değerler Çizelge 5.3.2.2' de verilmiştir. Buna göre;

$$k = k_1(R_p)^{-0.2933}$$

şeklinde yazılabilir. Buradaki  $k_1$  sabiti, tane boyutuna bağlı değildir.



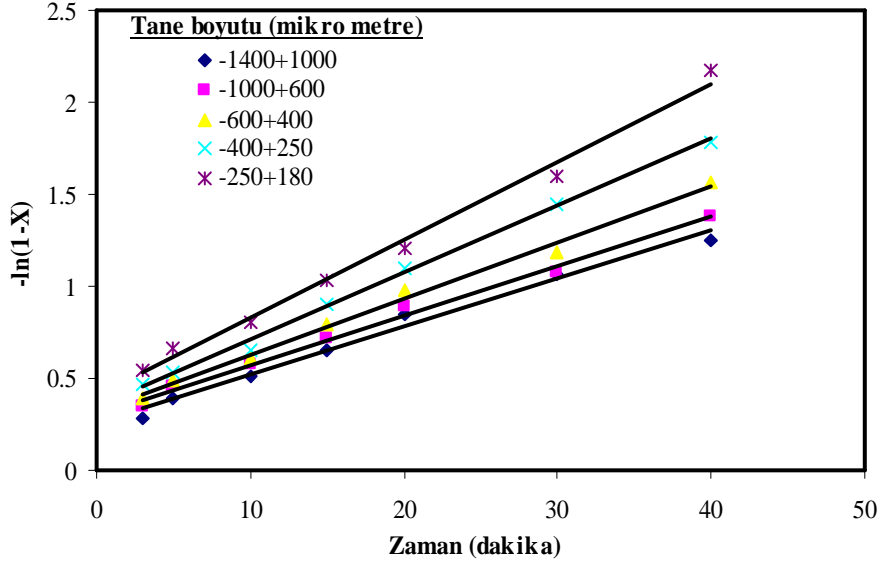
Şekil 5. 3. 2. 1.  $\ln k$ ' nin  $\ln R_p$  ile değişimi

**Çizelge 5. 3. 2. 1.** Çeşitli tane boyutları için  $[-\ln(1-X)]$  , hız sabiti ve hesaplanmış korelasyon değerleri

Tane boyutu (mikro metre)	Zaman (dk)	$XB_2O_3$	$-\ln(1-X)$	k	r
-1400+1000	3	0.2456	0.281833	0.9925	0.0261
	5	0.3245	0.392302		
	10	0.4016	0.513496		
	15	0.4818	0.657394		
	20	0.5714	0.847231		
	30	0.6558	1.066532		
	40	0.7124	1.246185		
-1000+600	3	0.2921	0.345452	0.9965	0.0268
	5	0.3654	0.45476		
	10	0.4388	0.577678		
	15	0.5117	0.716825		
	20	0.5885	0.887946		
	30	0.6579	1.072652		
	40	0.7481	1.378723		
-600+400	3	0.3271	0.396159	0.9971	0.0305
	5	0.3865	0.488575		
	10	0.4587	0.613782		
	15	0.5468	0.791422		
	20	0.6247	0.98003		
	30	0.6949	1.187116		
	40	0.7899	1.560172		
-400+250	3	0.3723	0.465693	0.9985	0.0364
	5	0.4121	0.531198		
	10	0.4789	0.651813		
	15	0.5962	0.906836		
	20	0.6646	1.092431		
	30	0.7645	1.446044		
	40	0.8326	1.787369		
-250+180	3	0.4218	0.547835	0.9961	0.0423
	5	0.4858	0.665143		
	10	0.5516	0.80207		
	15	0.6425	1.02862		
	20	0.7014	1.20865		
	30	0.7986	1.602462		
	40	0.8857	2.168929		

Reaksiyon sıcaklığı: 303 K; katı/sıvı oranı: 0.5/50 g/mL; asit konsantrasyonu:2 M; karıştırma hızı:400 dev/dak.





