



**KIRGIZİSTAN - TÜRKİYE
"MANAS" ÜNİVERSİTESİ**



**KIRGIZİSTAN TÜRKİYE MANAS ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**KÜKÜRT DİOKSİT İLE DOYURULMUŞ SULARDA FLAŞ KALSİNE
KOLEMANİTİN ÇÖZÜNÜRLÜĞÜNÜN OPTİMİZASYONUNDA TAGUCHİ
YÖNTEMİNİN UYGULANMASI**

**Hazırlayan
Netice KÜÇÜK**

**Danışman
Prof. Dr. Ali Osman SOLAK**

Yüksek Lisans Tezi

**Mayıs 2013
KIRGIZİSTAN/BİŞKEK**

**KIRGIZİSTAN TÜRKİYE MANAS ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**KÜKÜRT DİOKSİT İLE DOYURULMUŞ SULARDA FLAŞ KALSİNE
KOLEMANİTİN ÇÖZÜNÜRLÜĞÜNÜN OPTİMİZASYONUNDA
TAGUCHİ YÖNTEMİNİN UYGULANMASI**

**Hazırlayan
Netice KÜÇÜK**

**Danışman
Prof. Dr. Ali Osman SOLAK**

**Bu çalışma; Atatürk Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından
2010/215 nolu proje ile desteklenmiştir.**

**Mayıs 2013
KIRGIZİSTAN/BİŞKEK**

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK

Bu çalışmadaki tüm bilgilerin, akademik ve etik kurallara uygun bir şekilde elde edildiğini beyan ederim. Aynı zamanda bu kural ve davranışların gerektirdiği gibi, bu çalışmanın özünde olmayan tüm materyal ve sonuçları tam olarak aktardığımı ve referans gösterdiğimi belirtirim.

Netice KÜÇÜK

İmza :

YÖNERGEYE UYGUNLUK

“Kükürt Dioksit İle Doyurulmuş Sularda Flaş Kalsine Kolemanitin Çözünürlüğünün Optimizasyonunda Taguchi Yönteminin Uygulanması” adlı Yüksek Lisans Tezi, Kırgızistan Türkiye Manas Üniversitesi Lisansüstü Tez Önerisi ve Tez Yazma Yönergesi’ne uygun olarak hazırlanmıştır.

Tezi Hazırlayan

Danışman

Netice KÜÇÜK

Prof.Dr. Ali Osman SOLAK

İmza:

İmza:

Kimya Mühendisliği ABD Başkanı

Doç. Dr. Bakıt BORKOYEV

İmza:

Prof. Dr. Ali Osman SOLAK danışmanlığında Netice KÜÇÜK tarafından hazırlanan “Kükürt Dioksit İle Doyurulmuş Sularda Flaş Kalsine Kolemanitin Çözünürlüğünün Optimizasyonunda Taguchi Yönteminin Uygulanması” adlı bu çalışma, jürimiz tarafından Kırgızistan Türkiye Manas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

..... / 06 / 2013

JÜRİ:

Danışman	: Prof. Dr. Ali Osman SOLAK	
Üye	:.....	
Üye	:.....	
Üye	:.....	
Üye	:.....	

ONAY:

Bu tezin kabulü Enstitü Yönetim Kurulunun tarih ve sayılı kararı ile onaylanmıştır.

..... / 06 / 2013

Prof. Dr. Zafer GÖNÜLALAN

Enstitü Müdürü

ÖNSÖZ / TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca desteğini esirgemeyen, sayın hocam Prof. Dr. Ali Osman SOLAK'a, deneysel çalışmalarım boyunca destek ve yardımlarını esirgemeyen, tecrübelerini ve birikimlerini paylaştığım değerli hocam sayın Doç. Dr. Özkan KÜÇÜK'e sonsuz teşekkürü bir borç bilirim.

Yüksek Lisans eğitimim boyunca karşılaştığım zorlukları aşmamda yardımlarından ve desteklerinden dolayı başta Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü sayın hocam Prof. Dr. Zafer GÖNÜLALAN olmak üzere tüm hocalarıma teşekkür ederim.

Ayrıca gerek adaptasyon gerekse ders sürecinde yardımlarını esirgemeyen arkadaşlarıma da teşekkür ederim.

Netice KÜÇÜK

Bişkek, Mayıs 2013

KÜKÜRT DİOKSİT İLE DOYURULMUŞ SULARDA FLAŞ KALSİNE KOLEMANİTİN ÇÖZÜNÜRLÜĞÜNÜN OPTİMİZASYONUNDA TAGUCHİ YÖNTEMİNİN UYGULANMASI

Netice KÜÇÜK

Kırgızistan Türkiye Manas Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü

Yüksek Lisans Tezi, Mayıs 2013

Danışman: Prof. Dr. Ali Osman SOLAK

KISA ÖZET

Dünyanın en büyük bor rezervlerine sahip ülkesi yaklaşık %72 oranla Türkiyedir. Türkiye’de en çok bulunan ticari bor cevherleri kolemanit, tinkal ve uleksittir. Üretilen bor bileşikleri içerisinde en yaygın kullanım alanı olan borik asit, Türkiye’de kolemanitin sülfürik asitle çözündürülmesinden elde edilmektedir.

Bu çalışmada borik asit elde etmek için sülfürik asit yerine kükürt dioksit kullanılmıştır. Kolemanit cevheri çeşitli sıcaklıklarda kalsine edilmiş ve elde edilen cevherin SO₂ ile doyurulmuş sulara çözünürlüğünün optimum şartları “Taguchi Metodu” kullanılarak incelenmiştir. Denemelerde, flaş kalsinasyon sıcaklığı (500, 600, 700 ve 800°C), reaksiyon sıcaklığı (50, 60, 70 ve 80°C), katı/sıvı oranı (0.15, 0.20, 0.25 ve 0,30 g/mL), tane boyutu (-500+355, -355+212, -212+150 ve -150 µm) ve reaksiyon süresi (15, 30, 45 ve 60 dakika) parametre olarak seçilmiş ve deneylerin tümünde gaz akış hızı ve karıştırma hızı sabit tutulmuştur. Buna göre optimum şartlar, flaş kalsinasyon sıcaklığı 500°C, reaksiyon sıcaklığı 50°C, tane boyutu -212+150 µm, katı/ sıvı oranı 0,30 g.mL⁻¹ ve reaksiyon süresi 60 dakika olarak bulunmuştur. Bu şartlarda tahmin edilen çözünürlük %99,47 olup, yapılan deneylerde %100’lük bir dönüşüm elde edilmiştir. Bu çalışma ile atığı olmayan çevre dostu bir prosesle sülfürik asit prosesine göre daha ekonomik ve yüksek saflıkta borik asit elde edilmesi amaçlanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Kükürt dioksit, kalsine kolemanit, optimizasyon, borik asit

КҮКҮРТ ДИОКСИТИ МЕНЕН КАНЫККАН СУУЛАРДА ФЛАШ КАЛЬЦИНИРЛЕНГЕН КОЛЕМАНИТТИН ЭРИГИЧТИГИНИН ОПТИМУМУНДА ТАГУЧИ МЕТОДУНУН КОЛДОНУЛУШУ

Нетиже КУЧУК

Кыргыз-Турк Манас Университети, Тбигий илимдер институту

Магистрдык иш, Май 2013

Илимий жетекчи: Проф. Док. Али Осман Solak

Кыскача мазмуну

Дүйнөнүн ең көп 72 % бор резервине ээ болгон өлкө Түркия. Түркияда эң көп соода бор резерви колеманит, тинкал жана улексит болуп эсептелет. Өндүрүлгөн бор бирикмелеринин арасынан эң көп талап кылынган бор кислотасы, Түркияда колеманиттин күкүрт кислотасын эритүү жолу менен алынууда.

Бул жумушта бор кислотасын алуу үчүн күкүрт кислотасынын ордуна күкүрт диоксиди колдонулду. Колеманит рудасы ар түрдүү температураларда калсине болгон жана алынган руданын SO_2 менен каныккан сууларда эригичтиги оптималдуу шарттары “Taguchi Metodu” колдонулуп изилденди. Тажрыйбаларда, флаш калбыцинация жылуулугу (500, 600, 700, 800°C), реакция жылуулугу (50, 60, 70, 80°C), катуу – суюк катышы (0.15, 0.20, 0.25 жана 0.30 г/мл), даана өлчөмү (-500+355, -355+212, -212+150 жана -150 μm) жана реакция убактысы (15, 30, 45, 60 мин) параметр катары алынып жана тажрыйбалардын баарында газ агуу ылдамдыгы жана аралашуу ылдамдыгы туруктуу алынды. Ушуга байланыштуу оптималдуу шарттар, флаш-кальцине температурасы 500°C, реакция температурасы 50°C, даана өлчөмү 212+150 μm , катуу – суюк катышы 0.30 g.mL^{-1} жана реакция убактысы 60 мин болуп эсептелди. Ушул шарттарда божомолдонгон эсеп 99,47 % болсо, жасалган тажрыйбаларда 100 % айлануу алынды. Бул жумушта калдыгы болбогон процес менен күкүрт кислотасы процесине караганда экономдуу жана жогорку сапаттагы бор кислотасын алуу көздөлдү.

Ачкыч сөздөр: Күкүрт диоксид, кальцинирленген колеманит, оптимизация, бор кислотасы.

Киришүү

Дүйнөнүн эң көп 72 % бор резервине ээ болгон өлкө Түркия. Эң көп кездешкен рудалар колеманит, тинкал жана улексит. Бул рудалар түрдүү өндүрүштөрдө түздөн түз колдонулган сыяктуу түрдүү бор бирикмелерин өндүрүмүндө да колдонулууда. Бор кислотасы, эң көп колдонулган бор бирикмеси. Түздөн түз түрдүү өндүрүштөрдө колдонулгандай, бор уч продуктулардын өндүрүмүндө да колдонулат.

Түркиянын эң негизги жер астындагы рудаларынын бири болуп эсептелген бор рудаларынын баалануусу, бул рудалардан жаңы продукт алуу, бар болгон продукт үчүн альтернативдүү, үнөмдүү жана экологиялык технологияларды өнүктүрүүдө чоң мааниге ээ. Бул жумушта бор кислотасын алуу үчүн, бар болгон процестерге альтернатив боло алган, үнөмдүү жана экологияны жакшыртуу технологиясы изилденди.

Бир жумушта колеманиттин ошондой эле башка жумушта улекситтин CO_2 менен каныккан сууда эригичтиги жана эрүү кинетикасы изилденди. Күчүк жана достору тарабынан изилденген бир жумушта Кестелек аймагына таандык колеманит рудаларынын, Алкан жана достору тарабынан изилденген бир жумушта улекситтин SO_2 менен каныккан сууда эрүү кинетикасы изилденип керектүү жыйынтыктар алынган. Ошондой эле Taguchi методу менен изилденген эки жумушта да улексит рудасы SO_2 менен каныккан сууда жана NH_4Cl эригичтеринин эрүүсүнүн оптималдуулугу изилденген. кальцинирленбеген колеманит рудасынын SO_2 менен каныккан сууларда оптималдуулугунун изилденүүсү тууралуу Коружу жана досторунун жумушунда бар. Ушуну менен биргеликте кальцинирленген бор рудалары тууралуу литератуурада көптөгөн изилдөөлөр бар. Бул жумушта колеманит баалуулугу флаш кальцинацияга сыңалып, бор маңызы жогору бир руда алынып флаш кальцине колеманиттин SO_2 менен каныккан сууда эригичтин оптималдуулугу тууралуу бир жумуш литературада кездешкен эмес.

Тажрыйбалык бөлүк

Материялдардын даярдалышы.

Жумуштарда колдонулган колеманит рудасы Бурса (Түркия) Кестелек аймагындан алынып, руда жер астындан чыгарылган боюнча керектелди. Руда лабораторияда бир сындыргыч менен сындырылып, эгөө менен эгөөлөндү. Эгөөлөнгөн руда ASTM стандарттуу электр менен $-500\mu\text{m}+355\mu\text{m}$, $-355\mu\text{m}+212\mu\text{m}$, $-212\mu\text{m}+150\mu\text{m}$, жана $-150\mu\text{m}$ дик фракциясына бөлүндү. Ар бир фракция, дизайнда белгиленген жылуулуктарда флаш кальцинациясында жасалды. Руданын химиялык анализи 1-таблицада көрсөтүлдү.

Таблица1. Рудалардын химиялык жасалышы жана анализи

Касиеттери	
Формуласы	$2\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Формула салмагы	411.16
жеке салмагы	2.42
сууда эригичтиги (г/100 мл)	0.1
кристалдык жасалуусу	Моноклиник

Даана чондуктары	% B_2O_3	%CaO	% H_2O	SiO_2 + калгандар
$-500\mu\text{m}+355\mu\text{m}$	40,56	21,82	17,47	20,15
$-355\mu\text{m}+212\mu\text{m}$	42,31	22,76	18,22	16,71
$-212\mu\text{m}+150\mu\text{m}$	43,83	23,58	18,87	13,72
$-150\mu\text{m}$	42,44	22,83	18,28	16,45

Методу

Эритүү тажрыйбаларында 250 млдик бир кош дубалдуу айнек реактор керектелди. Аралаштыруу үчүн механикалык аралаштыргыч, реакция жылуулугун туруктуу кармоо үчүн туруктуу жылуулук циркулятору жана

буулануу аркылуу болгон жоготууларды алдын алуу үчүн кайра муздаткыч колдонулду. Эритме учурунда реакция кабына 100 Мл дистирленген суу куюлуп, реакция идиши жана турпаты реакция жылуулугуна жеткенден кийин SO_2 газы менен каныктырылып жана идишти пр бир тажрыйбада 500 devir/dk ылдамдык менен аралаштаралды. Мисалда белгиленген башка параметрлар жана өлчөмү керектелип тажрыйбалар жасалды. Белгиленген убакыттын кийин аралаштыруу процесси токтотулуп жана реакция идиши сүзүлүп алынып B_2O_3 белгилөө процесси жасалды. Эритүү тажрыйбалары 1- Схемада көрсөтүлдү.

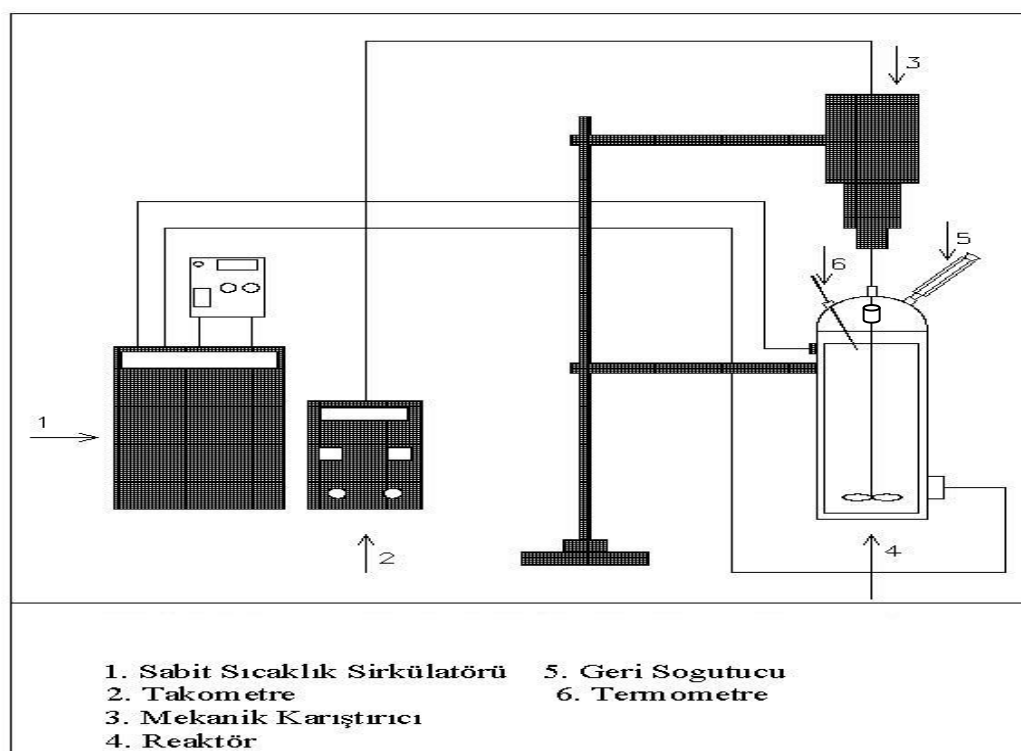


Схема 1. Эритүү поцессинде керектелген тажрыйба

Үлгүлөрдүн флаш кальцинация процесси 2-таблицада көрсөтүлгөн печте жүргүзүлдү. Тажрыйбаларга баштоо учурунда печ талап кылынган жылуулукка келтирилди. Талап кылынган жылуулукка келтирилгенден кийин печтин астынкы бөлүгүнө материал топтоо идиши жайгаштырылды. 3-таблицада көрсөтүлгөн тажрыйба схемасында ар бир тажрыйба үчүн керектелген калсине баалуулугу, печтин үстүнкү бөлүгүнөн 1- таблицада көрсөтүлгөн химиялык аралашмасы берилген үлгүлөрдөн 2 г/мин *debi* ile beslenerek elde edilmiştir. Эркин

түшүү менен түшкөн калсине болгон колеманит баалуулугу, материал топтоо идишине топтолгондон кийин анализ алуу үчүн үлгү топтоо идишине бошотулду.



2-схема флаш кальцинация печи

Тагучи методу

Жакшы түзүлгүн жана анализделген башкы өндүрүү тажрыйбалары, өндүрүш процесстеринин оптималдоо, продуктулардын сапатын жакшыртууда жана үнөмдүү болгондугуна байланыштуу туура анализ алууда чоң таасирин тийгизет. Ушул себептен статистикалык тажрыйба системасы колдонулат.

Тагучи методу, чыгашаны эң төмөнкү даражада кармоо үчүн эң аз тажрыйба жасоо принцибине таянат. Бул методтун башка статистикалык методтордон өзгөчөлүгү; бир тажрыйбайны тасирленткен тажрыйба параметри, көзөмөлдөнгөн жана көзөмөлдөөсүз болуп 2 группада изилденүүсү жана көптөгөн параметрлерди экиден көп даражада изилдөөгө мүмкүнчүлүк берүүсүндө. Жалпысынан үрүн же процестин ар биринин перформанс характеристикасы номиналдуу же максаттуу мааниге ээ болуш керек.

Тажрыйбалык жумуштун аягында изилденүүчү оптималдуу иштөө шарттары, ар түрдүү иштөө чөйрөсүндө же ар түрүү убактарда дайыма окшош же бир бирине жакын перформанс маанини көрсөтүш керек. Ошондуктан оптималдуу критериялар, перформанс маанидеги өзгөрүүлөрдүн минимум абалда

кармалышын контролдоо керек. Тагучи методу менен бул оптималдуу критериялар перформанс статистикасы. Параметрлердин оптималдуу даражаларын аныктоодо төмөнкү перформанс статистика формулалары колдонулат.

Чоң жана жакшы болуш үчүн;

$$SN_L = -10 \log \left(\frac{1}{n} \sum_{n=1}^n \frac{1}{y^2} \right) \quad (1)$$

Кичине жана жакшы болуш үчүн;

$$SN_S = -10 \log \left(\frac{1}{n} \sum_{n=1}^n y^2 \right) \quad (2)$$

Бул жерге n : кайталануучу тажрыйба саны, y : B_2O_3 ээрүү фракциясы. Бир процессте, максат масимум даражага жетүү болсо, SN_L 'ни максимум кылган параметр даражалары оптималдуу. Эгерде максат минимумга жетүү болсо, SN_S 'ни максимум кылган параметр даражалары оптималдуу. Тагучи методунда көрсөтүлгөн оптималдуу иштөө шартына туура келген перформанс даражасы.

$$Y_{it} = \mu + X_i + e_i \quad (3)$$

Теңдемесинин жардамы менен божомолдоно алат. Бул жерде Y_{it} : i -жумуштун божомолдон даражасы, X_i : i -тажрыйбада колдонулган параметр даражаларынын жалпы таасирлөө аянты, μ : орточо жана e_i : тажрыйбалык ката болуп эсептелет. Тажрыйбанын жыйынтыктары пайыз катары берилсе Y_{it} даражасы эсептелбей туруп пайыз даражасы $\Omega_i = -10 \cdot \log(y_i / (1 - y_i))$ формуласынын жардамы менен $desibel$ даражасына которулат. Бул формулада $\Omega(db)$: десибел жаражасы, y_i : тажрыйбанын эрүү кесири.

Теңдеме 3, кошулган моделдин туура болун болбогондугун текшерүү үчүн тажрыйбалык даталарды колдонуп эсептеген бир божомол. Ушул себептен божомолдонгон каталар үчүн ишеничтүү чекит белгилениши зарыл. Божомолдонгон ката, максатталган Y_{it} менен божомолдонгон Y_{it} арасындагы айырма. Божомолдонгон катаа үчүн ишеним аралыгы (Se) төмөндөгү теңдемелердин жардамы менен табылат

$$S_e = \pm 2 \sqrt{\left(\frac{1}{n_0}\right) \sigma_e^2 + \left(\frac{1}{n_r}\right) \sigma_e^2} \quad (4)$$

$$\sigma_e^2 = \frac{\text{Hata kareleri toplamı}}{\text{Hata için serbestlik derecesi}} \quad (5)$$

$$\frac{1}{n_0} = \frac{1}{n} + \left[\frac{1}{n_{A_i}} - \frac{1}{n} \right] + \left[\frac{1}{n_{B_i}} - \frac{1}{n} \right] + \left[\frac{1}{n_{C_i}} - \frac{1}{n} \right] + \dots \quad (6)$$

Бул жакта , S_e эки стандарттык жылышуулар арасындагы ишеним интервалы, n тажрыйбанын дизайнындагы тажрыйбалардын саны, n_r текшерүү үчүн жасалган тажрыйбалардын кайталануу саны жана n_{A_i} , n_{B_i} , n_{C_i} , ... A, B, C параметрлеринин i . деңгээлдеринин саны. Эгерде бул болжолдуу ката бул чектердерден чыгып кетсе, анда сунуш кылынган моделдин туура эмес экендигин түшүнсө болот.

Параметрлердин Эрүүгө Тааасири :

Бул жумушта белгиленген параметрлердин саны 5 жана ар бир параметр үчүн 4 деңгээл изилденип, $L_{16} (4^5)$ Тагучи факториалдык, фракционалдык тажрыйба дизайны жасалды. Параметрлер жана деңгээлдери Таблица 2 де, тажрыйбанын планы жана алынган жыйынтыктар Таблица 3 тө берилди.