Şekil 5. 3. 2. 2. Tane boyutu için  $t$ 'nin  $[-\ln(1-X)]$  ile değişimi

Çizelge 5. 3. 2. 2. Tane boyutları için  $k$ ,  $R_p$ ,  $\ln k$  değerleri

Ortalama tane boyutu $R_p$ (mm)	$\ln R_p$	$k$	$\ln k$	$a$
1.2	0.1823	0.0261	-3.6458	
0.8	-0.2231	0.0268	-3.6193	
0.5	-0.6931	0.0305	-3.49	-0.2933
0.325	-1.1239	0.0364	-3.3131	
0.215	-1.5371	0.0423	-3.1629	

### 5. 3. 3. Asit konsantrasyonuna bağımlılık

Asit konsantrasyonunun dönüşüm hızı üzerine etkisini incelemek için; 0.5 M, 1 M, 2 M ve 3 M'lık asetik asit çözeltileri ile yapılan deney sonuçlarından (Çizelge 4. 2. 1.) yararlanılarak  $[-\ln(1-X)]$  değerleri  $t'$  ye karşı grafik edilmiştir. Şekil 5.3.3.1' deki doğruların eğimlerinden her bir asit konsantrasyonu için görünür hız sabitleri ( $k$ ) hesaplanmıştır (Çizelge 5.3.3.1)

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

eşitliği kullanılarak tane boyutundan bağımsız  $k_1$  değerleri hesaplanmış ve bu değerler Çizelge 5. 3. 3. 2.'de verilmiştir. Reaksiyon hız sabiti ( $k_1$ ) ile asit konsantrasyonu arasında,

$$k_1 = k_2[C_{A0}]^b$$

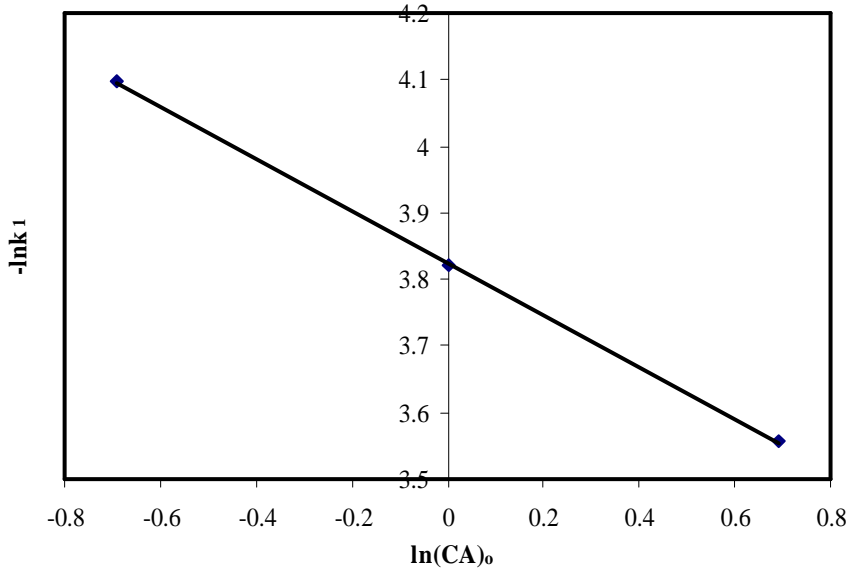
şeklinde bir ilişkinin olduğunu kabul ederek,  $\ln k_1$  değerlerine karşı  $\ln[C_{A0}]$  değerleri grafik edilmiş (Şekil 5.3.3.2.) ve elde edilen doğrunun eğiminden  $b= 0.3899$  olarak bulunmuştur.

Böylece,

$$k_1 = k_2(R_p)^{-0.2933} [C_{A0}]^{0.3899}$$

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

$[C_{A0}]$ ,  $\ln[C_{A0}]$ ,  $k$ ,  $k_1$  ve  $\ln k_1$  değerleri Çizelge 5.3.3.2' de verilmiştir.