Таблица 2. Дизайндын параметрлери жана деңгээлдери

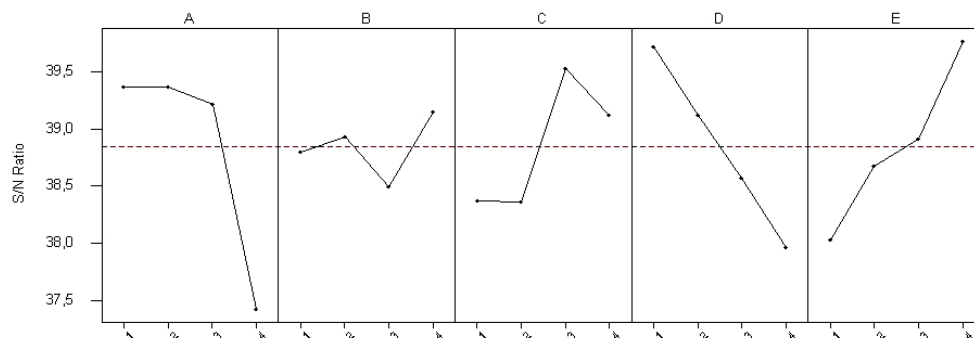
Код	Параметрлер	Даражалар			
		1	2	3	4
A	Кальцинация жылуулугу (°C)	500	600	700	800
B	Реакция жылуулугу (°C)	50	60	70	80
C	Даана чондугу, (µм)	-500+355	-355+212	-212+150	-150
D	Катуу-суюк катышы (г/мл)	0.15	0.2	0.25	0.30
E	Убакыт (мин)	15	30	45	60

Таблица 3. Дизайндын планы жана жыйынтыктары

Тажрыйба No	A	B	C	D	E	%B ₂ O ₃ 1. тажрыйба	%B ₂ O ₃ 2. тажрыйба
1	1	1	1	1	1	87.90	88.70
2	1	2	2	2	2	89.00	90.80
3	1	3	3	3	3	93.80	95.00
4	1	4	4	4	4	99.90	99.80
5	2	1	2	3	4	95.97	92.57
6	2	2	1	4	3	81.30	80.79
7	2	3	4	1	2	99.90	99.80
8	2	4	3	2	1	99.90	96.00
9	3	1	3	4	2	85.70	88.60
10	3	2	4	3	1	84.00	84.10
11	3	3	1	2	4	97.25	93.45
12	3	4	2	1	3	99.90	99.53
13	4	1	4	2	3	80.00	78.80
14	4	2	3	1	4	99.90	99.80
15	4	3	2	4	1	57.00	54.40
16	4	4	1	3	2	69.34	69.35

Статистикалык Эсептөөлөр

Кальцине колеманиттин SO₂ менен каныккан сууларда эригичтигин максимум кылган параметрлердин деңгээлдерин аныктоодо номер (1) чи SN_L тендемеси колдонулду. Эригичтикти максимум кылган параметрлердин деңгээлдерин аныктоо үчүн эрүү фракцияларын колдонуп, номер 1 тендемеден SN маанилери табылды. Бул SN_L маанилердин жардамы менен параметр деңгээлдери үчүн SN_{ort} чектүү орточо статистикалык маанилери эсептелинип, дизайндан алынган жыйынтыктар Сүрөт 3 тө график түрүндө көрсөтүлгөн. SN_{ort} маанисин максимум кылган параметрдин деңгээлдерине тийиштүү маанисин алдын ала билүү үчүн номер (3) тендеме колдонулду.



Сүрөт 3 . Дизайн үчүн параметрдин деңгээлдерине жараша SN_{ort} маанилери.

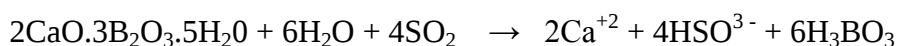
Сүрөт 3 тү изилдеп көрсө, SN_{ort} маанисин максимум кылган параметрдин деңгээлдери A_2 , B_4 , C_3 , D_1 ve E_4 болгону көрүнүп турат. Ошондуктан колеманиттин эрүү үлүшүн максимум кылган параметрдин маанилери A_2 , B_4 , C_3 , D_1 жана E_4 болот. Буга жараша оптимум шарттар: флэш-кальцине температурасы $600\text{ }^{\circ}\text{C}$, реакциянын температурасы $80\text{ }^{\circ}\text{C}$, бөлүкчөлөрдүн чоңдугу $-212\text{ }\mu\text{m} + 150\text{ }\mu\text{m}$, катуу/суюктук катнашы $0,15\text{ г.мл}^{-1}$ жана реакциянын убактысы 60 мүнөт аныкталды. Оптимум шарттарда алдын ала табылган эригичтик ($\%B_2O_3$) 100% жана тажрыйба негизинде аныкталган маани дагы 100%. Сүрөт 3 изилденгенде күйгүзүү температурасы $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ жана $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ арасында болгондо айырма жокко чыгарууга чейин төмөн болгондугу көрүнүп турат. Өзгөчө, жогорку катуу/суюктук катнашы менен иштөөнүн өндүрүш өлчөмдөгү процесстерде артыкчылыгы болгондугу, реакциянын температурасы төмөнүрөөк мааниге түшүрүлгөнү менен азыраак энергиянын сарпталышы эске алынып, башка параметрлеринин деңгээлдеринде 100% эригичтикке жетүүгө мүмкүнчүлүктөр изилденди жана A_1 , B_1 , C_3 , D_4 жана E_4 параметр деңгээлдеринде 100% эригичтикке жетүү ыктымалы алдын ала табылды. Буга карата алдын ала табылган эрүү мааниси 99,47% болуп, тажрыйба аркылуу табылган маани 100% табылды. Ишеним интервалы (Se) болсо $\pm 3,45\%$ болуп эсептелинди.

Жогорку катуу/суюктук катнашында, төмөн флэш-кальцине температура жана төмөн реакция температурада иштөө, өндүрүш өлчөмдөгү процесстерде тандоо себептери болгондуктан, оптимум шарттар флэш-күйгүзүү температурасы $500\text{ }^{\circ}\text{C}$, реакция температурасы $50\text{ }^{\circ}\text{C}$, катуу/суюктук катнашы $0,30\text{ г/мл}$, реакция убактысы 60 мүнөт жана бөлүкчөлөрдүн чоңдугу $-212\text{ }\mu\text{m} + 150\text{ }\mu\text{m}$ болуп

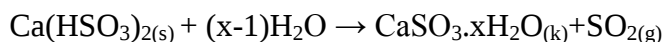
табылды. Ошону менен бирге бардык жумуштарда газдын агуу ылдамдыгы туруктуу кармалды. Алдын ала табылган маанинин тажрыйбада алынган мааниге абдан жакын жана ишеним интервалында чыккандыгы, параметрлер арасында өз ара аракет болбогонун жана сунушталган моделдин параметрлердин таасирин түшүндүрүү үчүн жетиштүү болгонун көрсөтөт.

ЖЫЙЫНТЫК ЖАНА ТАЛКУЛОО

Эритүү тажрыйбаларында параметрлер болуп, флэш-кальцине температурасы, реакция температурасы, катуу/суюктук катнашы, бөлүкчө чоңдугу жана реакция убактысы тандалды. Ишке ашырылган реакция төмөнкүдөй:

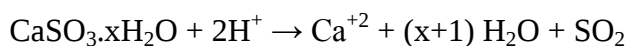


Башка жактан, бул процессте $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$ жана $\text{CaSO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ кошумча продукттар пайда болот. $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$, эритме ысытылганда бузулат жана

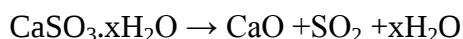


реакциясына жараша кальцийдин сульфиты чөгөт. 20°C та 100 мл сууда кальций сульфитинин эригичтиги 0,0043 г деп эсептелсе, ишке ашырылган реакцияда пайда болгон кошумча продукт катуу калдыктарынын ичинде калгандыгынан, бор кислота продуктун жогорку тазалыкта алууга мүмкүн болот. Бул реакцияда пайда болгон SO_2 ти кайрадан процессте колдонууга болот. Керек болгондо, $\text{CaSO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ арзан кислоталар менен иштетилип же куурулуп SO_2 кайрадан алынып процессте колдонула алат.

Кислота колдонулган учурда



кууруу учурда болсо



реакцияларына карата күкүрттүн диокситинин пайда болушу жана процессте кайрадан колдонууга мүмкүнчүлүгү чыгат.

Айлана чөйрөнүн булгануусунда эң маанилүү секторлордон болгон химия өндүрүшүндө, айлана чөйрөнүн булгануусун алдын алууда альтернативалардын эң маанилүүсү бул айлана чөйрөнү коргоочу технологияларды өнүктүрүү. Азыркы учурда Турцияда бор кислотасы, колеманиттен күкүрт кислотасы менен болгон процесси аркылуу алынат. Колдонулган технологияда бор кислотада тышкары калдык болуп гипс пайда болот жана бул калдык насостун жардамы менен деңизге ыргытылат. Өндүрүлгөн чийки бор кислотасы эң башында сульфат жана кальций болгону үчүн ичине ар кандай кир заттарды камтыйт жана таза продуктту алыш үчүн кошумча процедураларды аткаруу зарыл, бул дагы өз алдынча баасын арттырат. Буну менен бирге процесске ашыкча суу кирип кеткендигинен, бор кислотасын камтыган бир нече өлчөмдөгү суу зыяндуу калдыктарды сактоочу жерлерге (хвостохранилище) жиберилет, жана бор кислотасынын жоготуусуна да, айлана чөйрөнүн булгануусунан улам келген терс абалга да дуушар болуп калабыз.

Башка тараптан, колеманиттин SO_2 менен реакциясынын натыйжасында пайда болгон бор кислотасында, чөйрөдө сульфаттын болбошу жана кальций сульфитинин эригичтигинин кальций сульфаттыкына караганда болжол менен 40 эсе аз болгону күкүрт кислотасы менен болгон процесске караганда тазараак бор кислотасынын кристаллдарын берет. Ошондо, центрифугаларда бор кислотасын жууштун кажети жок же азыраак жууш жетиштүү болот. Бул процессте колдонулган колеманит, эритме чөйрөсүндө SO_2 менен эритилип алынган суспензиялар оңой эле тазаланды жана бор кислотасын камтыган эритмелер алынды. Жасалган тажрыйбаларда, ылай жана CaSO_3 катуусун камтыган эритме, ылай жана CaSO_3 катуусуна көрө оңоюраак фильтр менен тазалангандыгы байкалды²¹. Колеманиттин SO_2 менен көрсөтүлгөндөй колдонуусу, алына турган продукттар тарабынан дагы жакшы процесс болот деп ойлойбуз.

Колеманит рудасынын, SO_2 менен каныккан сууларда эригичтигинин оптимизациясы боюнча жумуш Коружу жана достору тарабынан аткарылган. Бирок бул жумушта руда болбой колдонулуптур. Сунушталган жумушта болсо руда флэш-кальцинеге дуушар болду. Классикалык кальцине болсо да, флэш-кальцине болсо да кальцине үлгүлөрүнүн натуралдуу үлгүлөрүнө караганда

эригичтиги жакшыраак болоору ойлонулду. Коружу жана достору тарабынан жасалган жумушта оптимум шарттар болуп аныкталган реакция температурасы жана бөлүкчөлөрдүн чоңдугу бул жумушта дагы бирдей чыкты. Бирок кальцине руда менен жогору катуу/суюктук катнашында ($0,30 \text{ г.мл}^{-1}$) 100% эригичтикке жетти. Айрыкча натуралдуу рудада B_2O_3 катышы 42% айланасында болсо, кальцине рудасында бул көрсөткүчү 48%ке жетти. Ошондо , B_2O_3 кө байыраак үлгү алынат.

Жыйынтык катары кальцине рудасында, 50°C реакция температурасында, $0,30\text{г/мл}$ катуу/суюктук катнашында, реакция убактысы 60 мүнөттө, $-212+150 \text{ мкм}$ бөлүкчөлөр чоңдугунда 100% эригичтикке жетти.

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ТАГУЧИ В ОПТИМИЗАЦИИ РАСТВОРИМОСТИ ФЛЭШ КАЛЬЦИНЕ КОЛЕМАНИТА В ВОДАХ, НАСЫЩЕННЫХ ДИОКСИДОМ СЕРЫ

Негмат КУЧУК

Кыргызско-Турецкий Университет Манас, Институт Естественных наук

Магистерская работа, май 2013

Научный руководитель: Проф. Док. Али Осман Solak

Краткое содержание

Турция является страной-обладателем самого большого запаса бора (примерно 72%) в мире. Самые большие запасы бора в Турции находятся в колеманите, тинкале и улуксите. Среди производимых соединений бора самое широкое применение у борной кислоты, которую в Турции получают путем солюбилизации колеманита серной кислотой.

В данной работе для получения борной кислоты вместо серной кислоты использовали диоксид серы. Был произведен обжиг руды колеманита при разных температурах и при помощи «Метода Тагучи» были исследованы оптимальные условия растворимости полученной руды в насыщенных диоксидом серы водах. В опытах в качестве параметров были выбраны температура флэш-кальцинир (500, 600, 700 и 800°C), температура реакции (50, 60, 70 и 80°C), соотношение твердой и жидкой фаз (0.15, 0.20, 0.25 и 0,30 г/мл), размер частиц (-500+355, -355+212, -212+150 и -150 мкм) и время реакции (15, 30, 45 и 60 минут). Во всех опытах скорость течения газа и скорость перемешивания были постоянны. Отсюда как оптимальные условия были определены: температура флэш-обжига 500°C, температура реакции 50°C, размер частиц -212+150 мкм, соотношение твердой и жидкой фаз 0,30 г.мл⁻¹ и время реакции 60 минут. В этих условиях предполагаемая растворимость 99,47%, а в выполненной работе растворимость достигла 100%. Целью данной работы было при помощи безотходного и не загрязняющего окружающую среду процесса (в отличие от процесса с использованием серной кислоты) получение экономичной борной кислоты высокой чистоты.

Ключевые слова : диоксид серы, кальцине колеманит, оптимизация, борная кислота

APPLICATION OF TAGUCHI METHOD IN THE OPTIMIZATION OF DISSOLUTION OF COLEMANITE IN WATER SATURATED WITH SULPHUR DIOXIDE

Netice KÜÇÜK

Kyrgyzstan-Turkey Manas University, Institute of Natural and Applied Sciences

M.Sc. Thesis, May 2013

Supervisor: Prof. Dr. Ali Osman SOLAK

Turkey has approximately 72% of the boron ores of the world. The most widely available boron minerals are colemanite, ulexite and tincal. Boric acid has the most widespread use among the boron compounds. Boric acid is obtained from dissolution of colemanite in sulfuric acid solution in Turkey.

In this study, to get the boric acid was used sulfur dioxide instead of sulfuric acid. Colemanite has been calcined at various temperatures and it was investigated to determine optimum conditions for the dissolution of obtained flash calcinated ore in water saturated with SO₂ by using Taguchi Method. In experiments, flash calcination temperature (500, 600, 700 and 800°C), reaction temperature (50, 60, 70 and 80°C), solid-to-liquid ratio (0.15, 0.20, 0.25 and 0,30 g/mL), particle size (-500+355, -355 +212, -212+150 and -150 µm) and reaction time (15, 30, 45 and 60 min) have been chosen as parameters. Gas flow rate and stirring speed was fixed in all experiments. In this design, the optimum conditions were found as 500°C for flash calcination temperature, 0.30 gmL⁻¹ for solid-to-liquid ratio, -212+150 µm for particle size, 60 min for reaction time at 50°C reaction temperature and a conversion of 99,47% was reached under these conditions. In this study, it was aimed to obtain more economical and high purity boric acid by an environmentally friendly process without waste according to the sulfuric acid process.

Keywords: Sulphur dioxide, calcine colemanite, optimization, boric acid

İÇİNDEKİLER

KÜKÜRT DİOKSİT İLE DOYURULMUŞ SULARDA FLAŞ KALSİNE KOLEMANİTİN ÇÖZÜNÜRLÜĞÜNÜN OPTİMİZASYONUNDA TAGUCHİ YÖNTEMİNİN UYGULANMASI

	<u>Sayfa</u>
BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK SAYFASI	ii
YÖNERGEYE UYGUNLUK SAYFASI.....	iii
KABUL VE ONAY SAYFASI	iv
ÖNSÖZ / TEŞEKKÜR	v
KISA ÖZET	vi
GENİŞ ÖZET (Kırgızca)	vii
ÖZET (Rusça).....	xix
ÖZET (İngilizce).....	xx
İÇİNDEKİLER	xxi
KISALTMALAR VE SİMGELER.....	xxv
TABLolar LİSTESİ.....	xxvi
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	xxviii
 GİRİŞ VE AMAÇ	 1

2. BÖLÜM

GENEL BİLGİLER ve LİTERATÜR ÇALIŞMASI

2. Genel Bilgiler.....	3
2.1 Bor.....	3
2.2 Borun Tarihçesi.....	6
2.3 Dünya Bor Rezervleri.....	7
2.4. Türkiyede'ki Bor Yatakları.....	9
2.5. Bor Mineralleri İle İlgili Tanımlar	13

2.5.1. Bor Mineralleri Ham Bor Cevheri	13
2.5.2. Konsantre Bor	13
2.5.3. Rafine Bor	13
2.5.3. Özel Bor Ürünü.....	13
2.6. Bazı Bor Mineralleri Bor	14
2.6.1. Kolemanit.....	14
2.6.2. Uleksit	14
2.6.3. Tinkal	14
2.6.4. İnyoit	14
2.6.5. Meyerhofferit	15
2.6.6. Pandemit	15
2.6.7. Probertit.....	15
2.6.8. Kernit	15
2.6.9. Hidroborasit	16
2.7. Önemli Bor Bileşikleri.....	16
2.7.1. Boraks Dekahidrat.....	16
2.7.2. Boraks Pentahidrat	17
2.7.3. Susuz Boraks.....	17
2.7.4. Bor Tirioksiteri.....	17
2.7.5. Sodyum Perborat.....	17
2.7.6. Borik Asit.....	18
2.7.6.1. Borik Asit Üretim Yöntemleri.....	17
2.7.6.1. Kolemanitten Sülfürik Asit ile Borik Asit Üretimi.....	17
2.8. Bor Bileşikleri ve Minerallerin Kullanım Alanları.....	17
2.8.1. Genel Amaçlı Kullanımlar.....	22
2.8.2. Tarım Amaçlı Kullanımlar.....	22
2.8.3. Temizlik Amaçlı Kullanımlar.....	23
2.8.4. Seramiklerde Kullanımı.....	23
2.8.5. Camlarda Kullanımı.....	24
2.8.6. Alev Geciktirici Olarak ve Polimerlerdeki Kullanım.....	24
2.8.7. Ahşap Malzemelerde Kullanımı.....	25
2.8.8. Endüstriyel Akışkanlarda Kullanımı.....	25

2.8.9. Elektrolitik Kaplama.....	26
2.8.10. Yağlayıcılar Olarak Kullanımı.....	26
2.8.11. Kaynak ve Lehim Akışkanları Olarak Kullanımı.....	27
2.8.12. Yapıştırıcılarda Kullanımı.....	27
2.8.13. Metalurjide Kullanım.....	27
2.8.14. Nükleer Uygulamalarda Kullanım.....	28
2.8.15. Enerjide Kullanım.....	29
2.8.16. Sağlıkta Kullanım.....	29
2.8.17. Çimento Endüstrisinde Kullanım.....	30
2.9. Kalsinasyon.....	34
2.9.1. Karbonatların Ayrışması.....	34
2.9.2. Dehidratasyon.....	35
2.10. Taguchi Yaklaşımıyla Optimizasyon.....	38
2.10.1. Varyans.....	42
2.10.2. Varyasyonun Azalması.....	42
2.11. Literatür Özetleri.....	43
2.11.1. Kalsinasyon.....	43
2.11.2. Çözünme ve Optimizasyon.....	47

3. BÖLÜM

MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyallerin Temini ve Hazırlanması.....	58
3.2. Çalışmada Kullanılan Parametreler ve Seviyeleri.....	60
3.3. Çalışmada Kullanılan Gazın Özellikleri.....	60
3.4. Çözündürme İşlemlerinin Yapıldığı Düzenek.....	61
3.5. Flaş Kalsinasyon İşlemlerinin Yapıldığı Düzenek.....	62
3.6. Flaş Kalsinasyon Deneylerinin Yapılışı.....	63
3.7. Deney Tasarımı ve Çalışmalarda Kullanılan Taguchi Yöntemi.....	63
3.8. Reaksiyon Sonunda Elde Edilen Çözeltilerde B ₂ O ₃ Analizi.....	70
3.9. Reaksiyon Sonunda Elde Edilen Çözeltilerde Kalsiyum Tayini.....	71

4. BÖLÜM

ARAŞTIRMA BULGULARI

4. Araştırma Bulguları.....	72
4.1. Deney Tasarımın Sonuçları.....	72
4.2. Varyans Analizleri	77

5. BÖLÜM

TARTIŞMA-SONUÇ ve ÖNERİLER

5. Sonuç ve Tartışma.....	80
5.1. Çözünme Reaksiyonları	80
5.2. Optimizasyon Verilerinin Değerlendirilmesi	81
5.2.1. Parametrelerin Performans İstatistiği Üzerine Etkileri	81
5.3. Sonuç.....	86

KAYNAKLAR	90
------------------------	-----------

EKLER.....	102
-------------------	------------

ÖZGEÇMİŞ.....	104
----------------------	------------

KISALTMALAR VE SİMGELER

<u>Sembol</u>	<u>Anlamı</u>
μ	Performans değerlerinin toplam ortalaması
$\Omega(\text{db})$	Çözünme yüzdesinin omega dönüşümü karşılığı
e_i	Deneyssel hata
$F_{\alpha;1;SD}$	F tablosu değeri
M	Molarite
MS_e	Hata kareler ortalaması
N	Normalite
i	Parametre seviyesi
j	i seviyesindeki deney numarası
n	Deney tasarımındaki deney sayısı
n_i	i. deney için tekrar sayısı
p	Deneyssel olarak elde edilen yüzde değer
SD	Serbestlik derecesi
S_e	Tahmini hata için güven aralığı
SN	Performans istatistiği
SS_i	Kareler toplamı
X	B_2O_3 'ün çözünme kesri
X_i	i. deneyde kullanılan parametre seviyelerinin toplam etkinlik boyutu
y	Performans değeri
Y_i	i. deneyin tahmin edilen performans değeri
Y_m	Marjinal ortalama
C_r	Parametrelerin yüzde (%) etkinliği

Kısaltmalar

dak	dakika
Me	Metal
μm	Mikrometre

TABLolar LİSTESİ

Tablo 2.1.. Borun Doğadaki Dağılımı.	4
Tablo 2.2. Borun Atomik Yapısı, Kimyasal ve Fiziksel Özellikleri.....	5
Tablo 2.3. Bor Rezervlerinin Ülkelere Göre Dağılımı.	8
Tablo 2.4. Dünyada Bor Üretiminin Bölgesel Dağılımı	8
Tablo 2.5. Ticari ve Endüstriyel Önem Taşıyan Bor Mineralleri	9
Tablo 2.6. Borik Asitin Bazı Özellikleri.....	18
Tablo 2.7. Bor Mineralleri ve Bazı bor Minerallerinin Kullanım alanları.....	31
Tablo 3.1. Cevherin Kimyasal Yapısı ve Kimyasal Analizi.....	58
Tablo 3.2. Flaş kalsinasyona tabi tutulmuş, farklı tane boyutundaki ve kalsinasyon sıcaklığındaki kolemanit mineralinin kimyasal analizi..	59
Tablo 3.3. Optimizasyon denemelerinde kullanılan parametre ve seviyeleri.....	60
Tablo 4.1. $L_{16}(4^5)$ ortagonal deney planı	72
Tablo 4.2. Kolemanitin çözünmesine ait optimizasyon deney sonuçları	73
Tablo 4.3. B_2O_3 çözünürlüğü için marjinal ortalama değerler (Y_m).....	74
Tablo 4.4. Optimizasyon Deneyi İçin Varyans Analizi.....	79
Tablo 4.5. Optimizasyon Deneylerindeki Her Bir Parametrenin Yüzde Etkisi.....	79
Tablo 5.1. Flaş Kalsine Kolemanitin Çözünürlüğü İçin Performans İstatistiği Değerleri	81
Tablo 5.2. Deneylerde optimum çalışma şartları, gözlemlenen ve tahmin edilen çözeltiye geçen yüzde B_2O_3 miktarı.	86

ŞEKİLLER LİSTESİ

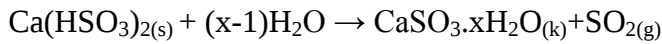
Şekil 2.1.	Bor Yataklarının bulunduğu bölgeler ve stratigrafik kesitleri	10
Şekil 2.2.	Kütahya-Emet Kolemanit işletmesi konsantratör tesisi akış şeması.....	11
Şekil 2.3.	Balıkesir- Bigadiç Kolemanit işletmesi konsantratör tesisi akış şeması	12
Şekil 2.4.	Tinkal'den boraks üretimi akış şeması.....	16
Şekil 2.5.	Sodyum perborat üretimi akış şeması..	17
Şekil 2.6.	Borik asit fabrikası akış şeması.....	20
Şekil 2.7.	Türkiye'de bor'un kullanım alanlarına göre dağılımı	21
Şekil 2.8.	Dünyada bor'un kullanım alanlarına göre dağılımı.	21
Şekil 2.9.	Kim Daha İyi Nişancı.....	40
Şekil 2.10.	Ortalama ve varyansları farklı süreçler	40
Şekil 3.1.	SO ₂ 'nin sudaki çözünürlüğünün sıcaklıkla değişimi.....	61
Şekil 3.2.	Çözme işleminde kullanılan deney düzeneği... ..	62
Şekil 3.3.	Flaş Kalsinasyon Fırını.....	63
Şekil 4.1.	Flaş Kalsinasyon sıcaklığının flaş kalsine Kolemanitin çözünürlüğü üzerine etkisi	75
Şekil 4.2.	Reaksiyon Sıcaklığının flaş kalsine Kolemanitin çözünürlüğü üzerine etkisi.	75
Şekil 4.3.	Tane boyutunun flaş kalsine Kolemanitin çözünürlüğü üzerine etkisi	76
Şekil 4.4.	Katı/Sıvı Oranının flaş kalsine Kolemanitin çözünürlüğü üzerine etkisi.....	76
Şekil 4.5.	Reaksiyon süresinin flaş kalsine Kolemanitin çözünürlüğü üzerine etkisi	77
Şekil 5.1.	Flaş kalsinasyon sıcaklığının performans istatistiği üzerine etkisi	82
Şekil 5.2.	Reaksiyon Sıcaklığının performans istatistiği üzerine etkisi.....	82
Şekil 5.3.	Tane boyutunun performans istatistiği üzerine etkisi	83
Şekil 5.4.	Katı/Sıvı oranının performans istatistiği üzerine etkisi.....	83
Şekil 5.5.	Katı/Sıvı oranının performans istatistiği üzerine etkisi.....	84

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Türkiye dünya bor rezervlerinin yaklaşık %72'sine sahiptir. En çok bulunan cevherler kolemanit, tinkal ve uleksittir. Bu cevherler çeşitli endüstrilerde doğrudan tüketildiği gibi çeşitli bor bileşiklerinin üretiminde de kullanılırlar. Borik asit, tüketimi en fazla olan bor bileşiğidir. Direkt olarak çeşitli endüstrilerde kullanıldığı gibi, bor uç ürünlerinin üretiminde de başlangıç maddesidir.