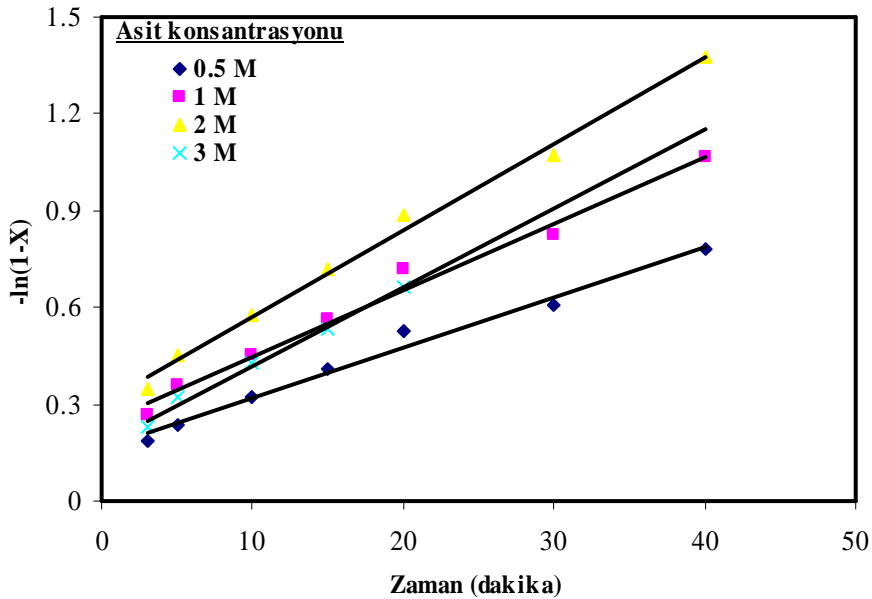


Şekil 5. 3. 3. 1.  $-\ln k_1$ ' nın  $\ln(CA)_0$  ile değişimi

**Çizelge 5. 3. 3. 1.** Çeşitli asit konsantrasyonları için  $[-\ln(1-X)]$ , hız sabiti ve hesaplanmış korelasyon değerleri

Asetik asit konsantrasyonu (M)	Zaman(dk)	$XB_2O_3$	$-\ln(1-X)$	k	r
0.5	3	0.1721	0.188863	0.0156	0.9931
	5	0.2122	0.238511		
	10	0.2765	0.323655		
	15	0.3343	0.406916		
	20	0.4085	0.525094		
	30	0.4543	0.605686		
	40	0.5423	0.781541		
1	3	0.2334	0.26579	0.0206	0.9923
	5	0.3017	0.359106		
	10	0.3645	0.453343		
	15	0.4299	0.561943		
	20	0.5121	0.717645		
	30	0.5602	0.821435		
	40	0.6556	1.065952		
2	3	0.2921	0.345452	0.0268	0.9965
	5	0.3654	0.45476		
	10	0.4388	0.577678		
	15	0.5117	0.716825		
	20	0.5885	0.887946		
3	3	0.2045	0.228784	0.0243	0.9951
	5	0.2756	0.322412		
	10	0.3476	0.427097		
	15	0.4132	0.533071		
	20	0.4856	0.664754		

Tane boyutu:-100 +600  $\mu$ m; reaksiyon sıcaklığı:303 K; katı/sıvı oranı:0.5/50 g/mL; karıştırma hızı: 400 dev/dak.



**Şekil 5. 3. 3. 2.** Asit konsantrasyonu için  $t'$ 'nin  $[-\ln(1-X)]$  ile değişimi

**Çizelge 5. 3. 3. 2.** Çeşitli asit konsantrasyonları için  $(C_A)_0$ ,  $\ln(C_A)_0$ ,  $k$ ,  $\ln k_1$  değerleri

Asetik asit konsantrasyonu (M)	$\ln(C_A)_0$	$k$	$k_1=k/Rp^{-a}$	$\ln k_1$	$b$
0.5	-0.6931	0.0156	0.0166	-4.0983	
1	0	0.0206	0.0219	-3.8212	
2	0.6931	0.0268	0.0285	-3.5578	0.3899
3					

### 5. 3. 4. Katı/sıvı oranına bağımlılık

Dönüşüm hızı üzerine katı/sıvı oranının etkisi 0.5/50, 1/50, 2/50, 3/50 g/mL' lik değerlerle incelenmiştir. Yapılan deneylere ait sonuçlardan yararlanarak (Çizelge 4. 3. 1.)  $[-\ln(1-X)]$  değerleri  $t'$  ye karşı grafik edilmiştir. Doğruların (Şekil 4.3.1.)' deki eğiminden her bir katı/sıvı oranı için görünür hız sabitleri ( $k$ ) hesaplanmış olup bulunan değerler ve bu değerlere karşılık gelen katı/sıvı oranları Çizelge 5.3.4.1' de verilmiştir.

$$k = k_2(R_p)^a [C_{A0}]^b$$

eşitliğinden tane boyutu ve asit konsantrasyonundan bağımsız  $k_2$  değerleri hesaplanmış ve bu değerler Çizelge 5.3.4.2.' de verilmiştir. Reaksiyon hız sabiti ( $k_2$ ) ile katı/sıvı oranı arasında,

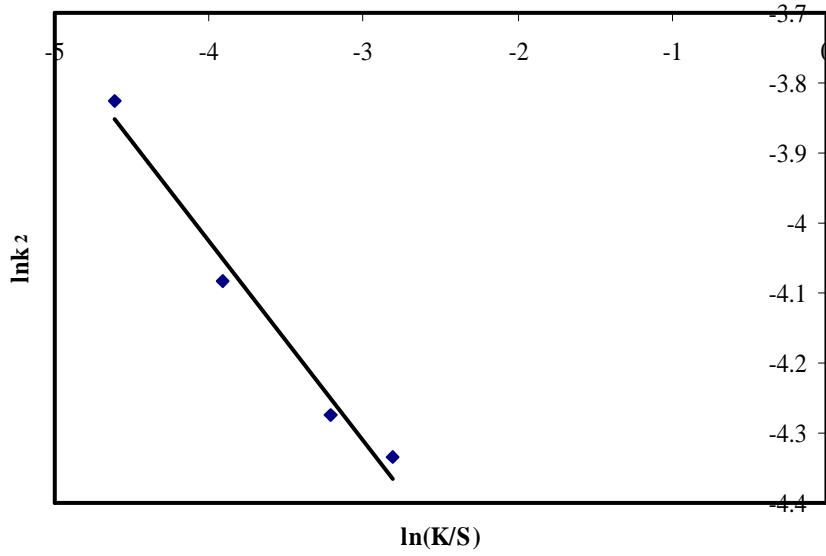
$$k_2 = k_3(K/S)^c$$

şeklinde bir ilişkinin olduğu kabul edilerek  $\ln k_2$  değerlerine karşı  $\ln(K/S)$  değerleri grafik edilmiş (şekil ) ve doğrunun eğiminden  $c = -0.2878$  olarak bulunmuştur. Buna göre,

$$k_2 = k_3 (R_p)^{-0.2933} (C_A)_0^{0.3899} (K/S)^{-0.2878} e^{-E/RT}$$

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

$K/S$  oranı,  $\ln(K/S)$ ,  $k$ ,  $k_2$ ,  $\ln k_2$  değerleri Çizelge 5.3. 4.2' de verilmiştir.

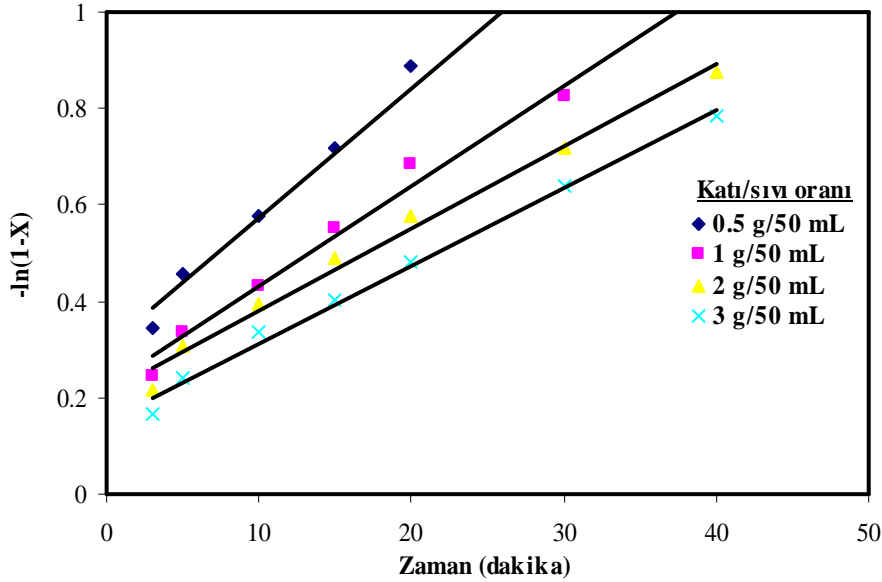


Şekil 5. 3. 4.1.  $\ln k_2$ ' nin  $\ln(K/S)$  oranı ile değişimi

Çizelge 5. 3. 4. 1. Çeşitli katı/sıvı oranları için  $[-\ln(1-X)]$ , hız sabiti ve hesaplanmış korelasyon değerleri