Türkiye'nin en önemli yer altı zenginliklerinden birini oluşturan bor cevherlerinin değerlendirilmesi, bu cevherlerden yeni ürünler elde edilmesi, mevcut ürünler için alternatif, ekonomik ve daha çevreci teknolojiler geliştirilmesi büyük önem arz etmektedir.

Sunulan çalışmada borik asit elde etmek için sülfürik asit yerine kükürt dioksit kullanılmıştır. Kükürt dioksit sülfürik asit üretiminde bir ara üründür. Önce katalitik olarak SO₃'e yükseltgenmekte ve daha sonra bu gaz sülfürik asit çözeltisinde çözülerek derişik sülfürik asit çözeltileri elde edilmektedir. Bu bakımdan bir reaktif olarak kükürt dioksitin sülfürik asitten daha ucuz olduğu kesindir. Diğer taraftan, bu proseste yan ürün Ca(HSO₃)₂ ve CaSO₃.xH₂O dur. Ca(HSO₃)₂, çözelti ısıtıldığı takdirde bozunur ve reaksiyonuna göre kalsiyum sülfite çöker.



Oluşan kalsiyum sülfite tekstil, kâğıt ve gıda gibi çeşitli endüstrilerde kullanılan bir hammaddedir. Bu reaksiyonda oluşan SO₂ ise tekrar proseste kullanılabilir. Ayrıca ihtiyaç duyulduğunda, CaSO₃.xH₂O ucuz asitlerle muamele edilerek veya kavrularak SO₂ yeniden kazanılabilir ve proseste kullanılabilir. Bu bakımdan sunulan çalışmada atık hemen hemen yoktur. Sadece, cevherdeki killerden ileri gelen az miktarda bir atık söz konusu olacaktır. Bu özelliği ile bu çalışma bor endüstrisi ile ilgili olarak karşılaşılabilecek çevre kirliliği sorunlarına da çözüm getirecektir.

Ayrıca, daha önce yapılan çalışmalar da göstermiştir ki, çalışılan şartlarda, negatif bir yüzey yüküne sahip olan killer koagüle olmakta ve çok kolay bir süzme sağlanabilmektedir. Halen Bandırma-Türkiye'deki borik asit fabrikasında uygulanmakta olan proseste süzme problemli olmakta bir kaç aşamada berrak çözelti elde edilmektedir. Bu bakımdan sunulan çalışmada uygulanacak süzmenin çok daha kolay ve ucuz olacağı düşünülmektedir. Sonuç olarak bu çalışmayla önerilen proses, çevre dostu ve ekonomik bir proses olup, kalsine edilmemiş cevherlerle yapılan çalışmalara göre daha verimli olduğu düşünülmektedir.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Bor

Doğada en çok bulunan cevherlerden biri olan bor (Tablo 2.1), bor periyodik cetvelin III A grubunda olup “B” sembolü ile gösterilmektedir. Atom numarası 5, atom ağırlığı 10,81, ergime noktası 2300°C, kaynama noktası 4002 °C'dir. Bor elementi, tahmini olarak yer kabuğunda %0,001 oranında, deniz suyunda ise 05-9,6 ppm arasında ve tatlı sularda ise 0.01-1.5 ppm aralığında bulunmaktadır. Bor elementinin 5 farklı izotopu olup, doğadaki bor, kütle numaraları 10 (%19,1-20,3) ve 11 (%79,7-80,9) olan iki kararlı izotopun karışımından oluşmaktadır. 10B izotopu, çok yüksek termal nötron tutma özelliği gösterir. Böylelikle nükleer malzemeler ve nükleer enerji santrallerinde kullanılabilmektedir. Türkiye’de 10B izotop oranı yüksek bor cevher yatakları bulunmaktadır [1, 2, 3].

Duyarlı analitik cihazlar, bilgisayarlar ve kristallografik analiz cihazları kullanılarak doğal olarak oluşan 230 bor minerali bulunmuştur. Bor mineralleri çok büyük moleküllere sahip olup, çoklu katyonlar ve anyonlar içermektedirler. Laboratuvarlarda üretilmiş mineral olmayan boratların sayısı da oldukça fazladır. Bu fazlalığın sebebi çoğu molekülde ve polimer oluşumlardaki bor-oksijen bileşimlerinin (boratlar) varlığından kaynaklanan borun özelliğidir [4].

Bor elementi doğada elementel halde serbest olarak bulunmayıp, değişik oranlarda bor oksitler şeklinde 150'den fazla mineralin yapısı içinde yer alır. Doğada yaklaşık 230 çeşit bor minerali olduğu bilinmektedir. Bununla birlikte, ekonomik olarak kullanılabilir bor mineralleri magnezyum, sodyum ve kalsiyum elementleri ile sulu bileşikler halinde bulunanlardır. Türkiye’de yaygın olarak bulunan bor mineralleri; Tinkal ($\text{Na}_4\text{B}_4\text{O}_{10} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), kernit ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), kolemanit ($\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) ve üleksit ($\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) tir.

Bor elementi saf olarak ilk kez, 1808 yılında Fransız kimyager J.L. Gay-Lussac ve Baron L.J. Thenard ile İngiliz kimyager H. Davy tarafından bulunmuş ve Jaspues

Thenard tarafından borik asidin elektrolizi yöntemiyle %50 saflıkta elde edilmiştir. %99 saflıktaki ilk kristalize bor ise 1909 yılında üretilebilmiştir [5].

Tablo 2.1. Borun Doğadaki Dağılımı

BULUNDUĞU YER	% AĞIRLIK
Yer Kabuğu	1×10^{-3}
Kayalarda	1×10^{-4}
Asit Kayalar (Granit)	1.5×10^{-3}
Sedimenter Kayalar	1.2×10^{-2}
Topraklarda	1×10^{-2}
Granit	$1-10 \times 10^{-2}$
Denizsel kil	5×10^{-2}
Demir Cevheri (Deniz)	5×10^{-2}
Demir Cevheri (Normal)	5×10^{-4}
Kireç Taşı	5×10^{-4}
Göktaşı	3×10^{-4}
Deniz Suyu	1.5×10^{-2}
Tuz Kaynakları	$(3-20) \times 10^{-3}$
Tuz Gölü	$(1-60) \times 10^{-3}$
Yanardağ Atık Suyu	$(60-400) \times 10^{-2}$
Petrol Kaynağı	$(1-60) \times 10^{-2}$
Denizsel Bitkiler	1.5×10^{-2}
Deniz Canlıları	$(3-400) \times 10^{-4}$
Çavdar, Buğday, Yulaf	$(0.6-3.6) \times 10^{-4}$
Yonca	$(7-57) \times 10^{-4}$

Bor elementinin kimyasal özellikleri morfolojisine ve tane büyüklüğüne bağlıdır. Mikron ebadındaki amorf bor kolaylıkla ve bazen şiddetli olarak reaksiyona girerken kristalin bor kolay reaksiyon vermez. Bor yüksek sıcaklıkta su ile reaksiyona girerek borik asit ve bazı diğer ürünleri oluşturur. Mineral asitleri ile reaksiyonu,

konsantrasyona ve sıcaklığa bağılı olarak yavaş veya patlayıcı olabilir ve ana ürün olarak borik asit oluşur [6].

Tablo 2.2. Borun atomik yapısı, kimyasal ve fiziksel özellikleri

Atomik Yapısı			
Atomik Çapı	1.17Å		
Atomik Hacmi	4.6cm ³ /mol		
Kristal yapısı	Rhombohedral		
Elektron Konfigürasyonu	1s ² 2s ² p ¹		
İyonik Çapı	0.23Å		
Elektron Sayısı (yüksüz)	5		
Nötron Sayısı	6		
Proton sayısı	5		
Valans Elektronları	2s ² p ¹		
Kimyasal Özellikler			
Elektrokimyasal Eşdeğer	0.1344g/amp-hr		
Elektronegativite (Pauling)	2.04		
Füzyon Isısı	50.2kJ/mol		
İyonizasyon potansiyeli	Birinci:	İkinci:	Üçüncü:
	8.298	25.154	37.93
Valans elektron potansiyeli (-eV)	190		
Fiziksel Özellikler			
Atomik Kütlesi	10.811		
Kaynama Noktası	4275K - 4002°C - 7236°F		
Termal Genleşme Katsayısı	0.0000083cm/cm/°C (0°C)		
İletkenlik	Termal: 0.274 W/cmK		
Yoğunluk:	2.34g/cc @ 300K		
Görünüş	Sarı-Kahverengi ametal kristal		
Elastik Modülü	Bulk: 320/GPa		
Atomizasyon Entalpisi	573.2 kJ/mole @ 25°C		
Füzyon Entalpisi	22.18 kJ/mole		
Buharlaştırma Entalpisi	480 kJ/mole		

Sertlik	Mohs: 9.3	Vickers: 49000 MN m ⁻²
Buharlaşma Isısı		489.7kJ/mol
Ergime Noktası	2573K - 2300°C - 4172°F	
Molar Hacmi		4.68 cm ³ /mole
Fiziksel Durumu	(20°C & 1atm): Katı	
Spesifik Isısı		1.02J/gK
Buhar Basıncı		0.348Pa@2300°C

2.2. Borun Tarihçesi

Farklı kullanım alanları ve yararları bulunan bor minerali, bor ve türevleri uzun yıllardan beri bilinmekte ve kullanılmaktadır. Bor, kelime kökeni olarak Arapçada *buraq/baurach* ve Farsça'da *burah* kelimelerinden gelen bir elementtir (Irmak, P, 2006). En çok kullanılan bor bileşiği boraks, altın ve gümüş gibi binlerce yıldan beri bilinmektedir. Doğal boraks mineralleri için kullanılan “tinkal” sözcüğü Sanskrit dilinde boraksın karşılığı olan “tincana”dan gelmektedir. Çinlilerin M.Ö. 800 yıllarında porselen cilası olarak, Eski Mısır ve Mezopotamya uygarlıklarının bazı hastalıkların tedavisinde ve ölümlerin mumyalanmasında boraksı kullandıkları bilinmektedir. Babillilerin Himalayalar'dan getirip altın işlemede kullandıkları kristallerin de bor olduğu tahmin edilmektedir [7, 8].

İlk bor kaynağı Tibet göllerinden elde edilmiştir. Eski Yunanlılar ve Romalılar boru temizlik maddesi olarak kullanmışlardır. İlaç olarak ise bor ilk olarak Arap doktorlar tarafından M.S. 875 yılında kullanılmıştır [9].

Bor mineralinin kullanım alanlarına dair ilk yazılı metine 762 senesinde Arap yerleşimleri çevresinde rastlanmaktadır. Bu tarihten kısa bir süre sonra kimyaya ilişkin Arapça dilinde yazılan kaynakların çevrilmesi sonucu Çin'e, sonrasında da 12. ve 13. yüzyılda Avrupa'ya 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 [10].

Modern bor endüstrisi 13. yüzyılda Marco Polo tarafından Tibet'ten Avrupa'ya getirilmesiyle başlamıştır. 15. yüzyılda Venedikliler, 17. yüzyılda Hollandalılar ve 1771 yılında da İtalya'nın Tuscani bölgesindeki sıcak su kaynaklarında Sassolit bulunmasıyla da İtalya dünya bor ticaretine hâkim olmuş, 1852'de Şili'de endüstriyel anlamda ilk boraks madenciliği başlamıştır. Nevada, California, Caliko Moutain ve Kramer yöresindeki yatakların bulunarak işletilmeye alınmasıyla ABD dünya bor gereksinimini karşılayan birinci ülke haline gelmiştir [10, 11]. Osmanlı Devleti'nin son yılları ile Türkiye Cumhuriyeti'nin ilk yıllarında madenlerin işletilmesi yabancı firmalar tarafından yapılmıştır. 1935 yılında MTA ve Etibank gibi kamu kuruluşlarına arama ruhsatı verilmiş, 1944'de millileştirmelere gidilmiş ve son olarak Türk Boraks adı altında faaliyet gösteren İngiliz Borax Consolidated Ltd. Şirketi'nin imtiyazlarının 1968'de Etibank'a devredilmesiyle de maden işletmeciliği tamamen Türk firmalarına geçmiştir [12]. 1950 yılında Bigadiç ve 1952 yılında Mustafa Kemal Paşa yöresindeki kolemanit yatakları bulunmuştur. 1956 yılında Kütahya Emet Kolemanit, 1961 yılında Eskişehir Kırka Boraks yataklarının bulunması ve işletilmeye başlatılmasıyla Türkiye, dünya bor üretimi içinde %3 olan payını 1962'de %15, 1977'de %39 ve 2008 yılı sonu itibariyle de %42 düzeyine yükseltmiştir [3, 10].

2.3. Dünya Bor Rezervleri

Dünyadaki bor mineral rezervleri oluşumu başlıca üç kuşaktadır: Birincisi, Amerika Bileşik Devletleri'nin Güneybatı bölgesinde, Mojave Çölü bölgesindedir. Bu bölge şu anda dünyanın en büyük üreticilerinden biri olan US Borax'ın işlettiği rezervlerin bulunduğu bölgedir. İkincisi, Türkiye'nin de yer aldığı Güney Orta Asya Alp kuşağı denilen bölgedir. Bu kuşaktaki bor rezervleri Çin'den başlayıp Kazakistan, Kuzeydoğu Rusya, eski Yugoslavya ve Sırbistan'dadır. Burada bu bölgeden sonra bor rezervleri bitmektedir. Üçüncüsü ise Güney Amerika And kuşağı rezervidir. Dünyanın en büyük bor rezervleri Türkiye'nin özellikle iç Ege ve Marmara Bölgesinde değişik tuzlar halinde bulunmakta olup, Türkiye'de Emet, Kırka, Bigadiç bölgelerinde ve ABD'de Kaliforniya'da bulunmaktadır. Bor üretim ve tüketimi ile dünya ticareti konusundaki

kaynaklar oldukça sınırlı olup, bu konudaki en önemli kaynaklardan biri ROSKILL Information Services Ltd'dir. ROSKILL 2010 verilerine göre bor rezervlerinin ülkelere göre dağılımı Tablo 2.3'de ve 2008 yılı dünya bor üretiminin bölgesel dağılımı ise Tablo 2.4'de verilmiştir [3].

Tablo 2.3. Bor Rezervlerinin Ükelere Göre Dağılımı

Ülke	Toplam Rezerv (Bin ton B ₂ O ₃)	Toplam Rezerv (% B ₂ O ₃)
Türkiye	885.000	71.3
A.B.D.	80.000	6.5
Rusya	35.000	2.8
Çin	47.000	3.8
Arjantin	9.000	0.7
Bolivya	19.000	1.5
Şili	41.000	3.3
Peru	22.000	1.8
Kazakistan	102.000	8.2
Sırbistan	-	-
İran	1.000	0.1
Toplam	1.241.000	100

Tablo 2.4. Dünya Bor Üretiminin Bölgesel Dağılımı

BÖLGELER	ÜRETİMDEKİ PAY (%)
Avrupa (Türkiye)	42
Kuzey Amerika (ABD)	35
Güney Amerika (Şili, Arjantin, Peru ve Bolivya)	11
Asya (Rusya ve Çin)	12

2.4. Türkiye’deki Bor Yatakları

Türkiye'nin bilinen borat yatakları, doğudan batıya yaklaşık 300 km'lik, kuzeyden güneye de yaklaşık 150 km'lik bir alan içinde, Marmara Denizi'nin güneyinde, Batı Anadolu'da yer almaktadır. Bu yataklar başlıca Bursa, Balıkesir, Kütahya, Eskişehir yörelerinde bulunmaktadır (Şekil 2.1) [13]. Bununla beraber, bugün Türkiye'de borat işletmeciliği Emet, Kırka ve Bigadiç yörelerinde yapılmaktadır.

Türkiye borat yatakları oluşumunda esas bileşenler B_2O_3 , CaO ve Na_2O olurken SrO, MgO, As_2S_3 ve SiO_2 ise ikinci derecede önemli bileşenlerdir. Çok yaygın bir kalsiyum borat olan kolemanit, Kırka dışındaki tüm borat bölgelerinde en çok bulunan mineraldir. Genel olarak yataklar aşağıda belirtildiği gibi kabaca sınıflandırılabilir.

1. Kalsiyum borat yatakları (Emet, Bigadiç, Kestelek, Sultançayırı)
2. Sodyum borat yatağı (Kırka)

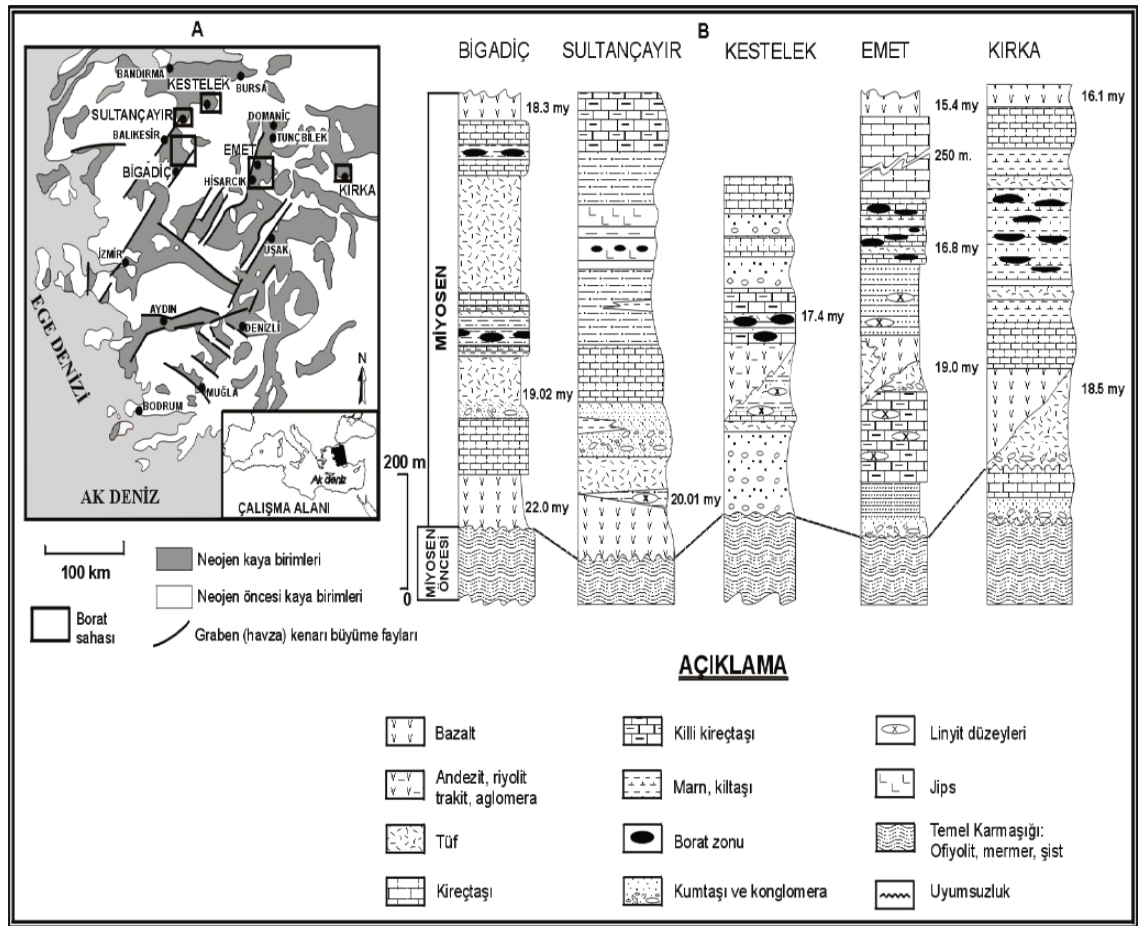
Emet- Hisarcık'ta cevher üretimi açık ocak işletmeciliği ile yapılmakta olup, cevher kalınlığı ortalama 21 m'dir. Espey'de ise, üretim kapalı ocakta yapılmaktadır. Her iki ocaktan elde edilen tüvenan cevher, kırma-eleme ve yıkama fiziksel işlemleri ile kilden temizlenir (şekil 2.2 ve 2.3). Yıkama sonunda elde edilen cevher, ortalama %40-47 tenörlü, 25-100 mm, 3-25 mm. ve 2-3 mm. ebatlı ürünlerdir [14].

Dünyada bilinen 230 bor mineralinden ticari değeri yüksek olanlar ve endüstride yaygın olarak kullanılanlar Tablo 2.5’de verilmektedir [8].

Tablo 2.5. Ticari ve endüstriyel önem taşıyan bor mineralleri

Mineralin Adı	Formülü	% B_2O_3
Tinkal (ham boraks)	$Na_2O.2B_2O_3.10H_2O$	36.6
Tinkalkonit	$Na_2O.2B_2O_3.5H_2O$	47.8
Kernit	$Na_2O.2B_2O_3.4H_2O$	51.0
Uleksit	$Na_2O.2CaO.5B_2O_3.16H_2O$	43.0
Kolemanit	$2CaO.3B_2O_3.5H_2O$	50.9

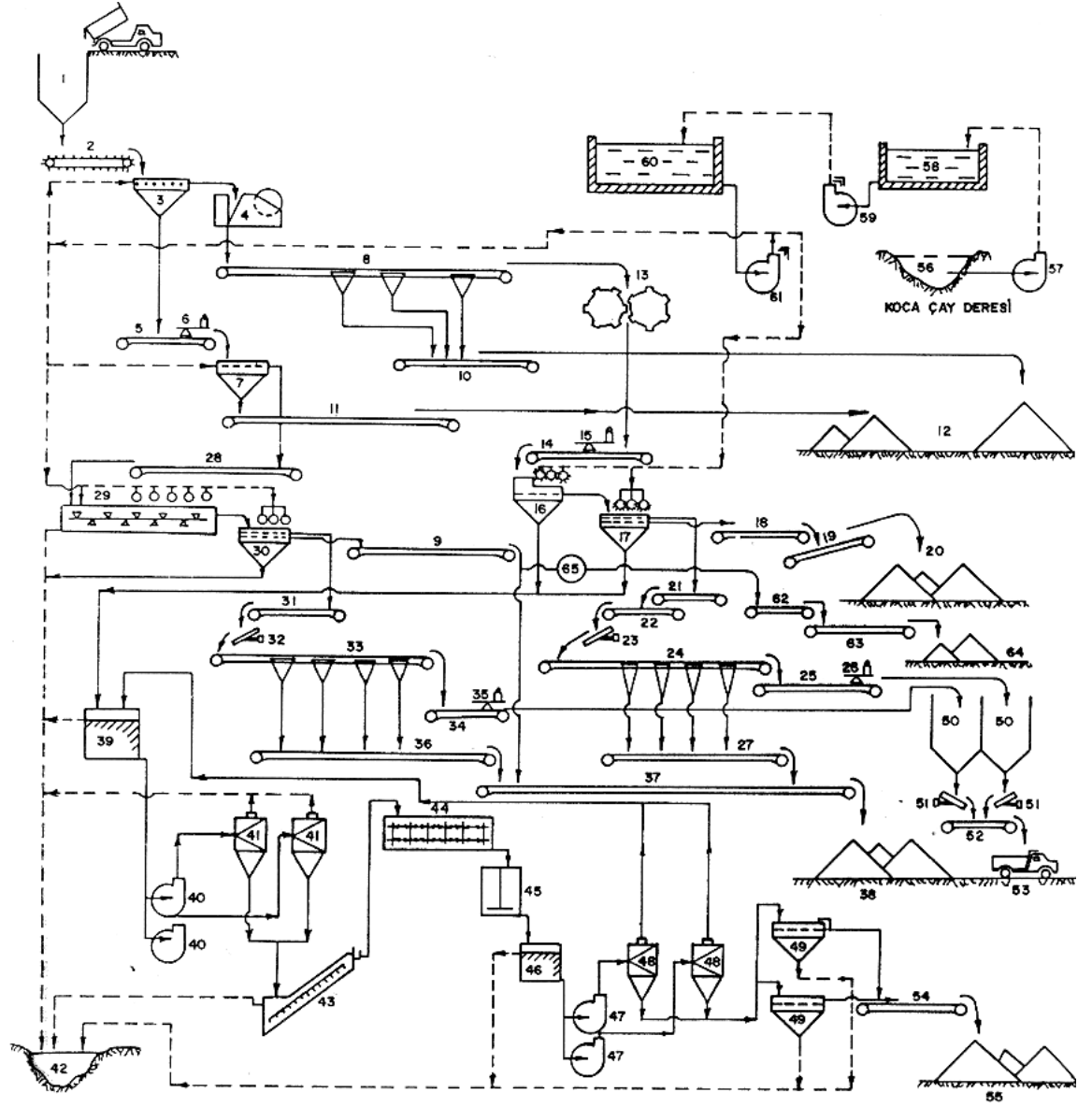
Meyerhofferit	$2\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	46.7
İnyoit	$2\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$	37.6
Pandermit	$4\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	50.0
Kurnakovit	$2\text{MgO} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$	37.3
Borasit (Stasfurit)	$6\text{MgO} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 8\text{B}_2\text{O}_3$	62.6
Datolit	$\text{CaBSiO}_4(\text{OH})$	21.8
Sassolit (Doğal borik asit)	$\text{B}(\text{OH})_3$	56.3
Hidroborasit	$\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	50.53



Şekil 2.1 Bor Yataklarının bulunduğu bölgeler ve stratigrafik kesitleri

A) Batı Anadolu Neojen havzaları ve bor yataklarının bulunduğu bölgeler.

B) Bigadiç, Sultançayır, Kestelek, Emet ve Kırka bölgelerinin Neojen'e ait stratigrafik kesitleri ve boratlı birimleri.



AKIM ŞEMASI HAKKINDA AÇIKLAMALAR

1 TÜVENAN CEVHER SİLOSU

2 PALETLİ BESLEYİCİ

3 KALİBRELİ ELEK

4 ÇENELİ KIRICI

5 BAND KONVEYÖR

6 BAND KANTARI

7 ELEK

8 AYIKLAMA BANDI

9 BAND KONVEYÖR

10 BAND KONVEYÖR

11 BAND KONVEYÖR

12 KABA ARTIK STOKU

13 DİSLİ MERDANELİ KIRICI

14 BAND KONVEYÖR

15 BAND KANTARI

16 YIKAMA ELEĞİ

17 ÇİFT KATLI TİTREŞİMLİ ELEK

18 BAND KONVEYÖR

19 BAND KONVEYÖR

20 İNCE KONSANTRE

21 BAND KONVEYÖR

22 BAND KONVEYÖR

23 TİTREŞİMLİ BESLEYİCİ

24 AYIKLAMA BANDI

25 BAND KONVEYÖR

26 BAND KANTARI

27 BAND KONVEYÖR

28 BAND KONVEYÖR

29 TARAKLI YIKAYICI

30 ÇİFT KATLI TİTREŞİMLİ ELEK

31 BAND KONVEYÖR

32 TİTREŞİMLİ BESLEYİCİ

33 AYIKLAMA BANDI

34 BAND KONVEYÖR

35 BAND KANTARI

36 BAND KONVEYÖR

37 BAND KONVEYÖR

38 KABA ARTIK STOKU

39 TANK

40 POMPA

41 SİKLON

42 ARTIK ATMA GÖLETİ

43 KLASİFİKATÖR

44 PERVANELİ AŞINDIRICI

45 KONDİSYONER

46 TANK

47 POMPA

48 SİKLON

49 TİTREŞİMLİ ELEK

50 KABA KONSANTRE SİLOSU

51 TİTREŞİMLİ BESLEYİCİ

52 BAND KONVEYÖR

53 KABA KONSANTRE

54 BAND KONVEYÖR

55 ÇOK İNCE KONSANTRE STOKU

56 KOCA ÇAY DERESİ

57 SU POMPASI

58 SU HAVUZU

59 SU POMPALARI

60 SU HAVUZU

61 SU POMPALARI

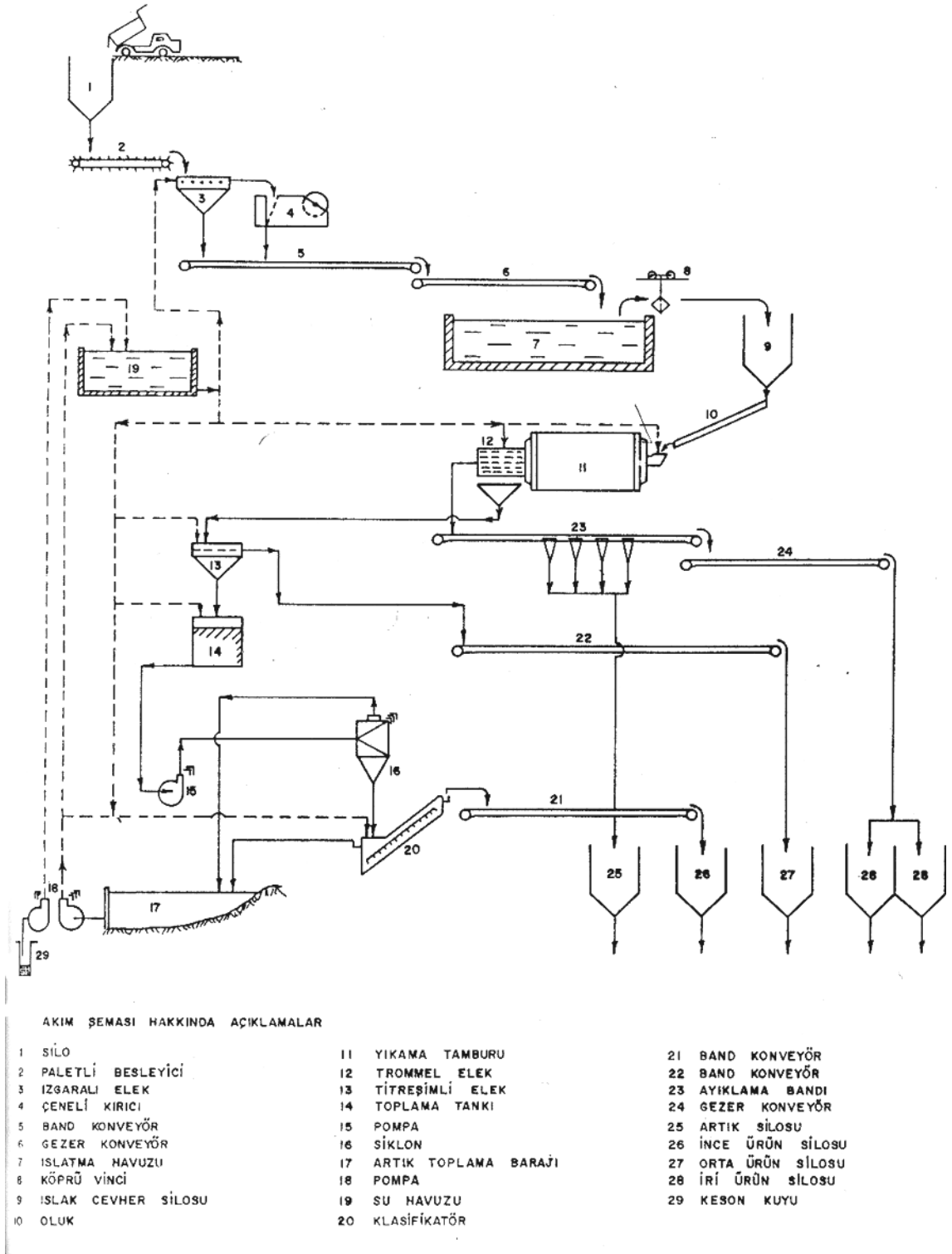
62 BAND KONVEYÖR

63 BAND KONVEYÖR

64 İNCE KONSANTRE

65 ESPEY CEVHERİ İŞLENİRKEN DURUM

Şekil 2.2. Kütahya-Emet Kolemanit işlemtmesi konsantratör tesisi akış şeması



Şekil 2.3. Balıkesir- Bigadiç Kolemanit işletmesi konsantratör tesisi akış şeması

2.5. Bor Mineralleri İle İlgili Tanımlar [15]

2.5.1. Bor mineralleri ham bor cevheri

Bor minerallerince zengin yataklardan, uygun madencilik yöntemleri ile çıkarılması sonucunda elde edilmiş olan ve herhangi bir zenginleştirme ve sınıflandırma gibi işlemlere tabi tutulmamış bor ürünleridir. Örnek; tinkal cevheri, kolemanit cevheri, üleksit cevheri.

2.5.2. Konsantre bor

Cevher hazırlama ve zenginleştirme işlemine (kırma, eleme, öğütme, yıkama, sınıflandırma) tabi tutulan bor cevherinden, gang minerallerinin uzaklaştırılması ve B_2O_3 içeriğinin yükseltilmesiyle teknolojik olarak doğrudan veya dolaylı olarak kullanılabilir duruma getirilmesi sonucunda elde edilen üründür. Örnek; konsantre tinkal, konsantre kolemanit, konsantre üleksit, öğütülmüş kolemanit.

2.5.3. Rafine bor

Uygun yapıdaki ham bor cevheri veya konsantre bor cevheri kullanılarak kimyasal reaksiyon yapılmaksızın veya yapılarak ana mineral harici maddelerin uzaklaştırılması sonucunda elde edilen veya bir kimyasal reaksiyonla girdilerdeki ve reaksiyon sonucu oluşan yabancı maddelerin uzaklaştırılmasına yönelik rafinasyon işlemleri sonucu üretilen ürünlerdir. Bu ürünler genel olarak ekonomik bazda bor sağlayıcısı (kaynağı) ve özel bor ürünlerinin (özel bor kimyasallarının) üretiminde kullanılırlar. Örnek; boraks dekahidrat, boraks pentahidrat, borik asit, bor oksit.

2.5.4. Özel bor ürünü

Rafine bor ürünlerinin daha ileri rafinasyona ve/veya metalurjik veya kimyasal bir işleme tabi tutulmasıyla elde edilen çok özel bir amaç için kullanılan ürünlerdir. Örnek; çinko borat, bor nitrür, bor karbür, sodyum borhidrür, ferrobor.

2.6. Bazı Bor Mineralleri

2.6.1. Kolemanit ($2\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)

Monoklinik kristal sistemine sahiptir. Sertliği 4,5 (Mohs), yoğunluğu $2,42 \text{ g/cm}^3$ 'tür. Kısa prizmatik kristaller veya masif agregatlar halinde bulunur. Renksiz, beyaz, sarımsı beyaz, gri renkte olabilirler. Isıtıldığında çatırdayarak dağılır. Özellikle cam yünü ve borik asit üretiminde kullanılır.

2.6.2. Üleksit ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$)

Üleksit, bor yataklarında bulunan Na-Ca borat serisinin en önemli mineralidir. Triklitik yapıdadır. Sertliği 2,5 (Mohs), yoğunluğu $1,955 \text{ g/cm}^3$ 'tür ve kırılgan bir yapıdadır. Üleksit, Emet yataklarında üç düzeyde ve her zaman masif ve karnıbahar gibi şekillerde bulunmaktadır. Kırka yatağında lifli, konik, gül şeklinde, “pamuk kozası” şeklinde gözlenmektedir. Üleksit, Emet yataklarında genellikle kolemanit ve hidroborasit ile birlikte bulunmaktadır. Genellikle çok yumuşak görünümlüdür. Üleksitin en saf formu beyazdır, fakat kille bulunması nedeniyle büyük bir kısmı gri tondadır. Üleksit, genellikle, Kırka yatağındaki kil tabakalarında kurnakovit ve tunellit ile birlikte ve borat tabakalarında da boraks, kolemanit ve inyoit ile birlikte bulunmaktadır.

2.6.3. Tinkal ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)

Boraks Kırka yatağında en bol bulunan borat mineralidir. Boraks Türkiye’de yalnızca Kırka yatağında gözlenmiştir. Monoklinik yapıdadır. Sertliği 2- 2,5 (Mohs), yoğunluğu $1,715 \text{ g/cm}^3$ 'tür. Saf boraks renksiz ve saydamdır, ancak ince taneli ve kil ile ara katmanlanmış olduğu bazı yerlerde, boraks açık pembe, sarımsı turuncu ve gri renklerde. Boraks, genellikle, 1–10 mm boyutlarındaki biçimli ve biçimsiz kristaller halinde bulunmaktadır.

2.6.4. İnyoit ($2\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$)

İnyoit, Kırka ve Bigadiç yataklarındaki ocakların bazılarında gözlenmektedir. Söz konusu mineral, monoklinik kristaller halinde renksizden beyaza kadar değişen tonlarda

bulunmaktadır. Kristallerin az bir kısmı 2,5 cm veya daha büyüktür. Yataklardaki bir kısım inyoit, meyerhofferite veya kolemanite dönüşmüştür. Belirgin olarak meyerhofferit, kolemanit ve üleksit ile birlikte bulunmaktadır.

2.6.5. Meyerhofferit ($2\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)

Meyerhofferit; gri mavimsi renkte, triklinik kristal yapıda, sertliği 2 (Mohs), yoğunluğu 2,12 olup, kolemanit, inyoit ve bazende üleksit ile birlikte bulunur. Türkiye'deki yataklarda kalsiyum borat eriyiklerinden doğrudan doğruya çökmesi ile veya inyoitin su kaybetmesi ile (dehidrasyon) oluşmaktadır. Kristalleri camsı, lifli kütleleri ipeksidir.

2.6.6. Pandermit ($4\text{CaO} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)

Pandermit, Sultançayırı ve Bigadiç yataklarında bulunmaktadır. Bulunduğu yerin ismi verilmiştir. Beyaz renkte ve yekpare olarak görünmektedir. Bazen de, kireçtaşına benzemektedir. Pandermit ayrışınca kolemanit ve kalsite dönüşmektedir, genellikle, kolemanit, jips ve kalsit ile birlikte bulunmaktadır.

2.6.7. Probertit ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)

Probertit, Kestelek yatağında bulunmaktadır. Kestelek'te kalsiyum-sodyum borat gövdesinin derin kısımlarında gelişmiştir. Probertit, kirli beyaz ve kirli açık sarımsı renklerde olup, ışınsal veya lifimsi şekilli kristaller şeklindedir. Kristal boyutları 5 mm ile 5 cm arasında değişir. Probertit; üleksit, kolemanit ve hidroborasit ile birlikte bulunur. Monokliniktir. Sertliği 3,5 (Mohs), yoğunluğu 2,141'dir.

2.6.8 Kernit ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)

Kernit, Kırka yatağında bulunmaktadır. Kırka'da sodyum borat gövdesinin daha derin kısımlarında gelişmiştir. Kernit; kırılğan, renksiz ve saydam olup, bazen bir zon veya boraks tarafından çevrilmiş olan beyaz uzunlamasına bireysel iğne şeklindeki kristaller halinde bulunmaktadır. Bireysel kristaller 10 cm'ye kadar değişen çeşitli uzunluktadır. Atmosferde dehidrasyon ile kernit kristalleri üzerinde çok ince taneli tabakalar halinde tinkalkonite dönüşmektedir.

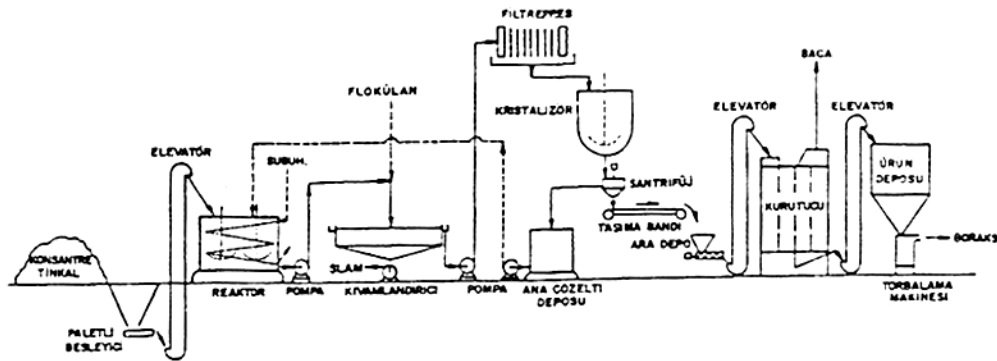
2.6.9. Hidroborasit ($\text{CaO.MgO.3B}_2\text{O}_3.6\text{H}_2\text{O}$)

Hidroborasit, büyük yatakların hepsinde bulunmaktadır. Bu mineral, içlerinde 0,5-5 cm boyundaki bir merkezden yapılan iğne şeklindeki kristallerin rasgele yönelmiş olduğu kümeler oluşturmaktadır. Hidroborasitin bir merkezden yayılan iğne şeklindeki kristalleri birbirini keserler ve bunların grupları konik bir görünüm arz ederler. Bu mineral, genellikle, beyaz olup bazen Emet yataklarındaki realgarın ve orpimentin bulunması nedeniyle sarımsı renkte görünmektedir. Hidroborasit; kolemanit, üleksit ve tunellit ile birlikte bulunmaktadır. Monoklinik yapıda olup, sertliği 2-3 (Mohs) arasındadır.

2.7. Önemli Bor Bileşikleri

2.7.1. Boraks Dekahidrat: ($\text{Na}_2\text{O.2B}_2\text{O}_3.10\text{H}_2\text{O}$)

Boraks, genel olarak, doğada Tinkal ($\text{Na}_2\text{O.2B}_2\text{O}_3.10\text{H}_2\text{O}$) ve Tinkalkonit ($\text{Na}_2\text{O.2B}_2\text{O}_3.5\text{H}_2\text{O}$) şeklinde bulunmaktadır. Türkiye’de boraks, Tinkal cevherinden üretilmektedir (şekil 2.4). Yaklaşık 10 mm. boyutundaki konsantre tinkal, su ile birlikte reaktöre beslenir ve yaklaşık 100°C ’de çözme sağlanır. Tinkalde bulunan kil kolloidal halde olduğundan, uygun bir çöktürücü ile çöktürülerek çözeltiden ayrılır. Bu çökelek şlam olarak adlandırılmaktadır. Boraks çözeltisi ise; bir filtreperesten geçirilerek, kristalizatöre verilir. 40°C ’de kristallendirilen boraks, bir santrifüje verilerek %5 nem ihtiva edecek şekilde alınır. Daha sonra 60°C ’de kurutulurak depolanır.



Şekil 2.4. Tinkal'den boraks üretimi akış şeması (Bandırma, Etibank Fab.)

2.7.2. Boraks Pentahidrat: ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)

Tinkal konsantresi, suda çözündükten sonra kristalizasyon aşamasında sıcaklığın 60-65°C’de tutulmasıyla boraks pentahidrat kristalleri elde edilir.

2.7.3. Susuz Boraks: ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$)

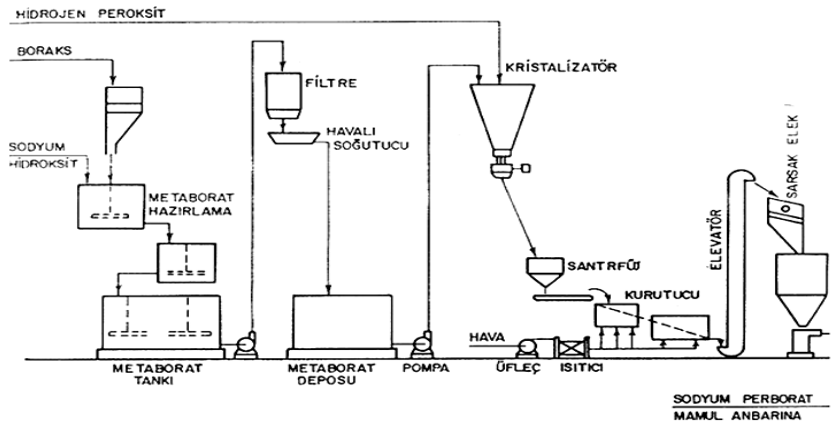
Ham boraks dekahidratın ve boraks pentahidratın elek üstü ile elek altının kalsinasyonu sonucunda eritilmesiyle elde edilir. Soğutulan bu ürün öğütülerek paketlenir.

2.7.4. Bor Trioksit: (B_2O_3)

Borik asit’in suyunun giderilmesi ile üretilir.

2.7.5. Sodyum Perborat: ($\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)

Boraks çözeltisi, NaOH çözeltisi ile bir reaktörde indirekt su buharı ile ısıtılarak karıştırılıp, sodyum metaborat çözeltisi elde edilir. Bu çözelti filtrelerde süzülükten sonra, ters hava akımı ile soğutulup tanklara depolanır. Buradan sürekli olarak %70’lik H_2O_2 beslenen kristalizatöre gönderilir. Reaksiyon gereği oluşan Sodyum Perborat ($\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) kristalizatörün dibine çöker. Kristaller, bir santrifüjde ana çözeltiden ayrılır. Kazınmış olan nemli kristaller, bir akışkan yatak kurutucuya gönderilerek kurutulur (şekil 2.5). Ürün, aktif olarak %10,3 oksijen içerir.



Şekil 2.5. Sodyum perborat üretimi akış şeması (Bandırma, Etibank Fab.)

2.7.6. Borik Asit: (H₃BO₃)

Her hangi bir boratın sulu çözeltisinin asitlendirilmesiyle ortoborik asit (H₃BO₃ veya B(OH)₃) yumuşak ve beyaz kristaller halinde çöker. Bazı özellikleri Tablo 2.6’de verilen borik asit [16], sulu çözeltide çok zayıf bir mono asittir. Ortoborik asidin oldukça seyreltik çözeltilerdeki iyonlaşması aşağıdaki reaksiyonla verilir.