Katı/sıvı oranı (g/ml)	Zaman(dk)	$XB_2O_3$	$-\ln(1-X)$	k	r
0.5/50	3	0.2921	0.345452	0.0268	0.9965
	5	0.3654	0.45476		
	10	0.4388	0.577678		
	15	0.5117	0.716825		
	20	0.5885	0.887946		
	30	0.6579	1.072652		
	40	0.7481	1.378723		
1/50	3	0.2156	0.242836	0.0207	0.9947
	5	0.2845	0.334774		
	10	0.3512	0.432631		
	15	0.4251	0.553559		
	20	0.4958	0.684782		
	30	0.5626	0.826907		
	40	0.6452	1.036201		
2/50	3	0.1925	0.213812	0.0171	0.9939
	5	0.2654	0.308429		
	10	0.3245	0.392302		
	15	0.3869	0.489227		
	20	0.4378	0.575898		
	30	0.5124	0.71826		
	40	0.5838	0.876589		
3/50	3	0.1528	0.165818	0.0161	0.9964
	5	0.2135	0.240163		
	10	0.2845	0.334774		
	15	0.3325	0.404216		
	20	0.3812	0.479973		
	30	0.4727	0.639986		
	40	0.5434	0.783948		

Tane boyutu: -14+30 mesh; reaksiyon sıcaklığı : 303 K; asit konsantrasyonu: 2 M karıştırma hızı: 400 dev/dak.



Şekil 5. 3. 4.2. Katı/sıvı oranı için t'nin [-ln(1-X)] ile değişimi

Çizelge 5. 3. 4. 2. Çeşitli katı/sıvı oranları için k/s oranı, ln(k/s), k, k<sub>2</sub>, lnk<sub>2</sub> değerleri

Katı/sıvı oranı (g/mL)	ln(K/S)	k	k <sub>2</sub> =k/(Rp) <sup>-a</sup> (C <sub>A</sub> ) <sub>0</sub> <sup>b</sup>	lnk <sub>2</sub>	c
0,01	-4,6051	0,0268	0,0218	-3,8254	
0,02	-3,912	0,0207	0,0168	-4,0837	
0,04	-3,2188	0,0171	0,0139	-4,2747	-0.2878
0,06	-2,8134	0,0161	0,0131	-4,335	

### 5. 3. 5. Reaksiyon sıcaklığına bağlılık

Dönüşüm hızı üzerine reaksiyon sıcaklığının etkisi 293, 303, 313, 323 K' lik sıcaklık değerlerinde incelenmiştir. Yapılan deney sonuçlarından (Çizelge 4.4.1) yararlanılarak [-ln(1-X)] değerleri t' ye karşı grafik edilmiştir. Doğruların (Şekil 4.4.1)' deki eğiminden her bir reaksiyon sıcaklığı için görünür hız sabitleri (k) hesaplanmış olup bulunan değerler ve bu değerlere karşılık gelen reaksiyon sıcaklıkları Çizelge 5.3.5.1' de verilmiştir.

$$k = k_3(R_p)^a [C_{A_0}]^b (K/S)^c$$

eşitliğinden tane boyutu, asit konsantrasyonu ve katı/sıvı oranından bağımsız  $k_3$  değerleri hesaplanmış ve bu değerler Çizelge 5.3.5.2' de verilmiştir. Reaksiyon hız sabiti ( $k_3$ ) ile reaksiyon sıcaklığı arasındaki ilişkiyi gösteren Arrhenius denklemi,

$$k_3 = k_0 e^{-E/RT}$$

şeklinde olduğu kabul edilmiş ve  $\ln k_3$ ' e karşılık  $1/T$  değerleri grafik edilmiştir (Şekil 5.3.5 2.)