Borik asit, yaklaşık 175 °C’ye ısıtılırsa, metaborik asit (HBO₂) oluşur. Metaborik asit suda, daha fazla hidratlaşmış olan ortoborik asit şekline dönüşür. Metaborik asit ısıtıldığında ise, su kaybederek B₂O₃’e dönüşür [17].



Borik asit poliasitler oluşturmaya yatkındır. Örneğin, tabiatta bulunan boraks (Na₂B₄O₇·H₂O) tetraborik asidin sodyum tuzudur [1].

Borik aside organik polialkoller (glükol, gliserin vs.) ilave edilirse borik asidin esterleri meydana gelir. Bu esterler içinde borik asidin bir OH⁻ grubu esterleşmeyip serbest halde bulunmaktadır. Borik asidin bu çeşit ester oluşturmasıyla serbest kalan hidroksil grubunda hidrojenin ayrışma derecesi ve böylece iki hidroksil grubu esterleşmiş bulunan borik asidin asitlik kuvveti artmış olur. Bu formdaki borik asit fenolftalein indikatörü kullanılarak, alkali hidroksitlerle titre edilebilir [1].

Tablo 2.6. Borik Asidin Bazı Özellikleri

Molekül ağırlığı	61,83 g/mol
B ₂ O ₃	%56,3
Yoğunluğu	1,44 g/cm ³
Erime Noktası	169°C

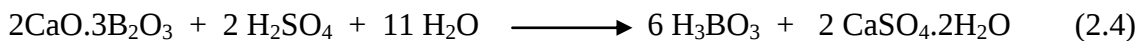
	$T(^{\circ}\text{C})$	$\text{g H}_3\text{BO}_3 / 100 \text{ g H}_2\text{O}$
Sıcaklıkla Çözünürlüğü	0	2,78
	20	4,80
	40	8,92
	60	14,95
	80	23,60
	100	38,10
H_3BO_3 çözeltilerinin pH değerleri (20 $^{\circ}\text{C}$)	<i>Ağırlık (%)</i>	<i>pH</i>
	0,1	6,10
	0,5	5,60
	0	5,10
	4	3,90
Gliserinde Çözünürlüğü (20 $^{\circ}\text{C}$, g/100 mL)		22.2
Etanolda Çözünürlüğü (25 $^{\circ}\text{C}$, g/100 mL)		0.24

2.7.6.1. Borik Asit Üretim Yöntemleri

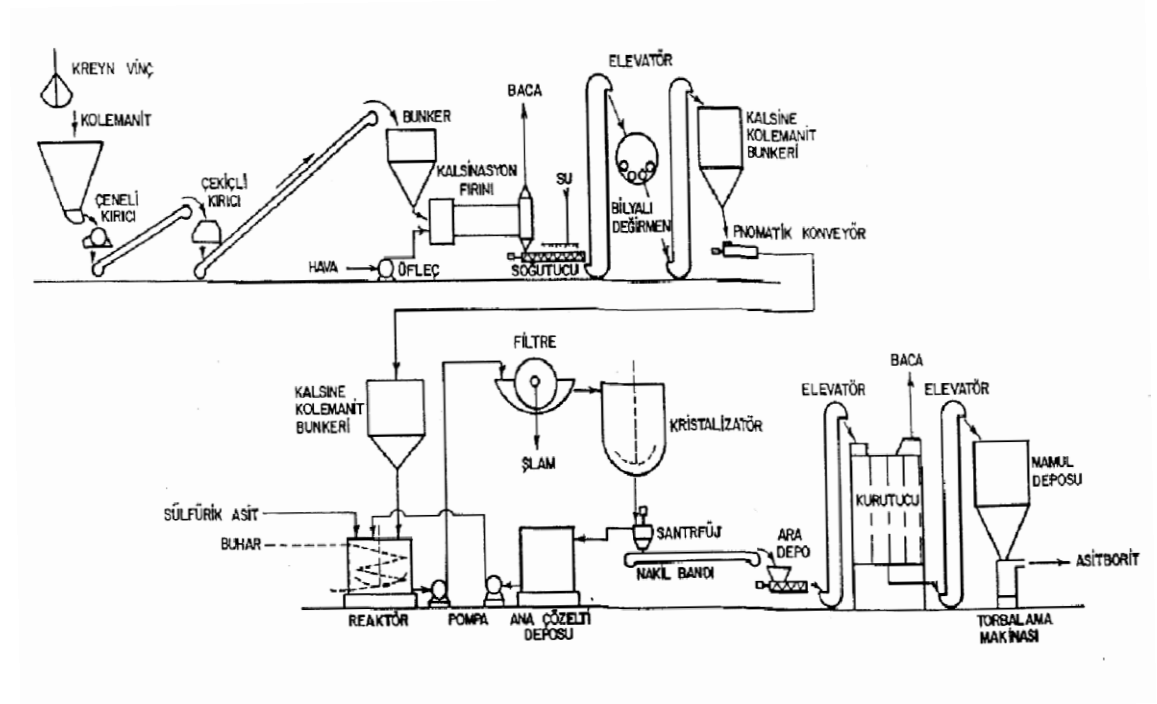
Bor minerallerinden borik asit üretimi, ondokuzuncu yüzyılın ikinci yarısında başlamıştır. Kullanılan asit ise hidroklorik asit olmuştur. Lunge tarafından tavsiye edilen yöntemde üleksit veya pandermitt kullanılarak borik asit elde edilmiştir [15]. Diğer bazı yöntemlerde borik asit üretimi, kolemanit, uleksit ve tinkal gibi en önemli bor cevherlerinin çeşitli mineral asitleriyle reaksiyonu sonucu elde edilmektedir. En yaygın kullanılan borik asit üretim yöntemleri şu şekilde sıralayabiliriz. a) Uleksit ($\text{NaCaB}_5\text{O}_9\cdot 8\text{H}_2\text{O}$) mineralinden hidroklorik asit ile borik asit üretimi, b) Uleksit ve Pandermitten Hidroklorik asit ile borik asit üretimi, c) Tinkalden veya Kernitten sülfirik asit (veya hidroklorik asit) kullanılarak borik asit ve sodyum sülfat üretimi ve d) Kolemanitten sülfirik asitle borik asit üretimi.

2.7.6.2. Kolemanitten Sülfirik Asit ile Borik Asit Üretimi

Kolemanit ($2\text{CaO}\cdot 3\text{B}_2\text{O}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$) bir kalsiyum borat minerali olup, ticari öneme sahip olan bor yataklarının çoğu Türkiye'de bulunmaktadır. Kolemanit çeneli kırıcılarda 35-50 mm'ye ve sonra çekiçli kırıcıda 10 mm'ye kadar kırılarak, bilyeli değirmende 1 mm'ye kadar öğütülür. Karıştırıcılı bir reaktörde, H_2SO_4 'le 95 $^{\circ}\text{C}$ 'de reaksiyona girer.



Reaktörden alınan süspansiyon süzülerek, oluşan jips çözeltiden ayrılır. Derişik süzüntü, kristallendiricide 30°C'ye kadar soğutulup, kristallendirilir. Kristaller santrifüjlenerek, çözeltiden ayrılır. Çözelti tekrar reaktöre pompalanır. Santrifüj sonucunda nemli olarak elde edilen borik asit rutubeti alınmak üzere akışkan yataklı kurutucularda kurutulur. Bandırmada bulunan borik asit üretim fabrikasının akım şeması şekil 2.6'te gösterilmektedir.



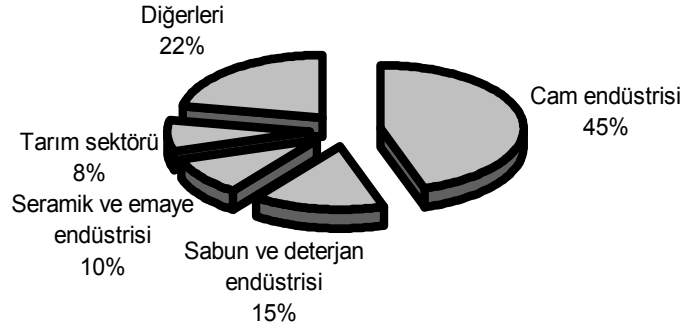
Şekil 2.6. Borik asit fabrikası akış şeması (Bandırma, Etibank)

2.8. Bor Bileşikleri ve Minerallerinin Kullanım Alanları

Bor, dünyada çok geniş bir kullanım alanına sahiptir. Bor mineralleri ve kimyasallarının endüstride hammadde, yarı mamul ve mamul madde olarak 250'ye yakın kullanım alanı mevcuttur.

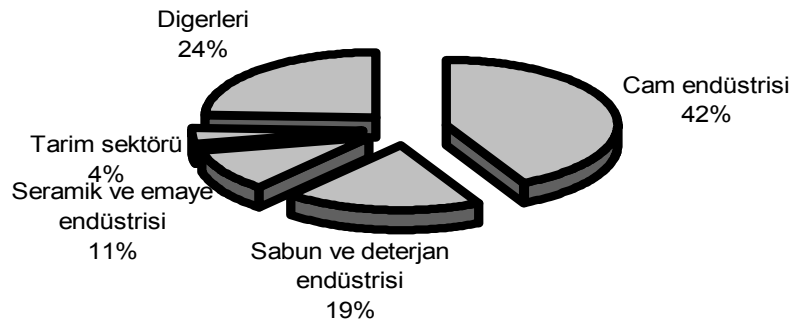
Bor minerallerinin tamamına yakını cevher hazırlama aşamasından sonra tüketilmekte, bazı tüvenan cevher türleri daha sonraki aşamalar için üretime doğrudan girdi olarak katılabilmektedir. Bor mineralleri piyasaya ham bor ya da öğütülmüş ham bor olarak sunulabilmekte, fakat genel olarak rafine bor bileşiklerine dönüştürüldükten sonra kullanılabilmektedirler.

Bor ürünlerinin Türkiye’de ve Dünyadaki genel olarak kullanım alan yüzdeleri aşağıda şekil 2.7 ve 2.8’de verilmiştir.



Şekil 2.7. Türkiye’de bor’un kullanım alanlarına göre dağılımı

Borlu bileşiklerin kullanım alanlarının hızla artışı borun önemini her geçen gün daha fazla artırmaktadır. Günümüzde farkında olmasak da bor bileşikleri günlük hayatımızla iç içedir ve insanoğlu binlerce yıldır farkında olarak veya olmadan boru kullanmaktadır.



Şekil 2.8. Dünyada bor’un kullanım alanlarına göre dağılımı

Bor türevlerinin kullanım alanlarını aşağıdaki gibi özetlenebilir [3, 18].

2.8.1. Genel Amaçlı Kullanımlar

Bor günlük kullandığımız birçok eşyalarımızda vazgeçilmez bir bileşenidir. Boratlarla muamele edilen ahşap ve plastik türü ev ve inşaat malzemeleri, küflenmelere, mantar oluşumuna ve böceklerle karşı daha dayanıklı olup, borla muamele onları yanmaya karşı dayanıklı yapar. Fiberglas, çatı malzemeleri, selüloz izolasyonlar ve duvar kaplamaları gibi yapı malzemeleri bor içermektedir. Fayanslarda ve seramiklerde, lavabo ve diğer sıhhi tesisat malzemelerinde yine bor kullanılmaktadır. Diğer bor içeren ürünlerine, cam ve emaye kaplar, sabunlar, soğuk kremler, yüz losyonları, tıraş kremleri, kontak lens solüsyonları, saç bakım ürünleri, göz damlaları ve ayak yıkama solüsyonları, diş protez temizleyicilerini örnek verebiliriz. Bunu yanısıra, pamuklu kumaşların hazırlandığı pamuğun lif verimini artırmak için ve naylonun proseslenmesi için boratlar kullanılmaktadır. Ayrıca, deterjanlarda, yıkama yardımcı maddelerinde ve ağartıcılarda, temizlik ürünlerinin ambalajlanmasında kullanılan yapıştırıcılarda da boratlar kullanılmaktadır.

2.8.2. Tarım Amaçlı Kullanımlar

Bor bitkiler için vazgeçilmez bir mikrobese elementidir. Borlu gübre, bitkilerde çiçek açmayı, polen üretmeği, filizlenmeği ve meyve gelişmesini büyük ölçüde iyileştirmektedir. Ayrıca bor aynı zamanda yaşlı yapraklardan bitkinin yeni gelişen kısımlarına ve köklerine şeker taşınmasına yardım eder. Bu yüzden bor içeriği yetersiz olan topraklara bor gübresi verilmektedir. Yapılan araştırmalarda, birçok bitkinin toprağın bor içeriğinden önemli ölçüde etkilendiği belirtilmiştir. Borlu gübre kullanımının sarımsak bitkisinde % 22, yoncada % 28, domateste % 11, çilekte %26, şekerpancarında %18,marulda %11, fındıkta % 19, buğdayda % 21 verim artışına sebep olduğu saptanmıştır. Pamuk, mısır, yonca ve soya fasulyesi gibi bitkiler diğerlerine göre daha fazla bora ihtiyaç duymaktadırlar. Dünyadaki ekin verimliliği ve gıda kalitesi topraktaki bor yetersizliğinden dolayı düşmektedir.

2.8.3. Temizlik Amaçlı Kullanımlar

Çamaşır deterjanları, ev ve endüstriyel temizlik maddeleri ve cilt bakım ürünleri çeşitli bor bileşiklerini içerir. Sabun ve deterjanlara mikrop öldürücü ve su yumuşatıcı etkisi nedeniyle %10 boraks dekahidrat ve beyazlatıcı etkisini artırmak için toz deterjanlara %10-20 oranında sodyum perborat katılmaktadır. Sodyum perborat ($\text{NaBO}_2\text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) aktif bir oksijen kaynağı olduğundan etkili bir ağartıcıdır. Genellikle, boraks pentahidrat, sodyum perborat, borik asit, susuz boraks ve boraks dekahidrat kullanılmaktadır. Bu bileşiklerin seçimi, hazırlanan ürünlerin diğer bileşenleri kadar bu ürünlerin tipine, bileşimine ve kalitesine bağlıdır. Bu maddelere katılan boratların fonksiyonları aşağıdaki gibi sıralayabiliriz;

- Beyazlatma için aktif oksijen görevi
- Enzimleri stabilize edici
- Kir giderimini hızlandırma etkisi
- Alkali tamponlama
- Süpfaktanın gücünü artırma
- Suyu yumuşatma
- Viskoziteyi kontrol etme
- Vakslar veya yağlarla emülsiyon oluşturma

2.8.4. Seramiklerde Kullanımı

Boratlar, seramik sırlarının temel bileşenidir. Aynı şekilde seramik bünyelerinin de en önemli bileşenlerinden biridir. Boratların kullanılması, üretici firmalara daha geniş bir kil kullanma aralığı, daha yüksek bir verim ve enerji tasarrufu sağlamaktadır. Bu amaçla, boraks pentahidrat, borik asit, susuz boraks ve boraks dekahidrat kullanılmaktadır. Sır ve emayeler, tabak, kase, porselen malzeme, demlik, tava ve benzeri malzemelerdeki metaller ve seramikler üzerinde ince ve camsı bir kaplama oluştururlar. Burada kullanılan boratların görevleri şunlardır:

- Cam oluşumunu başlatırlar
- Cam viskozitesini düşürürler

Düz bir yüzey oluşmasına yardımcı olurlar
Termal genleşmeyi azaltırlar
Sır veya emaye ile malzeme arasında iyi bir uygunluk sağlarlar
Kırılma indisini veya parlaklığı artırırılar
Kimyasallara karşı kararlılığı ve direnci artırırılar
Renk verici maddelerin çözünmesine yardım ederler
Sır'a bor eklenmesi mekanik gücü ve çizilme direncini artırır.

Seramik sırlarında kullanılan bor oksit oranı ağırlıkça %8-24 arasında değişir. Özellikle emayeye katılan hammaddelerin %17-32'si bor oksit olup, sulu boraks tercih edilir. Seramiği çizilmeye karşı dayanıklı kılan bor, %3-24 oranlarında kolemanit halinde sırlara katılır.

2.8.5. Camlarda Kullanımı

Bor minerallerinin en fazla tüketildiği alan cam sektörüdür. Borosilikat ısıya dirençli camlar, halojen lambalar, pyrex tencereler, katot tüpleri ve likit kristal ekranların yapımında kullanılır. Boraks pentahidrat, boraks dekahidrat, borik asit, susuz boraks ve bor trioksit kullanılır. Bor oksit özellikle; borosilikat cam, tekstil tipi ve izolasyon tipi cam elyaflarında yoğun olarak kullanılmaktadır. Borosilikat camları, %5 ila 30 arasında B_2O_3 içerir. Bor, ergimiş haldeki cam ara mamulüne katıldığında onun akışkanlığını artırmakta, son ürünün yüzey sertliğini ve dayanıklılığını yükseltmektedir. Ayrıca boratlar, ürünün mekanik darbelere, termal şoka, suya ve kimyasal maddelere karşı direncini artırır.

2.8.6. Alev Geciktirici Olarak ve Polimerlerdeki Kullanımı

Çinko boratlar, baryum metaborat, bor fosfatlar ve amonyum fluoborat plastik ve kauçuk uygulamalarında alevlenmeyi geciktirici olarak kullanılır. Bor, yanan malzemenin üzerine oksijenle temasını kesecek şekilde kaplayarak yanmayı bastırır. Bunun yanında, örneğin PVC yanarken HCl açığa çıkmakta olup, PVC'ye alev geciktirici olarak çinko borat katıldığı zaman, bu gaz uçucu olmayan çinko ve bor bileşikleri ile reaksiyona girerek zararlı gazların oluşmasına engel olmaktadır.

Çinko boratlar borakstan üretilir ve yüksek sıcaklıklarda da kristal suyunu korurlar. Bu özellikleri, yüksek sıcaklıklarda proseslenmeleri gereken polimerlerde kullanılmalarını mümkün kılar. Ayrıca, kırılma indisleri de birçok polimere benzediğinden dolayı daha az pigment kullanılarak yarı şeffaflık önemli derecede korunur. Çinko boratlar aynı zamanda, tel ve kablo, duvar kaplamaları, konveyör kayışları, elektrik parçaları, kaplamalar ile otomobil ve uçakların iç parçalarının üretiminde de kullanılır. Kullanılan bor bileşikleri çeşitli çinko boratlardır. Polimerin yanması esnasında, materyalin çinko bileşeni çapraz bağlanmayı ve çar oluşumunu hızlandırmak için halojen kaynağının parçalanmasını katalizler. Borat bileşeni çarı daha ileri oksitlemeden korumak için çar üzerinde camsı bir tabaka oluşturur. Bu oluşan güçlü çar alevlenmeyi önleyebilir. Çıkan su alevi soğutabilir ve izole edici çarın oluşumunu hızlandırabilir.

2.8.7. Ahşap Malzemelerde Kullanımı

Ahşapların boratlarla muamele edildiğinde, mikroorganizmalara etkilerine karşı daha uzun ömürlü olurlar. Bu amaç için kullanılanlar genellikle çinko borat, borik asit, boraks pentahidrat ve boraks okta hidrattır. Bu malzeme, özel bir önlem alınmadan, spreyle, boyama veya basınç yoluyla keresteye çok kolay uygulanabilmektedir. Boratlar fungal bozulmayı önler, karınca ve hamamböceklerine karşı zehir etkileri vardır.

2.8.8. Endüstriyel Akışkanlarda Kullanımı

Boratlar antifriz, yağlayıcılar, fren akışkanları, metal işleme akışkanları, su arıtma kimyasalları ve yakıt katkı maddeleri olarak kullanılır. Bu akışkanlarda boratların etkileri şunlardır:

- Korozyonu önlemek
- Tampon etkisi yapmak
- Donma noktasını düşürmek
- Kaynama noktasını yükseltmek
- Kaydırıcı etki yapmak
- Termal oksidasyona karşı direnci artırmak

Çamur oluşumunu önlemek
Neme hassasiyeti azaltmak

Antifiriz Olarak Kullanımı: Glikol esaslı antifrizler otomotiv soğutma sistemlerinde koroziif organik asitler oluşturmak üzere oksitlenebilirler. Boratlar tamponlama etkileriyle ve pH'yı 7'nin üzerinde tutarak asit oluşumunu ve korozyonu önler.

Lubrikantlar: Lubrikantlar kaydırıcı özelliği olan maddelerdir. Lubrikantlardaki borat polioller ve poliaminler yük taşıyan metal yüzeylerinde son derece kararlı bir film oluştururlar. Bu film, yüklenme kapasitesini artırır, metalin aşınmasını veya yırtılmasını önler. Mikro küreciklerinin kararlı dağılımından dolayı yüksek basınç kaydırmalarında potasyum boratlar kullanılır.

Fren Sıvıları: Fren sıvıları neme hassastırlar. Suyun sistem tarafından absorpsiyonunu azaltır, akışkanın kaynama noktasını düşürür ve buhar tıkanmasına neden olabilirler. Fren sıvılarına ilave edilen boratlar bu tıkanmayı önler.

Metal İşleme Sıvıları: Bunlar metal işleme sıvılarında bakteriyostatik olarak iş yapar. Ayrıca, korozyonu yavaşlatırlar. Borik asit esterleri yüksek kalitede suda çözünen metal kesme sıvıları elde edilmesinde kullanılır. Bu emülsiyonlar uzun ömürlüdür.

2.8.9. Elektrolitik Kaplama

Nikelaj yapılan banyolarda, nikel sülfat, nikel klorür ve borik asitten ibaret bir elektroliz çözeltisi kullanılır. Borik asit elektroliz esnasında pH'yı kontrol eder, parçalanma ve çekirdeklenmelerden ileri gelebilecek çökmeleri önler. Fluoborik asidin asıl uygulamaları diğer fluoborik asit tuzlarının elde edilmesi yanında elektrolitik banyolardır.

2.8.10. Yağlayıcılar Olarak Kullanımı

Bunlar kaydırıcı özelliği olan maddelerdir. Borat polioller ve poliaminler yük taşıyan metal yüzeylerinde kararlı bir film oluştururlar. Bu film, yüklenme kapasitesini artırır,

metalin aşınmasını veya yırtılmasını önler. Mikro küreciklerinin kararlı dağılımından dolayı yüksek basınç kaydırmalarında potasyum boratlar kullanılır.

2.8.11. Kaynak ve Lehim Akışkanları Olarak Kullanımı

Kuru pasta kaynak akışkanları boratlar içerir. Bu uygulamalar için kullanılan akışkanlarda boratlar, metal yüzeyini oksidasyondan korurler, kaynak edilecek alan etrafındaki metal oksitlerini çözerler ve oksitleri, yağı ve diğer yabancı maddeleri giderirler.

2.8.12. Yapıştırıcılarda Kullanımı

Bu amaçla boraks pentahidrat, boraks dekahidrat ve borik asit kullanılmaktadır. Borat ilavesi, nişastadan elde edilen yapıştırıcıların özelliklerini iyileştiri ve yapıştırıcının viskozitesi artırır. Daha kolay yapışır ve daha iyi akış özelliklerine sahip olur. Nişasta molekülünün kimyasal olarak değiştirilmesi ile daha iyi bir yapıştırıcı elde edilir. Birçok endüstriyel uygulamalar için nişastanın yapışması çok yavaş ve viskozitesi çok düşüktür. Nişasta sodyum karbonat veya sodyum hidroksit ile bir borat çözeltisiyle muamele edildiğinde kimyasal değişimler meydana gelir. Borat anyonunun yapısından dolayı boratla nişasta arasında bağlar oluşur ve nişastanın fiziksel özelliklerinde istenen değişiklikler meydana gelir. Böylece, nişastadan viskozitesi, yapışması ve akış özellikleri daha iyi olan daha büyük moleküllü ve oldukça dallanmış zincirli bir polimer oluşur.