Bu doğrunun eğiminden  $-E/R = -3.4275$  ve  $k_0 = 6681.14$  olarak bulunmuştur.  $T$ ,  $1/T$ ,  $k$ ,  $k_3$ ,  $\ln k_3$  değerleri Çizelge 5.3.5.2.' de verilmiştir.

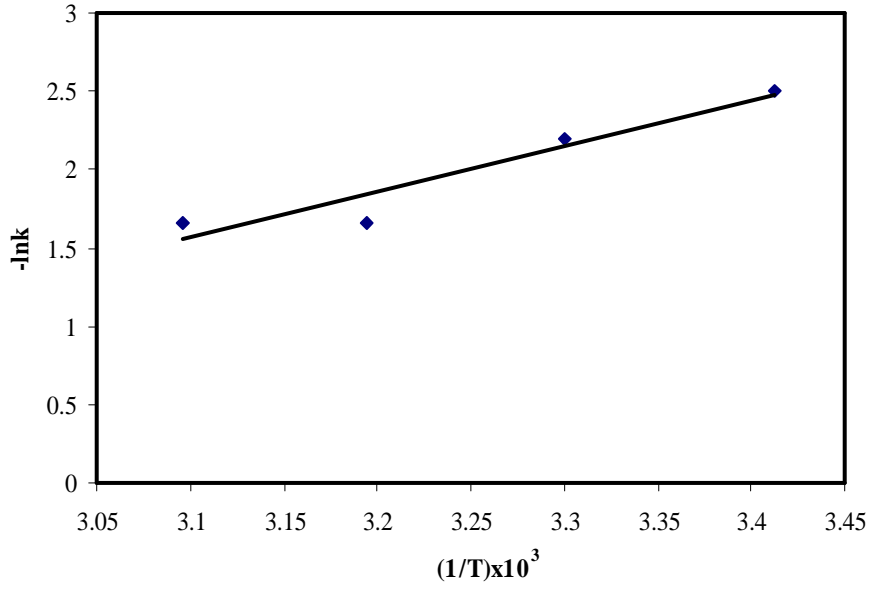
Bu sonuçlara göre incelenen parametrelerin etkisini gösteren  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $E$  ve  $k_0$  değerlerinin yerine konmasıyla, pandemit cevherinin sülfürik asit çözeltilerindeki dönüşümünü temsil eden integrale hız ifadesi,

$$[-\ln(1-X)] = [6681.14 (R_p)^{-0.2933} (C_{A_0})^{0.3899} (K/S)^{-0.2878} e^{-3427.47/T} .t]$$

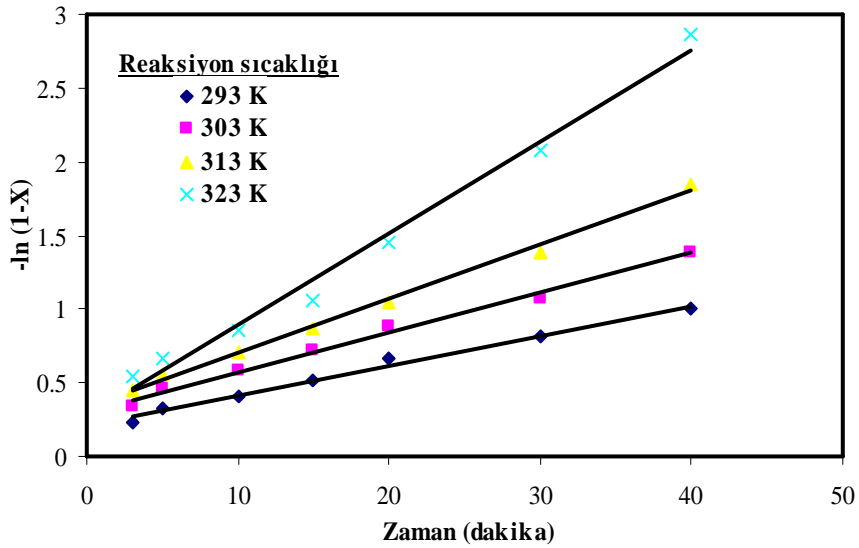
olarak bulunmuştur. Çözünme prosesini tanımlayan bu matematiksel eşitlikten mevcut çözündürme prosesi için, aktivasyon enerjisinin  $28,496 \text{ kJmol}^{-1}$  olduğu tesbit edilmiştir.