2.8.13. Metalurjide Kullanımı

Bor bileşikleri, yüksek sıcaklıklarda düzgün, yapışkan, koruyucu ve çapaksız sıvı oluşturma özelliklerine sahip olduklarından, demir dışı metal sanayinde koruyucu cüruf oluşturu ve ergitmeyi hızlandırıcı madde olarak kullanılmaktadır. Bor ilavesi çeliğin sertlik ve mukavemetini artırmaktadır. Çelikler 50 ppm düzeyine kadar bor ihtiva edebilirler. Borlu çeliklerin sertleşebilme kabiliyetleri daha yüksektir. Bor, paslanmaz çeliklere de ilave edilmektedir.

Ferrobör; çelik, dökme demir, sürekli mıknatıslar ve amorf metallerin üretiminde kullanılır. Dünya ferrobör üretiminin % 50'den fazlası çelik endüstrisinde kullanılmaktadır. Üretimin % 10'luk bir bölümü ise Nd-Fe-B sürekli mıknatıslarının üretiminde kullanılmaktadır.

Bör bileşiklerinin kullanıldığı diğer bir uygulama ise borlamadır. Borlama ile çelik yüzeylerinin sertliği artırılmaktadır. Borlanmış çelikler, yüksek derecede korozyona ve aşınma direncine sahip olup özellikle hidrolik aletlerin ve bazı petrol-kuyusu delme matkaplarının yüzeylerinin cilalanması gibi uygulamalarda kullanılmaktadır. Ayrıca, borlama işleminden geçirilmiş malzemeler, otomotiv endüstrisinde sürtünme katsayısını azaltmak ve hareketli aksamaları korumak için de kullanılmaktadır. Bör nitrür yüzey kaplamada sürtünme katsayısını düşürücü etkisi nedeniyle yaygın olarak kullanılmaktadır.

Bör kimyasalları ayrıca elektro kaplama uygulamalarında temizleyici ve tampon olarak kullanılmaktadır. Borik asit ve flourobortlar, yatakların gözenliğini ve çukurunu azaltmak için çok az miktarda kullanılırken, flourobörük asit, kalay-kaplama tellerinin temizlenmesi işleminde %10 düzeyinde kullanılmaktadır.

Bortlar kıymetli metal kaybını minimum yapmak ve ergitme ekipmanının aşınma ve yırtılmasını azaltmak amacıyla da kullanılırlar. Bortlar düşük sıcaklıklarda metal oksit safsızlıkları ile birleşir.

2.8.14. Nükleer Uygulamalarda Kullanımı

Nükleer reaktörlerde, ısı ile birlikte alfa ve beta tanecikleri, gama ışınları ve nötronlar oluşur. Nötronlara karşı zırh olarak en etkili maddeler bör (bilhassa B10), hidrojen, lityum, polietilen ve sudur. Bu zırh maddelerinin çoğu ikincil gama ışınları oluştururlar ve bunlar da ısı giderimini ve ikinci bir zırhı gerektirirler. Bör termal nötronları absorbe edebilmesi, sadece etkisiz bir gama ışını ve kolayca absorbe edilebilen bir alfa taneciği oluşturabilmesi yönünden çok önemli bir maddedir. Gama ışınları kurşun, çelik ve beton gibi yoğun maddeler tarafından etkili bir şekilde absorbe edilirler. Alfa ve beta tanecikleri ise ince metal tabakalarıyla tutulurlar. Bör izotopu arzu edilen nötron

yakalama özelliğine sahiptir. Bor karbür de nötron absorplayıcı madde olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır. Kolemanit, nötron absorplama kabiliyetini artırmak için betona veya yapı seramiklerine ilave edilebilir.

2.8.15. Enerjide Kullanımı

Sodyum borhidrür, ticari olarak üretilip kullanılan bor hidrürlerin en önemlisi ve iyi bir hidrojen taşıyıcısı ve depolayıcısıdır. Sodyum bor hidrür, yanıcı/patlayıcı olmaması, çevreye dost bir ürün olması, reaksiyonu sonucu oluşan sodyum metaboratın tekrar sodyum bor hidrüre dönüştürülebilmesi, elde edilen hidrojenin yarısının sodyum borhidrürden diğer yarısının ise sudan gelmesi, araçlarda yük ve yolcu taşıma yeri açısından problem yaratmaması gibi bazı özelliklerinden dolayı hidrojenin depolanması konusunda diğer yöntemlere göre avantajlı durumdadır.

Elementel bor oksitlendiği zaman büyük bir enerji açığa çıkarır ve B₂O₃ oluşur. Bu şekilde bordan enerji üretilebilir ve elementel bor fiziksel, kimyasal ve termodinamik bakımdan bu gün enerji kaynağı olarak kullanılan birçok maddeden daha iyi özelliklere sahiptir. Diğer taraftan sodyum bor hidrür de katalitik olarak su ile reaksiyon verebilme ve yakıt pilinde kullanılabilme imkânları ile iyi bir hidrojen taşıyıcısıdır ve geleceğin enerji kaynağı olarak bakılmaktadır. Üzerinde çalışılan bir diğer husus da B11 izotopunun protonla nükleer reaksiyonudur:



Bu reaksiyon gerçekleştirilebildiği takdirde zararlı radyasyonlar olmaksızın büyük bir nükleer enerjinin elde edilebileceği düşünülmektedir.

2.8.16. Sağlıkta Kullanım

Bor, insan vücudu tarafından az miktarlarda ihtiyaç duyulan, hücrelerde sentezlenemediği için besinlerle dışarıdan alınması gereken önemli bir besleyicidir. 1981 yılına kadar borun insanlar üzerinde bir etkisinin olmadığı düşünülmekteydi. Bu yıldan sonra yapılan çalışmalarla borun, birçok tedavi için vazgeçilmez bir element

olduğu ve insan gelişiminde düşünölenin tam aksine etkin olduğu belirlendi. Metabolizmadaki bor, kalsiyum, magnezyum ve fosfor dengesini ayarlamakta olup sağlıklı kemiklerin oluşumuna, kasların ve beyin fonksiyonlarının gelişimine yardım eder.

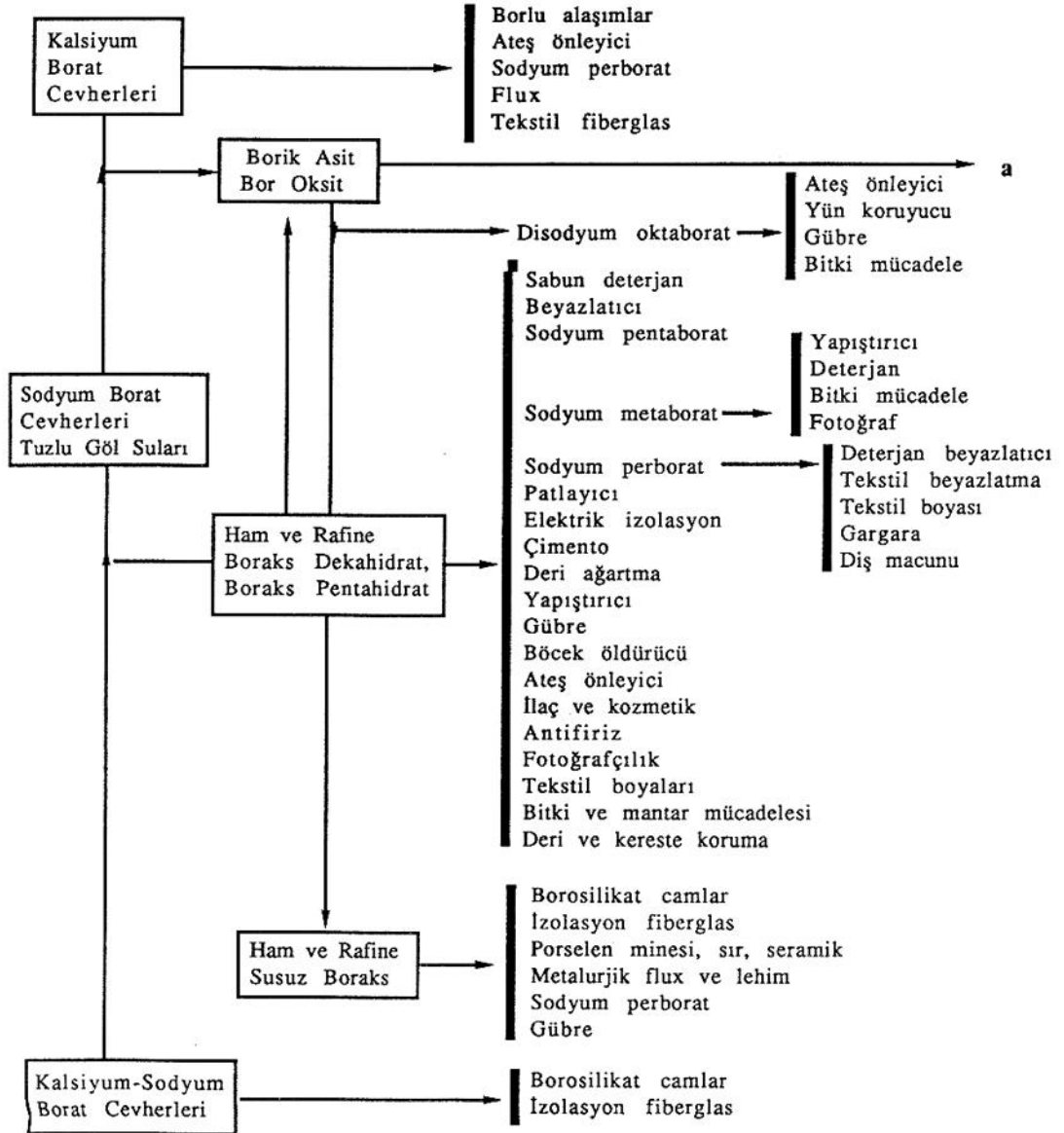
Osteoporoz tedavilerinde, alerjik hastalıklarda, psikiyatride, kemik gelişiminde ve artiritte, menopoz tedavisinde bor aktif olarak kullanılmaktadır. Ayrıca kesinleşmiş bir tedavi olmamakla birlikte Bor Nötron Yakalama Tedavisi (BNCT) ile sağlıklı hücrelere zarar vermeden kanserli hücrelerin imha edilmesinde görev alan bor elementi, kanser tedavisinde yeni bir umut olmuştur.

2.8.17. Çimento Endüstrisinde Kullanımı

Bir bor minerali olan kolemanit, %8 oranında çimento üretiminde kullanılarak klinker pişirme sıcaklığını düşürmekte ve çimentonun özelliklerini iyileştirmektedir. Borlu çimento; mukavemet, su ve gaz geçirgenliği, hidrasyon ısısı gibi parametreler açısından portland çimentosuna göre daha iyi özellikler sergilemektedir. Hidrasyon ısısının düşük olması özellikle kütle betonlarında soğutma ihtiyacını önemli oranda azaltmaktadır. Çimento üretiminde kolemanit kullanımı ayrıca, atmosfere salınan karbon dioksit miktarını % 25-30 oranında düşürmektedir.

Bor mineralleri ve bazı bileşiklerinin tüm kullanım alanları özet olarak tablo 2.7’de verilmiştir [19].

Tablo 2.7. Bor mineralleri ve bazı bor bileşiklerinin kullanım alanları



Tablo 2.7. (devam)

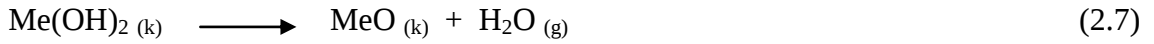
Porselen minesi, sır, seramik			
Tekstil fiberglas			
İzolasyon fiberglas			
Borosilikat camlar		Elektrik kondanseri	
Amonyum pentaborat	→	Yanmazlık	
		Kağıt kaplama	
Amonyum tetraborat	→	Nötrleştirme elemanı	
		Yanmazlık	
Metalik bor	→		1
Bor Karpit	→	Zırh levha	
		Aşındırıcı	
		Bor triklorid	
		Kesiciler	
		Nükleer reaktörlerde	
		kontrol çubukları	2
Bor nitrit (beyaz grafit ve borazan)	→	Aşındırıcı izolator	
		Refrakter	
		Fiber ve yağlayıcı	
		Termiyonik cihazlar	
Bor fosfat			
Bor tribromid	→	Diboran	
		Brominleştirme elemanı	
Bor triflorid	→	Nötron analizi	
		Katalizör	
Kuprik metaborat	→	Ağaç yanmazlığı	
		Mantar mücadelesi	3
		Yağ pigmentleri	
		Seramik pigmentleri	
Kurşunborat	→		4
Lityum tetraborat	→	Seramik	
Çeşitli organik boratlar	→		5
Fluoborik asit	→	Amonyum, kadmiyum bakır,	
		kurşun, nikel, potasyum, sodyum	
		ve çinko fluoboratlar	6
		Elektro kaplama banyoları	
Baryum metaborat ve ağır metal boratlar	→		7
Kozmetik		Seramik	
Çinko borat	→	Tıp	
Antiseptikler		Ateş önleyici	
Tekstil hazırlama		Mantar mücadelesi	
Katalizör			
Trimetil borat	→		8
Fotoğrafçılık			
Elektrolitik kondanselerler			
Potasyum boratlar	→		9
Nükleer uygulamalar			
Meyva yıkama			
Kaynak ve lehim flux'ı			
Refrakter			
Ateş önleyici			

Tablo 2.7. (devam)

→ 1	Gecikmeli sigortalar Roket ateşleyici Bor fosfit → Yüksek sıcaklık transistörleri Heksaboron silisid → Refrakter Tetraboron silisid → Refrakter Aluminyum borid → Refrakter kesici uçlar Titanyum borid Aşındırıcı Nükleer siper Güneş pili kaplaması Hava ve uzay araçları için fiberler Yarı iletkenler Çelik sertleştiriciler	Pentaboran Yüksek enerjili yakıtlar Katalizör Yüksek bor hidritler
→ 2	Aluminyum rafinasyon Bor fiber Diboran → Katalizör Karboran Trikloroborazol → Katalizör Flux	
→ 3	Buğday küfü	
→ 4	Galvanoplasti Boya kurutucuları Kurşun camı	Glikol borat → Yağlayıcı Alkol borat → Hidrolik sıvı Nükleer siper Nötron dedektörü Mantar mücadelesi
→ 5		
→ 6	Magnezyum dökümde Kalıp kumu katkısı Elektro kaplama Aşındırıcı soğutması Elektrokimya Nonferros flux	
→ 7	Kalıp boya ları Yanmaz boyalar	Lityum borohidrit Potasyum borohidrit Eczacılık İndirgeyici Metal kazanımı Katalizör
→ 8	Sodyum borohidrat →	
→ 9	Fotoğrafçılık İnorganik bor bileşikleri Metalurjik lehim	

2.9. Kalsinasyon

Pirometalurji ekstraktif metalurji dallarından biri olup, temel amacı; kıymetli metalleri kazanmak için, cevhere bir dizi ısı işlem uygulamak ve malzemenin bu işlemler sonucu fiziksel ve kimyasal olarak değişime uğramasını sağlamaktır. Temel pirometalurjik işlemlerden biri olan kalsinasyon, katı maddenin ısı bir ayrıştırma işlemine tabi tutularak CO₂, bağlı su ve organik maddeler uzaklaştırılır Metal endüstrisinde önemli birçok malzeme (kireçtaşı, magnezit, vs.) doğal durumda kullanılmazlar. Kalsinasyon işlemine tabii tutularak kullanılır. Kalsinasyonun kavurmadan farkı, ortamda bulunan gazın katı malzeme ile kimyasal bir tepkimeye girmemesi ve yalnız gerekli olan ısıyı sağlamasıdır [20, 21]. Kavurmada ise katı malzeme sıcaklık etkisiyle belli kimyasal değişimlere uğrar. Kalsinasyon endotermik dönüşümleri kapsar , örneğin;



genel denklemleriyle verilir. Bu tip parçalanma reaksiyonlarının hızı genellikle sıcaklık yükseldikçe artar.

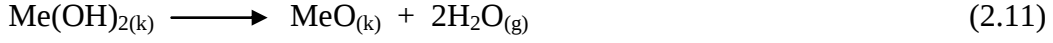
2.9.1. Karbonatların Ayrışması

Kalsinasyon dendiğinde, teknik olarak, karbonatların parçalanması anlaşılır. Metalik karbonatlardan olan CuCO₃, ZnCO₃, FeCO₃ ve PbCO₃ oldukça düşük sıcaklıklarda parçalanabilmektedir. BaCO₃ ve Na₂CO₃ ise, ancak 1000°C ve daha yüksek sıcaklıklarda parçalanabilirler. Bu tip tersinir reaksiyonlara en güzel örnek, kireç taşı ve magnezitin kalsinasyonudur.



2.9.2. Dehidratasyon

Hidroksitlerin parçalanması ısıl ayrışma reaksiyonları grubuna girmektedir ve burada su buharı oluşmaktadır. En kararlı olan hidroksitler; alkali ve toprak alkali metallerin hidroksitleridir.

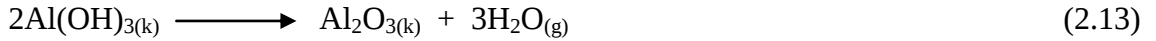


Diğer bir deyişle dehidratasyon, kristal suyu içeren diğer metal bileşiklerinin suyunun giderilmesi işlemidir ve bir metalsülfatın dehidratasyonu aşağıdaki gibidir:



Hidroksitlerin ayrışmasına en genel örnekler alüminyum ve magnezyum metalurjisinde rastlanmaktadır.

Alüminyum üretiminin temel hammaddesi olan alüminyum oksitinin üretilmesi hidroksitinin termik bir ayrışma işlemine tabi tutulması ile gerçekleştirilir.

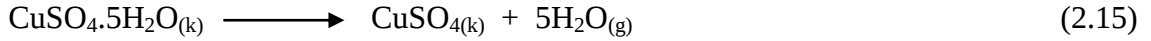


Al(OH)_3 'ün kalsinasyonu, klasik olarak, sıvı yakıt veya tabii gaz ile ısıtılan döner fırında 1200°C civarında gerçekleştirilir. Kalsinasyon sonucu elde edilen ürünün teknik adı ‘‘Alumina’’ dır.

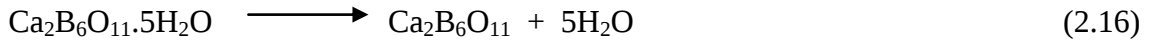
Magnezyum metalinin üretimi de, erimiş saf MgCl_2 ve bunun gibi bir metal bileşiğinin elektroliz edilmesi esasına dayanır. $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 'dan susuz MgCl_2 üretimi, farklı şekilde uygulanan bir kaç işlemle gerçekleşir. İlk olarak, 150°C'de açık potada ısıtılan $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ iki mol kristal suyunu kaybeder. Daha sonra 350°C sıcaklıkta çok katlı fırınlarda $\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ meydana getirir. $\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, HCl gazı yardımıyla susuzlaştırılır[22].



Kristal suyu ihtiva eden metal tuzlarının kristal suyunun giderilmesine en güzel örneklerden biri de bakır sülfat ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)'ın dehidrate edilmesidir [23].

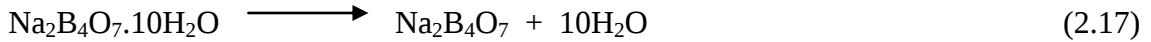


Kristal suyu içeren bütün bor cevherleri ısıtma ile kristal sularını kaybederler. Kolemanit ise, kristal suyunu kaybetmekle birlikte, ısı ile oluşan iç gerilimlerden dolayı yapısal olarak çatırdamaya uğrayarak ufalanmaktadır. Kolemanitin bu sıcaklığa ısıtılması esnasında, mineralin orijinal ağırlığı azalmakta ve kalsine ürün kimyasal olarak daha aktif olmaktadır. Kolemanitin kalsinasyonu esnasında 380°C ve 650°C 'de olmak üzere iki endotermik olay gözlenmektedir. Bunlardan birincisi hidroksilasyona ikincisi ise sinterlenmeye aittir [24].



Uleksit ise, kristal suyunu kaybetmeye 50°C 'den başlar ve kademeli olarak 650°C 'ye kadar tamamlar. Uleksit kristal suyunun en büyük kısmını 373 ile 523K arasında bırakmaktadır [24].

Boraks ise, kristal suyunu 330K'de bırakmaya başlar ve 875K'de tamamlanır. Dehidratasyonu aşağıdaki reaksiyona göre olmaktadır [25].



Cevherlere ısıtma işlemi uygulaması genellikle üç şekilde olmaktadır. Birincisi klasik olarak adlandırılan bir döner fırında kalsinasyon işlemi, ikincisi akışkan yatakta kalsinasyon ve sonuncusu ise, flaş kalsinasyon işlemidir. Bunlardan klasik kalsinasyonda kalsinasyon işlemi saatler sürerken, akışkan yatakta kalsinasyon işlemi dakikalar sürmektedir. Oysa flaş kalsinasyon işlemi saniyeler bazında gerçekleşir. Ayrıca flaş kalsinasyonda, cevher aniden bir termal değişime tabi tutulduğundan cevherin yapısı klasik kalsinasyona tabi tutulmuş cevherden oldukça farklılık gösterir. Örneğin, kömürün flaş pirolizinde yavaş pirolize göre daha fazla uçucu madde elde

edilmektedir. Kalsinasyon işleminde sıcaklık, ısıtma hızı, kullanılan maddenin cinsi, reaktörde kalma süresi ve tane boyutu en önemli parametrelerdir. Günümüzde flaş kalsinasyon çalışmalarında genellikle iki deneysel yöntem kullanılır. Birincisinde genellikle madde sabit durumdadır. Bu yöntemle “tutuklanmış örnek” tekniği denir. Diğer deneysel yöntemde ise, madde örneği kalsinasyon fırınına sürekli beslenmektedir. Bu yöntemle “sürekli madde akışlı” teknik denir. Birinci deneysel yöntemde katı maddenin konumu sabit olup, madde ani bir şok etkisi ile istenilen sıcaklığa yüksek bir ısıtma hızı ile getirilir ve bu sıcaklıkta arzu edilen süre tutulur.

Sürekli madde akışının olduğu çalışmalarda ise en çok kullanılan reaktör türleri; sürüklemeli akış reaktörü, serbest düşmeli reaktör ve süspansiyon reaktörlerdir.

Laminer akış şartlarının sağlandığı sürüklemeli akış reaktörlerinde katı tanecikler birincil inert gaz akımı ile taşınarak dikey konumdaki reaktöre üstten beslenir. Bu sırada ısıtma hızını artırmak amacıyla ön ısıtmaya tabi tutulmuş ikincil gaz laminer akış şartlarında reaktörde yukarıdan aşağıya doğru geçirilir. Reaktörü terk eden kalsine olmuş tanecikler reaktörün altındaki bir toplayıcıda toplanır, ayrıca bir silikondan geçirilerek uçucu ürünlerin sürükleyebileceği katı tanecikler ayrıştırılır. Bu yöntemde ikincil inert gazın akış hızı ya da hareketli olan toplayıcının konumu değiştirilerek katının reaktörde kalma süresi ayarlanabilir. Süspansiyon reaktörler sürüklemeli akış reaktörlerine büyük oranda benzerler. Reaktör dikey konumda olup, katı beslemesi yukardan ön ısıtmaya tabi tutulmuş bir taşıyıcı gaz ile yapılır. Reaktörün altından yine ön ısıtmaya tabi tutulmuş fırın gazı da denilen başka bir gaz akımı gönderilir. Gaz debisi akımın laminer olacak şekilde ayarlanır. Böylece taneciklerin radyal yönde reaktör duvarına dağılması önlenir. Bu tür reaktörlerde, reaktörde taneciğin kalma süresi, dolayısıyla ısıtma hızı, fırın gazının debisi veya reaktörün çapı değiştirilerek istenildiği gibi ayarlanabilir. Yukarıdaki bahsedilen reaktör sistemlerine bakıldığında sürüklemeli akış ve süspansiyon reaktörlerinde kalma süresi reaktöre verilen gaz akımının hızı, toplayıcının konumu ve reaktörün çapı değiştirilerek ayarlanabilir. Fakat serbest düşmeli reaktörlerde kalma süresini reaktörün boyu ve tanecik boyutu belirlemektedir [26].

2.10. Taguchi Yaklaşımıyla Optimizasyon

İyi bir şekilde tasarlanmış ve analiz edilmiş ön üretim deneyleri, endüstriyel proseslerin optimizasyonunda, ürünlerdeki kalite iyileştirmede ve maliyeti azaltmada doğru bir analiz yapmak için önemli katkı sağladığı için bu amaçla istatistiksel deney tasarımları kullanılmaktadır. Maliyetli ve pek güvenli olmayan klasik deney tasarımında; yalnız bir faktör değiştirilirken diğer bütün faktörler sabit tutulmaktadır. Oysa istatistiksel deney tasarımında, sistematik olarak, birçok faktörün aynı anda değişimi mevcuttur. Faktörlerin etkileri iyi bir şekilde incelendiğinde, prosesin kontrolü için uygun adımlar atılabilir. Bu şekilde, düşük kaliteye neden olan ürünün performansındaki değişkenlik azaltılabilir. [27]

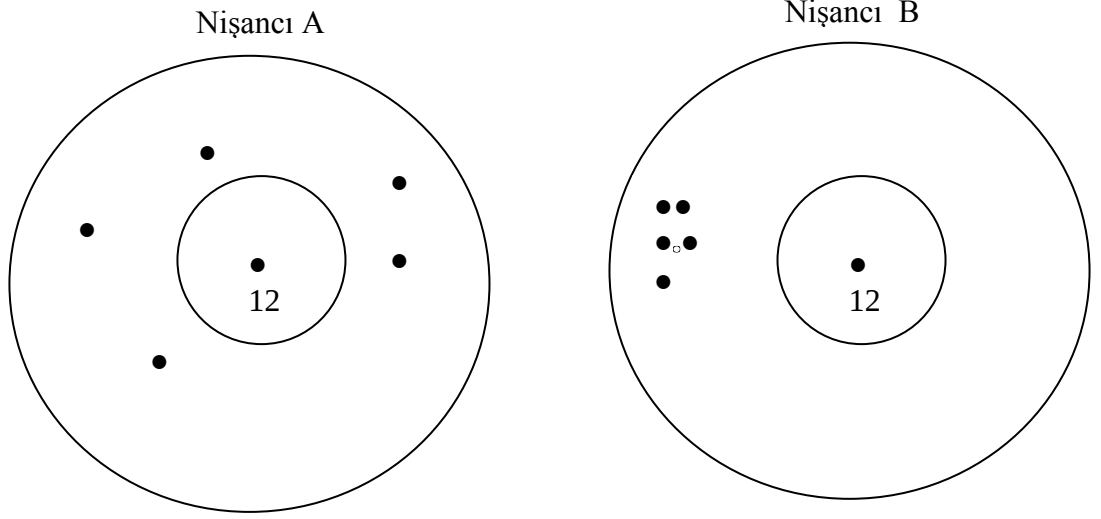
Deneyleri gerçekleştirmek için farklı tasarımlar mevcuttur. Faktörlerin tüm kombinasyonunu inceleyen tam faktöryel deney tasarımı, deneylerin kolay ve deney sayısının az olduğu durumlarda kullanılır. Faktörlerin tüm kombinasyonunun yalnız bir kısmını inceleyen fraksiyonel faktöryel deney tasarımı, yüksek dereceden iç etkileşimlerin az olduğu düşünüldüğünde kullanılır. Üretim endüstrisinde mevcut gelişme, ana araç olarak istatistiksel deney tasarımı yönündedir. Taguchi, proses veya ürünün etkili analizi için değişkenliğin istatistiksel analizini içeren deneysel tasarım metodlarının kullanıldığı bir kalite iyileştirme tekniği tasarlamıştır. O, kalite ürünlerin gelişmesine teşkil eden bir değer kurmak için kayıp fonksiyon yaklaşımını kullanmıştır. Bu fonksiyon, müşteri gereksinimlerini karşılamak için ortalama performans gereksinimlerini tanımlar ve bu performanstaki değişkenlik, mümkün olduğunca az olmalıdır. Herhangi bir kalite iyileştirme programı, ürünün hedef değerindeki varyasyonunu minimize etmeyi amaçlar. Performans varyansındaki azalmalar, daha iyi bir kalite demektir. Hedefteki sapmalar büyüdükçe, üreticinin ve tüketicinin kayıpları daha da artmaktadır. Taguchi ürün ve proseste kalite sağlamak için üç aşama tanımlamaktadır. Bunlar;

- 1) Sistem Tasarımı
- 2) Parametre Tasarımı
- 3) Tolerans Tasarımı

aşamalarıdır. Ürün kalitesini iyileştirmede en kritik aşama *parametre tasarım* aşamasıdır. Bu, ürün parametrelerinin, malzeme, formülasyon, boyut, yüzey özellikleri gibi değerlerin belirlenmesi anlamına gelmektedir. Parametre tasarımında amaç, üründe ortaya çıkabilecek farklılığı asgariye indirerek ürünün imalat maliyetini azaltmaktır. Taguchi yönteminin amacı; kolay kontrol edilebilir faktörlerin ve onların seviyelerinin belirlenmesi doğrultusunda proses veya ürünün tasarımını iyileştirmektir. [27]

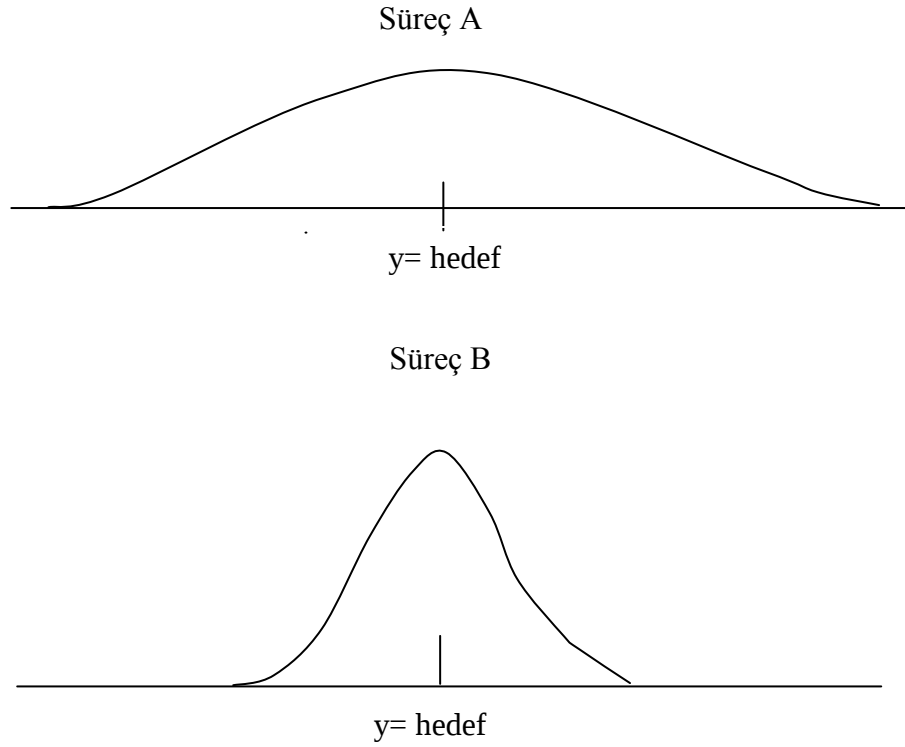
Ürün ve proses parametre tasarım aşamalarında, optimal değerlerin belirlenmesi ve optimal ayarların yapılması gereken çok sayıda faktör vardır. Üstelik bu faktörlerin bir çoğu birbiriyle etkileşim durumundadır. Bu kontrol edilebilen ve kontrol edilemeyen faktörlerin ürün ve ürünün performansına olan etkilerinin birlikte belirlenebilmesi için en etkin yöntem istatistiksel deney tasarımı yöntemidir. Deney tasarımı aracılığı ile bir çok faktörün ürün üzerindeki etkisini ekonomik olarak belirlemek ve varyasyon oluşturan faktörlere karşı önlemleri, tasarım aşamasında almak mümkün olmaktadır. Bu yöntem off-line kalite kontrol sistemi içinde en önemli kalite sağlama yöntemlerinden biridir. [27]

Taguchi, konunun felsefesini “Kim daha iyi nişancı” örneği ile açıklamaya çalışmıştır. Bu örnekte A ve B olmak üzere iki nişancı vardır. Her iki nişancıda hedefe onar atış yaparlar. Nişancı A’nın ortalama pozisyonu hesaplanırsa, ortalamanın hedefte veya hedefe çok yakın olduğu görülecektir. Nişancı B’nin ortalaması ise hedeften çok uzaktır, ancak atışları çok tutarlıdır. Her iki nişancı için varyans hesaplandığında, nişancı B’nin varyasyonunun çok daha az olduğu görülmektedir. Bu durumda nişancı B’nin atışlarını bir ayarla düzeltmek mümkünken, nişancı A’yı bir atıcı yapmak için çok uğraşmak gerekecektir. [27]



Şekil 2.9. Kim Daha İyi Nişancı

Üretim süreçleri de bu bakımdan nişancılara benzemektedir. Yukarıdaki şekilde varyasyonu az olan süreç B'yi ayarlamak mümkünken, süreç A'yı iyileştirmek çok zaman alacak, belki de büyük yatırım gerektirecektir.



Şekil 2.10. Ortalama ve varyansları farklı süreçler

Genel olarak kalite kontrolde, ürünlerin hedef değerden sapmalarına bakılmaksızın, istenilen özellik sınırları içinde olup olmadıklarına göre değerlendirilir. Ürünün değeri, istenilen sınırlar içinde ise kabul edilir, aksi halde reddedilir. Bu açıdan kayıp, ya tamdır veya sıfırdır. Taguchi, bu genel görüşün tam olarak doğru olmadığını düşünerek “karesel kayıp fonksiyonu” terimini geliştirmiştir. Kayıp, bir ürünün üretiminden sonra oluşan tüm kayıpların miktarıdır. Hedef değerden sapma arttıkça, sapmanın karesi oranında kayıp artmaktadır. Kayıp fonksiyonunun denklemi şöyledir;

$$L(Y) = \frac{M}{D}(Y - t)^2 \quad (2.18)$$

Burada $L(Y)$; kayıp, Y ; performans, t ; hedef değer, M ; üreticinin kaybı, D ise tolerans'tır.

Kayıp çeşitli şekillerde yorumlanabilir. Örneğin, kaybın azalması için varyasyonun azalması gerekir. Diğer taraftan kaybın azalması için, ürün veya prosesin sürekli iyileştirilmesi gerekir.

Taguchi tekniğinde iki ana yön vardır:

Birincisi; ikiye ayrılmış olan faktörlerle karakterize edilen, proses veya ürünün davranışdır.

- a) Kontrol edilebilir faktörler: Bunların değerleri, tasarımcı veya proses mühendisi tarafından kolayca ayarlanabilir veya sabitlenebilir.
- b) Kontrol edilemez faktörler: ürün veya operasyon çevresinden gelen değişkenlik kaynaklarıdır.

İkincisi ise kendi içinde üç'e ayrılan kontrol edilebilir faktörlerdir.

- a) İstenilen değer in ortalama değerlerini etkileyenler (Hedef kontrol faktörleri, TCF)
- b) İstenilen değerin değişkenliğini etkileyenler (Değişkenlik kontrol faktörleri, VCF)

c) Ne ortalamayı nede varyansı etkileyen fatörler (Maliyet faktörleri)

Gürültü Faktörleri: Kontrol edilmesi zor veya mümkün olmayan ve varyasyona neden olan değişken veya faktörlerdir.

Dış gürültü : Çevre şartları

İç gürültü : İşletme kusurları

Amaç : Gürültü faktörlerine karşın, ürün veya prosesi kararlı yapmaktır.

Geleneksel yönteminden Taguchi yönteminin farkı, değişkenlikler üzerine yoğunlaşmadır. Bu amaçla, hedef kontrol faktörlerinin ayarlanması ile gerekli performansa ulaşılırken, değişkenlik kontrol değerlerinin değiştirilmesi ile değişkenliğin azaltılmasıdır [27, 28].

2.10.1. Varyans

Varyasyonu ölçmek için genellikle şu ölçüler kullanılır;

- 1) R: örnek aralığı (En büyük gözlem değeri ile en küçük gözlem değeri arasındaki farktır)
- 2) S: Standart sapma

Genel olarak varyasyon ölçüsü olarak, standart sapma kullanılmaktadır. Bu, örnek varyansı S^2 'nin kareköküdür.

$$S^2 = \frac{1}{n-1} \sum (Y - \bar{Y})^2 \quad (2.19)$$

Burada Y ;deneysel değerkn, $\bar{Y}$; genel ortalama, n ise deney sayısıdır.

2.10.2. Varyasyonun Azaltılması

Deneylerde mümkün olduğu kadar hedef değere ulaşmak istenir. Bu değere ulaşılmaya çalışılırken, varyasyonun azaltılması prosesin kontrolü açısından önemlidir. Çevreden

veya sistemden kaynaklanan varyasyonun azaltılması için, bu nedenleri veya faktörleri belirleyerek, bunların varyasyon açısından optimal değerlerini seçmek gerekir. Bu tür varyasyon oluşturan faktörleri, Taguchi, “gürültü faktörü” olarak tanımlamıştır. Bu faktörlerin belirlenerek, kontrol edilmesini ve varyasyonun azaltılmasını önermiştir.

2.11. Literatür Özetleri

2.11.1. Kalsinasyon

Erşahan et al. [29] tarafından yapılan bir araştırmada, magnezyanın CO₂ gazı ile liçingi ve serbest düşmeli bir reaktörde flaş kalsinasyonu incelemiştir. Kalsinasyon deneylerinde, sıcaklık ve tane boyutunun ağırlık kaybı üzerine etkileri belirlenmiştir. Maksimum ağırlık kaybı, 850°C sıcaklık ve -100+140 mesh tane boyutunda %43,2 olarak bulunmuştur. Aktivasyon enerjisini ölçmek için termal gravimetrik metod kullanılmış olup, 39,4 kcal.mol⁻¹ olarak bulunmuştur.

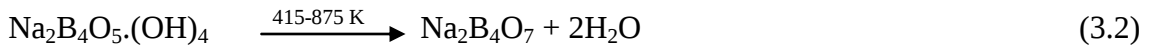
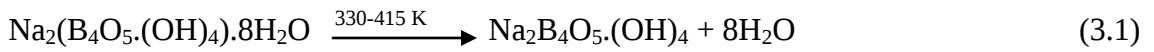
Erşahan et al. [30], uleksit mineralinin flaş dehidrasyonunu ve termogravimetrik verileri kullanarak dehidrasyon kinetiğini araştırmışlardır. Bu çalışmada, 700°C dehidrasyon sıcaklığındaki ağırlık kaybının %22 olarak ölçülmüştür. Farklı tane boyutları için aktivasyon enerjisi 48,2 ila 53 kJ.mol⁻¹ aralığında hesaplanmış olup, 110-530 °C aralığında hız sabitinin ise 1,8.10⁻⁴ ila 1,35 s⁻¹ aralığında değiştiğini tespit etmişlerdir.

Bir başka araştırmada [31], termogravimetrik veriler kullanılarak tunellit, uleksit ve havlit'in dehidrasyon kinetiği incelenmiştir. Bunların sırasıyla, aktivasyon enerjileri; 50,4, 39,5 ve 65 kJ.mol⁻¹, ön- üstel faktörleri; 32,4x10⁵, 6,6x10⁵ ve 50,8x10⁵ s⁻¹ ve hız sabitleri ise; 82,3, 113,1 ve 70,1 olarak hesaplanmıştır. Dehidrasyon derecesinin ise birinci dereceden olduğu belirlenmiştir.

Çelik ve Suner [32], kolemanit ve uleksitin çatırdama özellikleri üzerine yapmış oldukları çalışmada, kolemanit çatırdamaya uğrarken, uleksitin sıcaklıkla önemli derecede fraksiyonlarına ayrılmadığı gözlenmiştir. Bu çalışmada, 400°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda uleksitten kolemanitin ayrılmasının mümkün olduğu bulunmuştur. Ondört

adet bor mineralinin termodinamik olarak değerlendirilmesinde, sadece kolemanitin çatırdama özelliğine sahip olduğu bulunmuştur.

Boraks ve tinkal'ın dehidratasyon kinetiklerinin termogravimetri ve diferansiyel termal analiz yöntemi ile incelendiği bir çalışmada [25], tinkal veya boraksın, yaklaşık olarak 330K'de suyunu kaybetmeye başladığı ve yaklaşık 875K'de tamamen suyunu kaybettiğini belirtmişlerdir. Dehidratasyon reaksiyonunun ise, aşağıdaki gibi olduğunu ifade etmişlerdir:



Davies [33] tarafından yapılan flaş ısıtma ile kaolinitin yoğunluğunun azalmasına ait çalışmada, 600°C'de kaolinitin dehidroksilasyonunun iç difüzyonla kontrol edildiği bulunmuştur. Bunun yanı sıra, kil taneciklerinin yeterince hızlı ısıtılmasıyla birlikte içerdeki buhar oluşumunun üründe istenilen fiziksel özelliklere sahip boşluklar oluşturabileceği belirtilmiştir.

Isıtma ile uleksitin yapısındaki değişimlerin araştırıldığı bir çalışmada [34], uleksitin termal dağılımı iki dehidroksilasyon ve dehidrasyon aşamasıyla 60 ila 500°C arasında olduğu belirtilmiştir. Yapı, öncelikle 60-180°C arasında $\text{NaCaB}_5\text{O}_6(\text{OH})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ şekline, daha sonra 2 mol su kaybederek 151-260°C arasında $\text{NaCaB}_5\text{O}_6(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ya dönüşmektedir. Diğer hidroksil grubu ise 260-500°C aralığında giderilmektedir. Gözenekli yapı oluşukça, yapıdaki mikro çatlakların arttığı ve malzemenin daha kolay bir şekilde öğütülebildiği belirtilmiştir.

Tunç et al. [35], termogravimetrik verilerden uleksitin dehidrasyon kinetiğini incelemişler ve bu çalışmada kinetik verilerini değerlendirmek için, Suziki ve Coats-Redfern metodunu kullanmışlardır. TG ile DTA analizleri prosesin iki aşamada meydana geldiğini göstermiş ve reaksiyonun 1. dereceden olduğu tespit edilmiştir.

Birinci bölge için aktivasyon enerjisi 47,34–60 kJ.mol⁻¹ aralığında iken, ikinci bölge için aktivasyon enerjisi 0,225–1,796 kJ.mol⁻¹ aralığında olduğu belirtilmiştir.

Karakuşak et al. [36], bir akışkan yatakta, susuz boraks kristallerinin üretimini araştırmışlardır. Bu çalışmada susuz boraks'ın endüstriyel üretiminin boraks penta ve deka hidratın 800-1000°C'de eritilmesi ile üretildiği ve bu yöntemle üretimin, tesis korozyonu ve üretim maliyeti açısından sakıncaları olduğu belirtilmektedir. Fakat akışkan yatakta sıcaklık 550°C'ye kadar tedrici olarak ısıtıldığı için, boraks pentahidrat dehidrate olmaktadır ve 0,3 g/cm³'ten daha büyük yoğunluğa sahip ürünler üretilmiştir. Bu yöntemle ürünün erimesi ve diğer işletme sakıncalarının giderildiği belirtilmiştir.

Şener ve Özbayoğlu [23] kolemanitten uleksitin ayrılması üzerine yaptıkları bir çalışmada, kalsinasyonla uleksitin kristal suyunu tedrici olarak kaybettiği ve 300°C civarında daha gözenekli ve kırılğan bir yapı oluşurken, bu sıcaklığın üzerinde ise sıkı ve sert bir formun olduğu belirtilmektedir. Kolemanitle yapılan çalışmada ise Kolemanitin, kristal suyunu ani olarak bıraktığı ve 390°C'de çatırdamaya uğradığı tespit edilmiştir. Cevherlerin bu özelliklerinden dolayı, kalsinasyon sıcaklığının ayarlanması ile kolemanitten uleksitin ayrılması işlemi için iki yöntem önerilmiştir. Birinci yöntemde; uleksit ve kolemanit karışımı 30 dakika süre ile 450°C'de kalsine edilmiştir. Bu esnada uleksitin sertliği artarken, kolemanit çatırdamaya uğradığı ve bu kalsine ürünün elenmesi ile ayırma işlemi yapılabileceği belirtilmiştir. İkinci yöntemde ise; kolemanit ve uleksit karışımı 60 dakika süre ile 240°C'de kalsine edilmiştir. Bu esnada; uleksit kırılğan hal alırken, kolemanit orijinal kristal yapısını koruduğu, dolayısıyla uygun bir öğütme ile bu iki ürün birbirinden ayrılabilirdiği tespit edilmiştir.

Salvador [37], flaş olarak kalsine edilen kaolinitin pozzolanik özelliklerini araştırmış ve klasik kalsinasyonla elde edilen ürünlerle karşılaştırma yapmıştır. Çalışmaya göre, flaş kalsinasyonla toz haline getirilmiş kilin dehidroksilasyonu birkaç saniyede yapılabilmektedir. Flaş kalsine ürünlerin yapısal özellikleri klasik kalsinasyonla üretilen ürünlerden farklıdır. Ürünlerin pozzolanik özelliklerini değerlendirmek için iki farklı kireç reaktivite testleri ve katılaştıktan sonra metakaolin+kireç+su karışımının sıkıştırma dirençleri ve Chapelle testleri yapılmıştır. Flaş kalsinasyonla elde edilen

ürünlerin kireç reaktivitelerinin klasik kalsinasyonla elde edilen metakaolinden daha iyi olduğu bulunmuştur.

Bir boru fırında flaş kalsinasyon vasıtasıyla soda'dan sodyum karbonat üretimi üzerine yapılan bir çalışma [38] 360 K de ve vakumda gerçekleştirilmiş olup, kalsinasyon sıcaklığının artmasıyla, ağırlık kaybında da bir artış olduğu gözlenmiş ve bu prosesle %99,8 saflıkta ağır soda üretilmiştir.

Meinhold et al. [39], çeşitli şartlar altında, dört farklı flaş kalsinasyon fırını kullanarak kaolinitin ($Al_4Si_4O_{10}(OH)_8$) dehidroksilasyonu için aktivasyon enerjilerini ve reaksiyon hızlarını incelemişlerdir. Exeter flaş kalsinasyon fırınından elde edilen metakaolin'in aktivasyon enerjisi 700-900°C arasında 72-136 kJ.mol⁻¹ iken 950-1200°C arasında ise 21-46 kJ.mol⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Ayrıca dehidroksilasyon kinetiğinin ise; $D(\alpha)=[1-(1-\alpha/100)^{1/3}]^2=k.t$ modeline uyduğu belirtilmiştir. Ancak, yüksek dehidroksilasyon seviyelerindeki değişimler bu modelden sapmalara sebep olmaktadır. Bu çalışmada, fırın gazının ve tanecik boyutunun etkileri belirlenmiştir. Gaz ısıtma hızının artırılması ve tanecik boyutunun azaltılmasıyla, hız artmaktadır. Flaş kalsine edilmiş ürünlerin, klasik olarak kalsine edilmiş ürünlerden bazı fiziksel özelliklerinin (düşük yoğunluk, yüksek matlık vb.) değiştiğini ifade etmişlerdir.

Silcox et al. [40], $Ca(OH)_2$ ve $CaCO_3$ 'ün flaş kalsinasyonu için bir matematiksel model sunmuşlardır. Bu model, reaktan-ürün ara yüzeyinde ana materyalin dekompozisyonunu tanımlamaktadır. Bu ara yüzeyde, CaO tabakasının sinterleşmesi ve CaO tabakasının oluşumu boyunca CO_2 veya H_2O 'nun difüzyonu söz konusudur. Bu model kalitatifdir ancak, sıcaklığın, sürenin, tane boyutunun ve CaO tabakasındaki CO_2 basıncının tahmininde kolaylıklar sağlamaktadır.