**Çizelge 5. 3. 5. 1.** Çeşitli sıcaklıklar için  $[-\ln(1-X)]$ , hız sabiti ve hesaplanmış korelasyon değerleri

Sıcaklık (°C)	Zaman (dk)	XB2O3	$-\ln(1-X)$	k	r
20	3	0.2032	0.227152	0.0203	0.9944
	5	0.2743	0.320619		
	10	0.3323	0.403916		
	15	0.4023	0.514666		
	20	0.4865	0.666505		
	30	0.5543	0.808109		
	40	0.6323	1.000488		
30	3	0.2921	0.345452	0.0268	0.9965
	5	0.3654	0.45476		
	10	0.4388	0.577678		
	15	0.5117	0.716825		
	20	0.5885	0.887946		
	30	0.6579	1.072652		
	40	0.7481	1.378723		
40	3	0.3643	0.453029	0.0364	0.9977
	5	0.4299	0.561943		
	10	0.5079	0.709073		
	15	0.5788	0.864647		
	20	0.6499	1.049536		
	30	0.7512	1.391106		
	40	0.8423	1.847061		
50	3	0.4221	0.548354	0.0620	0.9934
	5	0.4887	0.670799		
	10	0.5765	0.859202		
	15	0.6551	1.064501		
	20	0.7645	1.446044		
	30	0.8754	2.082647		
	40	0.9432	2.868219		



Şekil 5. 3. 5. 1.  $\ln k$ ' nin  $1/T \times 10^3$ ' e karşı değişim grafiği



Şekil 5. 3. 5. 2. Reaksiyon sıcaklıkları için  $t$ ' nin  $[-\ln(1-X)]$  ile değişimi



**Çizelge 5. 3. 5. 2.** Çeşitli sıcaklıklar için  $1/T$ ,  $k$ ,  $k_3$ ,  $\ln k_3$  değerleri

Sıcaklık (K)	$1/T$	$k$	$k_3=k/(Rp)^{-a}(C_A)_0^b(K/S)^{-c}$	$\ln k_3$	$-E/R$
293	3.4129	0.0204	0.0622	-2.777	
303	3.3003	0.0268	0.0817	-2.5042	-3.4275
313	3.1948	0.0364	0.111	-2.198	
323	3.0959	0.0620	0.1891	-1.6654	

**KAYNAKLAR**

- Acarkan, N., 2002, *Bor ürün çeşitleri ve kullanım alanları*. I. Uluslar arası Bor Sempozyumu Kitabı. Ankara. 1–3.
- Adams, R. M., 1964. *Boric acids, Boron, Metallo-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**, 867–72.
- Alkan, M., Oktay, M., Kocakerim, M. M., Karagölge, Z., 1991. Dissolution kinetics of some borates mineral in CO<sub>2</sub>-saturated water. *Hydrometallurgy*, **26**, 255-262.
- Alkan, M., Kocakerim, M. M., Çolak, S., 1985. Dissolution kinetics of colemanite in water saturated by carbon dioxide. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **35A**, 382-386.
- Anonim, 2002. *Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı Özel İhtisas Komisyon Raporu*. Şubat.
- Anonim, 2004. *2. Uluslararası 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.
- Baykal, E. D., 2003. *Hidrotermal ve Mikrodalga Enerjiyle, Lityum İçeren Boratlı Fosfatlı Bileşiklerin Sentezlenmesi, Kristal Yapı ve Termokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi*. Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi. Ağustos, Balıkesir.
- Bower, 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.
- Brinkmann, R., 1971. G., 2001. **The geology of western Anatolia Geology and History of Turkey**. Petrol. Explo. Soc., Libya. 171-190.
- Carr. M., 2000. **Borates Refining the art of continuous 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. Uluslararası 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 Press.** 327.
- Gülensoy, H., Kocakerim, M.M., 1978. Solubility of ulexite mineral in CO<sub>2</sub>-containing water and geological formation of this mineral. **Bull. Miner. Res. Exploration Inst.**, Turkey.
- Gür, A., **Yüksek katı/sıvı oranlarında kolemanitin sülfürik asit çözeltilerinde çözünme kinetiği**. Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enst. Kimya Anabilim Dalı Doktora Tezi, Van-2002.
- Gür, A., Yıldız, A., Ceylan, H., 2006. Dissolution kinetics of calcined ulexite in ammonium chloride solutions. **Asian journal of chem.** 18, 2006.
- Gür, A., 2006. Dissolution kinetics of calcined ulexite in ammonium chloride solutions at high solid - to - liquid ratios. **Acta phys. Chim. Sin.** 22, 1287, 2006.

- Gür, A., 2007. The investigation of dissolution mechanism of colemanite in sulphuric acid solutions. *Korean journal of chemical engineering* **24**, 588-591.
- Harben, P. W., 1995. *Borates: The Industrial Minerals Handybook*. Metsl 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.
- Imamutdinova, V. M., 1967. Rates of dissolution of native borates in H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> solutions. *Zh. Prikl. Khim.* **40**, 2596-2598.
- Imamutdinova, V. M., 1963. Mechanism of solution of native borates in HCl solutions. *Zh. Prikl. Khim.* **37**, 1095-1099.
- Jacobson, C. A., 1961. *Boron reactions*. Enc. of Chemical Reactions. Reinhold 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)*. J. 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, Ö., Kocakerim, M.M., Yartaşı, A., Çopur, M., 2002. Dissolution of kestelek’s colemanite containing clay minerals in water saturated with sulphur dioxide, *Ind. Eng. Chem. Ros.* **41**, 2853-2857.
- Küçük, Ö., 2005. Application of Taguchi method in the optimisation of dissolution of ulexite in NH<sub>4</sub>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. Res.*, **Vol. 44**, 1728-1733.

- Küçük, Ö., Kocakerim, M. M., 2004. Optimization of dissolution of ulexite in water saturated with sulphur dioxide. *Chem. Eng. Processing* **44**(2005), 1005-1011.
- Künkül, A., Yapıcı, S., Kocakerim, M.M., Çopur, M., 1997. Dissolution kinetics of ulexite in ammonia solutions saturated with CO<sub>2</sub>. *Hydrometallurgy* **44**, 135-145.
- 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 Raman 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.
- Okur, H., Eymir, Ç., 2004. Dehydration of ulexite by mikrowave heating. *Thermochimica Acta* **428**, 125-129.
- Özmetin, C., Kocakerim, M. M., Yapıcı, S., Yartaşı, A., 1996. A semi-empirical kinetic model for dissolution of colemanite in aqueous CH<sub>3</sub>COOH solution. *Ind. Eng. Chem. Res.* **35** (7), 2355 –2359.
- Özpeker, İ., 1969. *Western Anatolian Borate Deposits and Their Genetic Studies*, PhD Dissertation, İstanbul Technical Universty.
- Ross, V. F., Edwards, J. O., 1967. *The structural chemis of the borates, The Chemistry of Boron and its Compounds*. Editor: Muetteties, 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, 110-112.

- Shiyang, G., Ruoyu, C., Jun, L., Shuping, X., 1997. Thermochemistry of ulexite, *Thermochimica Acta*. **306**, 1-5.
- Sprague, R.W., 1992. *Boron*. Metals and Minerals Annual Review, Metals Minerals, pt. 2; 106.
- Şener, S., Özbayoğlu, G., Demirci, Ş., 2000. Changes in the structure of ulexite on heating. *Thermochimica Acta*. **362**, 107-112.
- Temur, H., Yartaşı, A., Kocakerim, M. M., Çopur, M., 2000. The kinetics of dissolution of colemanite in H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> solution. *Ind. Eng. Chem. Res.* **39**, 4114-4119.
- Topal, A., 2001. "Petrol Orada İse Bor'da Burada" *Yeni Avrasya 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., Ypıcı, 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.

## ÖZGEÇMİŞ

14-07-1980 yılında Bitlis' te doğdu ilk orta ve lise eğitimini Bitlis' te tamamlamıştır. 1998 yılında Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünü kazanarak 2002 yılında mezun olmuştur. 2002 yılında Bitlis'te Kimya Öğretmenliği görevine başladı. 2007 yılı şubatında Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Fizikokimya Anabilim dalında yüksek lisansa başlamıştır. Halen Bitlis Hikmet Kiler Fen Lisesinde Kimya Öğretmenliği görevine devam etmektedir.