Bridson et al. [41] flaş olarak kalsine edilen kaolinitin özelliklerini araştırmışlardır. Bu çalışmada, belirli özelliklere sahip kil ürünlerinin flaş kalsinasyonla da üretilebileceğini belirtmişler ve dehidroksilasyon derecesi kontrol edilebilir olduğu ve flaş kalsine edilen ürünlerin yoğunluğunun 2,19 g/cm³ olduğu bulmuşlardır. Dehidroksilasyon derecesi ile

ürün yoğunluğu arasında bir ilişki olduğu göstermişler ve ürünlerin aşırı derecede iç boşluklara sahip olduğu gözlemlemişlerdir.

Serbest düşmeli bir reaktörde tronanın flaş kalsinasyonunun incelendiği [42] bir çalışmada, sıcaklığın artmasıyla ağırlık kaybının arttığı gözlenmiştir. Cevher flaş olarak kalsine edildikten sonra, suda çözünme kinetikleri araştırılmış ve çözünme reaksiyonunun birinci dereceden homojen reaksiyon modeline uyduğu bulunmuştur. Bu çözünme reaksiyonuna ait aktivasyon enerjisi 40.9 kJ.mol^{-1} olarak hesaplanmıştır. Ham sodanın doymuş çözeltisinden sodyum karbonatın üretimi, kristalizasyon prosesi ile gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada %99.8 saflıkta Na_2CO_3 üretilmiştir.

2.11.2. Çözünme ve Optimizasyon

Türkiye’de bor minerali üzerine yapılan ilk çalışmalar, ilk bilinen mineral pandemit ile başlamıştır. Bu çalışmalardan pandemitin dehidratasyonu ve sudaki çözünürlüğü incelenmiştir [43, 44]. Daha sonraki çalışmalarda, bor cevherlerinin jeolojik etüdları [43-49] kolemanit, uleksit, inyoit, tunellit minerallerinin hidratasyonu, mineralojik ve kimyasal özellikleri, çözünürlükleri ve katı faz reaksiyonları incelenmiştir [50-51].

Türkiye’de bor cevherlerinden bor bileşikleri elde edilmesine yönelik kapsamlı çalışmalar ilk defa Raşit Tolun ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilmiş olup, bu çalışmalar sonunda birçok yayınlar yapılmış ve patentler alınmıştır. Bu çalışmalar genelde kolemanit, borik asit ve sodyum boratlar ile gerçekleştirilmiştir [52-60].

Kolemanitin çeşitli asit çözeltileri ile çözünürlüğünün incelendiği birçok çalışma mevcuttur. Zdanovskii ve Imamutdinova [61] kolemanitin HCl çözeltilerindeki çözünme kinetiğini incelemişlerdir. Araştırmacılar, kolemanitin HCl çözeltilerinde çözüldüğü zaman kolemanit kristalleri üzerinde zor çözünen bir borik asit tabakası oluşturduğunu ve bu tabakanın çözünme hızını yavaşlattığını ve çözünmenin difüzyon kontrollü olduğunu belirlemişler ve maksimum çözünürlüğün %5 ’lik HCl çözeltisinde oluştuğunu ifade etmişlerdir.

Imamutdinova [62], inyoit ($2\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$), uleksit ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$), kolemanit ($2\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) ve hidroborasit ($\text{MgO} \cdot \text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) cevherlerinin çözünürlüğünü dört mineral asitle (H_2SO_4 , H_3PO_4 , HNO_3 ve HCl) incelemiştir. Her bir asitte minerallerin çözünme mekanizması, kristal yüzeyinde oluşan az çözünen ürün tabakaları ile açıklanır. Bu ürünler, H_2SO_4 çözeltilerinde; kalsiyum sülfat, H_3PO_4 çözeltilerinde; kalsiyum, magnezyum ve sodyum fosfatlar, HCl ve HNO_3 'te borik asittir. Bu ürünler, boratların çözünme hızlarını belirlemektedirler. Çalışılan asitlerde, aktivasyon enerjileri ve çözünme hızlarının sıcaklık katsayıları benzerdir. Bu, çözünme prosesinin difüzyonla olduğunu belirtir. H_2SO_4 'te çözünme hızının en düşük, HNO_3 'te ise en yüksek olduğu bulunmuştur.

Imamutdinova ve Bikchurova, kolemanitin nitrik asit çözeltilerinde çözünmesinin kinetiğini incelemişlerdir [63]. Çözünmenin sülfürik aside göre daha hızlı olduğunu ancak belirli bir asit konsantrasyonunda maksimum olan hızın asit konsantrasyonu arttıkça azaldığını tesbit ettiler. Ayrıca, çözünen mineral kristali yüzeylerinde tüm proses boyunca borik asit filmi oluştuğunu ve bunun çözünme prosesini sınırladığını ileri sürdüler. Yine çözünme için hesaplanan sıcaklık katsayıları ve görünür aktivasyon enerjilerinin, prosesin difüzyon kontrollü olduğunu gösterdiğini ifade etmişlerdir.

Ceyhun et al. [64], klorla doyurulmuş suda kolemanit'in çözünme kinetiğini inceledikleri bir çalışmada, çözünme kesrinin, partikül boyutu ve katı/sıvı oranının azalmasıyla ve reaksiyon sıcaklığının ise artmasıyla arttığını ifade etmişlerdir. Karıştırma hızının ise çözünme kesri üzerine herhangi bir etkisini olmadığını tespit etmişlerdir. Ayrıca bu çalışmada çözünme reaksiyonunun kimyasal olarak kontrol edildiği ve aktivasyon enerjisinin $35,56 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ olduğu bulunmuştur.

Okur et al. [65], H_2SO_4 çözeltilerinde kolemanitin çözünürlüğü üzerine ultrasesin etkisini araştırmışlardır. Lineer olmayan regresyon analizi ile kinetik verilerin avrami modeline uyduğu ve prosesin aktivasyon enerjisinin $30 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ olduğu bulunmuş ve ultrasesin etkisini ifade eden bir ampiriksel eşitlik türetilmiştir.

Çolak vd. [66], CO₂ ile doyurulmuş suda kolemanit'in çözünürlüğü üzerine CO₂'nin kısmi basıncının ve sıcaklığın etkisi üzerine yapmış oldukları çalışmada, CO₂'nin kısmi basıncının artmasıyla çözünme hızının arttığı bulunmuştur. Sıcaklığın artmasıyla CO₂'nin çözünürlüğü azalmasına rağmen, reaksiyon hızı üzerine sıcaklığın olumlu etkisi, çözeltideki reaktif konsantrasyonun azalmasının olumsuz etkisinden daha etkindir.

Mardanenko et al. [67], sodyum hidroksit çözeltilerinde, inyoit, hidroborasit ve diğer bazı bor minerallerinin 1,8 ton/cm² basınç ve farklı sıcaklıklarda çözünme kinetiklerini incelemişlerdir. Reaksiyonda meydana gelen kalsiyum ve magnezyum hidroksitlerin çözünürlüklerinin düşük olmasından dolayı, bu durum sodyum hidroksit çözeltilerinde boratların çözünmesini sınırlamaktadır. İnyoit ve hidroborasit için aktivasyon enerjilerinin sırasıyla 11,19 ve 6,7 kcal/mol olduğu bulunmuştur. Bu değerlerin çözünme hızının difüzyon kontrollü olduğunu desteklediğini ifade etmişlerdir.

Imamuttinova, fosforik asit çözeltilerinde doğal boratların çözünme hızları üzerine yapmış olduğu çalışmada; CaO-P₂O₅-H₂O sistemine göre, kolemanit fosforik asit çözeltilerinde çözündüğünde ikincil fosfatların (CaHPO₄) oluşabileceğini belirtmiştir [68]. Bu çalışmaya göre, kolemanit ve hidroborasit için maksimum çözünme 25°C'de %10-15'lik H₃PO₄ çözeltilerinde elde edilmiştir.

Özmetin et al. [69], asetik asit çözeltilerinde kolemanitin çözünürlüğünü incelemişler ve çözünme için yarı ampirik bir kinetik model türetmişlerdir. Yapılan çalışmada çözünme işlemi üzerine en etkin parametrelerin, cevherin tanecik boyutu ve reaksiyon sıcaklığı olduğu bulunmuştur. Prosesin aktivasyon enerjisi ise 51,490 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Çözünme kinetiğinin birinci dereceden yalancı homojen reaksiyon modeline uyduğu belirlenmiştir.

Morales et al. [70] tarafından karbondioksitle doyurulmuş suda hidroborasitin çözünme kinetiği üzerine yapmış oldukları çalışmada, çözünme kinetiğinin, tane boyutunun azalmasıyla, reaksiyon sıcaklığının artmasıyla ve malzemenin kalsine edilmesiyle arttığı bulunmuştur. Reaksiyon kinetiğinin ise $X=1-\exp(-kt^n)$ modeline uyduğunu belirtmişlerdir.

Demirbaş et al. [71], kükürt dioksit veya karbondioksitle doyurulmuş suda, bor atıklarından borik asitin kazanımı adlı çalışmalarında; bor atıkları için, SO₂ ile doyurulmuş suyun, CO₂ ile doyurulmuş sudan daha etkin olduğunu bulmuşlardır. Çalışma sonucunda B₂O₃'ün %90'ı borik asit olarak kazanılmıştır. Bu proses için aktivasyon enerjisi 33,2 kJ/mol ve hız sabiti ise $3,37 \cdot 10^{-3}$ olarak hesaplanmıştır.

Kocakerim et al. [72], karbondioksitle doyurulmuş suda uleksitin çözünmesi üzerine tane boyutunun, çözelti sıcaklığının ve uleksitin kalsinasyon sıcaklığı parametrelerinin etkilerini incelemişlerdir. Maksimum çözünme, uleksitin 150°C'de kavrulmasıyla elde edilirken, çözünme reaksiyonu için aktivasyon enerjisi 51,7 kJ/mol olarak bulunmuştur.

Orijinal ve kalsine kolemanitin CO₂ le doyurulmuş sulardaki çözünürlüğü Gülensoy ve Kocakerim [73] tarafından incelenmiş ve araştırmacılar 380°C de kalsine edilmiş kolemanitin çözünme hızının en yüksek değere sahip olduğunu bulmuşlardır.

Alkan et al. [74] kolemanitin CO₂ ile doyurulmuş sularda çözünmesinin kinetiğini incelemişlerdir. Araştırmacılar çözünmenin kimyasal kontrollü olduğunu, çözünme hızının tane boyutunun küçülmesi, kalsinasyon ve reaksiyon sıcaklıklarının artmasıyla arttığını, 400°C de kalsine örnekler için aktivasyon enerjisinin 57,7 kJ.mol⁻¹ olduğunu belirlemişlerdir.

Kocakerim ve Alkan [75], kolemanitin kükürt dioksitle doyurulmuş sulardaki çözünme kinetiğini araştırmışlardır. Çözünme hızının tane boyutunun azalması ve sıcaklığın artması ile arttığını bulan araştırmacılar, çözünmenin kimyasal kontrollü olduğunu ve bu çözünme için aktivasyon enerjisinin 53,97 kJ.mol⁻¹ olduğunu tespit etmişlerdir.

Kolemanitin disodyum EDTA çözeltilerindeki liçing kinetiğinin incelediği bir çalışmada Karagölge et al. [76], tane boyutunun küçülmesi, pH nın azalması, disodyum EDTA konsantrasyonunun ve sıcaklığın artması ile çözünme hızının arttığını ve bu proses için aktivasyon enerjisinin 50,6 kJ.mol⁻¹ olduğunu tesbit bulmuşlardır.

Yartaşı *et al.* [77] kolemanitin borik asit çözeltilerindeki çözünürlüğünün kinetik ve mekanizmasını incelediler. Çözünme prosesinin kül filminden difüzyon kontrollü olduğunu ve bu proseste çeşitli kalsiyum boratlar oluştuğunu tespit ettiler.

Temur *et al.* [78] fosforik asit çözeltilerinde kolemanitin çözünme kinetiğini inceledikleri bir çalışmada, çözünme hızının %19,52 lik bir asit konsantrasyonuna kadar arttığını ve sonra azaldığını ifade ettiler. Çözünme hızının tane boyutu ve katı/sıvı oranını azalması ve sıcaklığın artması ile arttığını bulan araştırmacılar aktivasyon enerjisini $53,91 \text{ kJ.mol}^{-1}$ olarak hesapladılar.

Küçük *et al.* [79], kil içeren kestelek yöresinden temin edilen kolemanit cevherinin kükürt dioksit ile doyurulmuş sulardaki çözünürlüğünü incelemişlerdir. Bu çözünürlüğün saf kolemanitin kükürt dioksit ile doyurulmuş sulardaki çözünürlüğüne [75] benzer bir davranış gösterdiğini ve kimyasal kontrollü olduğunu ifade eden araştırmacılar aktivasyon enerjisini $39,53 \text{ kJ.mol}^{-1}$ olarak hesaplamışlardır. Yazarlar bu davranışı cevher içindeki safsızlıklara bağlamışlardır.

Davies *et al.* [80], flaş kalsinasyona tabi tuttıkları kolemanit örneklerini CO_2 ile doyurulmuş sularda çözerek borik asit oluşumunu incelemişler ve 600°C de kalsine örneklerin en hızlı çözünmeyi gösterdiğini bulmuşlardır.

Ata *et al.* [81], arsenikli kolemanitin karbon dioksitli sulardaki çözünmesinin optimizasyonunu incelemişler. 70°C reaksiyon sıcaklığı, 0,1 katı/sıvı oranı, 2,7 bar gaz basıncı ve 120 dakikalık reaksiyon süresi olarak belirledikleri optimum şartlarda kolemanitin cevherinin hemen tamamının borik aside dönüştüğünü tespit etmişler.

Yeşilyurt [82], tarafından yapılan bir doktora çalışmasında da, kolemanit önce flaş kalsinasyon işlemine tabi tutulmuş ve daha sonra CO_2 ile doyurulmuş sularda çözünme kinetiği incelenmiştir. Çözünme prosesinin ürün filminden difüzyon kontrollü ve aktivasyon enerjisinin $32,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$ olduğu belirlenmiştir.

Bor minerallerinin bazik ortamdaki çözünmelerinin kinetiği [83], saf sudaki

çözünürlükleri [84] ve çözünme hızına sıcaklığın etkisinin incelendiği [85] çeşitli çalışmalar da gerçekleştirilmiştir.

Bor minerallerinin bazik ortamda çözünme kinetiğinin incelendiği çalışmalarda belirli değerlerin üzerindeki baz derişimlerinde reaksiyon sonunda metal oksitleri veya metal hidroksitleri ihtiva eden filmlerin kristal yüzeyleri üzerinde oluştuğu ve bu filmlerin çözünürlüğü sınırladığı gözlenmiştir [67, 86, 87].

Wiseman [88], kalsiyumlu bor mineralleri ile suda çözünmeyen bir sülfid bileşiği verebilen toprak alkali metal tuzunun uygun karışımları sulu süspansiyon halinde hazırlanıp, bu karışımdan kükürt dioksit geçirilerek borik asit ve kalsiyum sülfid üretimini gerçekleştirmişler ve patent almıştır.

Uleksit cevherinden boraks üretiminin incelendiği başka bir çalışmada, orjinal ve kalsine edilmiş uleksit cevherinin ($\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$) çözeltilerindeki çözünürlükleri karşılaştırmalı bir şekilde araştırılmıştır. Cevher kalsine edildiğinde aktivitesinin arttığı ve çözeltideki B_2O_3 konsantrasyonunun daha yüksek olduğu bulunmuştur. Uleksit minerallerinin %98-99 B_2O_3 ve 150 g/L B_2O_3 konsantrasyonuna karşılık gelen çözünme için 390°C de bir ön kalsinasyonun gerekli olduğu ve aynı zamanda böyle bir çözünmeden %90-96 boraks elde etmek için bu kalsinasyonun yeterli olduğu tespit edilmiştir [89].

Zdanovskii, *et al.* [86] bir kısım boratların (kolemanit, uleksit, hidroborasit, datolit, danburit ve sentetik kalsiyum borat) 90°C 'de ve % 0-30 Na_2CO_3 içeren çözeltilerde çözünme hızını incelemişlerdir. Reaksiyon sonunda uleksit, kolemanit ve kalsiyum borat kristallerinin yüzeylerinde CaCO_3 ve hidroborasit yüzeyinde ise, CaCO_3 ve MgCO_3 'dan ibaret ürün filmi tabakalarının oluştuğunu ifade etmişlerdir.

Yapıcı *et al.* [90] borik asit elde etmek üzere uleksitin karbondioksitle doyurulmuş sulardaki çözünürlüğünün optimum şartlarını araştırmışlardır. Yapılan bu incelemede reaksiyon sıcaklığı, reaksiyon süresi ve katı-sıvı oranı parametre olarak seçilmiştir. Çalışmalarda elde edilen verilerin değerlendirilmesinden sıcaklık, reaksiyon süresi ve

karıştırma hızının çözünme hızı üzerinde pozitif, katı-sıvı oranının ise negatif bir etkiye sahip olduğu bulunmuştur.

Kum et al. tarafından yapılan kalsine kolemanitin amonyum klorür çözeltilerindeki çözünürlüğünün incelendiği bir çalışmada, kalsinasyon sıcaklığı, çözelti konsantrasyonu, reaksiyon sıcaklığı ve hidrasyonun etkisi araştırılmıştır [91]. Çözünme hızının kalsinasyon sıcaklığı, çözelti konsantrasyonu ve reaksiyon sıcaklığının artmasıyla arttığı tespit edilmiştir. Çözünme hızının 2. mertebe homojen reaksiyon modeline uyduğu ifade edilmiş ve 400⁰C'de kalsine edilen kolemanit örneğinin çözünürlüğü için aktivasyon enerjisinin 89 kJ.mol⁻¹ olduğunu belirtilmiştir.

Arsenikli kolemanitten sulu ortamda karbondioksit gazı ile borik asit ekstraksiyonuna ait optimizasyonun incelendiği bir çalışmada [92], basınç, katı-sıvı oranı ve reaksiyon süresinin etkin parametreler, CO₂ akış hızı ve karıştırma hızının ise etkin olmayan parametreler olduğu belirlenmiştir. Belirlenen optimum çalışma şartlarında orijinal mineral ile yapılan denemede % 75'lik, 500⁰C'de 4 saat kalsine edilmiş cevherle yapılan deneme ile % 100'lük bir ekstraksiyon verimine ulaşıldığı rapor edilmiştir.

Künkül et. al. [93] karbondioksit ile doyurulmuş amonyak çözeltilerinde uleksitin çözünme kinetiğinin incelemişlerdir. Deneysel çalışmalarda amonyak konsantrasyonu, tanecik boyutu, karıştırma hızı, katı/sıvı oranı, reaksiyon sıcaklığı ve gaz akış hızı parametre olarak seçilmiş ve atmosferik şartlarda uleksitin tamamen çözünebildiği tespit edilmiştir. Çalışmada amonyak konsantrasyonu ve reaksiyon sıcaklığının artması ve tane boyutu ve katı/sıvı oranının ise azalmasıyla çözünme hızının arttığı bulunmuştur. Gaz akış hızı ve karıştırma hızının ise önemli bir etkisinin olmadığı belirtilmiştir. Uleksitin çözünme hızının birinci mertebe yalancı homojen bir reaksiyon modeline uyduğu ve aktivasyon enerjisinin 55 kJ.mol⁻¹ olduğu belirtilmiştir. Ayrıca bu proses için empirik bir eşitlik geliştirilmiştir.

Küçük, [94] tarafından yapılan bir çalışmada, NH₄Cl çözeltilerinde uleksitin çözünmesinin optimum şartları Taguchi yöntemi kullanılarak incelenmiştir. Deneysel parametreler olarak, sıcaklık, katı/sıvı oranı, NH₄Cl konsantrasyonu, reaksiyon süresi

ve tane boyutu seçilmiştir. Optimum şartların 87°C , $0.05 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$, 4M , $(-300+212) \mu\text{m}$, and 18 dakika olduğu bulunmuştur. Bu şartlarda %98.37'lik bir çözünürlüğe ulaşılmıştır.

Yine Küçük et al. [95] amonyumsülfat çözeltilerinde uleksitin çözünürlüğünün optimum şartlarını Taguchi yöntemi ile belirlemişlerdir. Optimum şartlar ı ise 88°C , $0.1 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$, -90 mm and 20 dakika olarak bulmuşlardır. Bu şartlar altında tahmin edilen çözünme yüzdesi %98,60 iken deneysel olarak bulunan değerde %98,36 olarak bulunmuştur.

Kurtbaş, et al. [96], borik asit üretimi için alternatif bir yöntem önermişler ve bunun için SO_2 gazı geçirilmiş doygun borik asit çözeltileri içerisinde kolemanitin çözünme mekanizması ve kinetiğini incelemişlerdir. Dönüşüm hızının Avrami modeline uyduğunu ve prosesin aktivasyon enerjisinin 50.15 kJ/mol olduğunu ifade etmişlerdir. Ayrıca bu proses için bir model denklem önermişlerdir.

Tunç et. al [97] borik asit üretimi için kolemanit-sülfürik asit prosesine alternatif bir başka proses önermişlerdir. Çalışmada, reaktif olarak amonyum sülfat, cevher olarak kolemanit kullanılmış olup, dönüşüm hızının tane boyutu ve katı/sıvı oranının azalmasıyla ve amonyum sülfat konsantrasyonu ve sıcaklığın ise artmasıyla arttığını ifade etmişlerdir. Araştırmacılar bu proses için bir empirik model türetmiş ve aktivasyon enerjisini 40.46 kJmol^{-1} olarak bulmuşlardır.

Küçük ve Kocakerim [98] tarafından yine Taguchi metodunun kullanıldığı bir araştırma yapılmış ve SO_2 ile doyurulmuş sularda uleksit monosodium pentaborate (NaB_5O_8) üretiminin optimum şartlarını incelemişlerdir. Deneyleri iki aşamada gerçekleştirmişlerdir. Birinci aşamada buldukları optimum şartlarda %91,98'lik bir dönüşüme ulaşmışlar ve optimum şartları daha da iyileştirmek için etkisiz veya etkisinin çok az olduğu parametreler tasarımdan çıkarılarak ikinci bir tasarım ile yeni optimum şartlar tespit etmişlerdir. Bu çalışmada nihayi optimum şartlar katı/sıvı oranı için $0.25 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$, tane boyutu için $725 \mu\text{m}$ for particle, karıştırma hızı için 400 rpm , reaksiyon süresi 30 dakika ve reaksiyon sıcaklığı 92°C olarak bulunmuştur.

Yine Küçük ve Kocakerim [99], yukarıda yaptıkları optimizasyon çalışmasına ilaveten aynı ortamda uleksitin çözünürlüğüne ait kinetik incelemelerde yapmışlar ve bu reaksiyona ait aktivasyon enerjisinin $49.87 \text{ kJ.mol}^{-1}$ olduğunu bulmuşlardır. Ayrıca bu prosese ait bir model eşitlik önermişlerdir. Araştırmacılar bu prosesin atıksız ve çevre dostu bir proses olduğunu ifade etmişlerdir.

Çavuş ve Kuşlu [100], yaptıkları çalışmalarında mekanik tahrik ve mikrodalga enerji kullanarak sitrik asitte kolemanitin çözünme kinetiğini incelemişlerdir. Prosesin borik asit üretimi için alternatif bir yöntem olabileceğini ifade etmişler ve yan ürün olarak da kalsiyum sitrat üretmişlerdir. Çözünmenin difüzyon kontrollü olduğunu ifade eden araştırmacılar, aktivasyon enerjisini de mekanik tahrik ve mikrodalga prosesi için sırasıyla 28.65 and 21.08 kJ/mol olduğunu bulmuşlardır. Ayrıca her iki sistem için model denklem önermişlerdir.

Alkan ve Doğan [101], kolemanitin okzalik asit çözeltilerindeki çözünürlüğünü inceleyerek borik asit üretimine başka bir alternatif proses önermişlerdir. Çözünme prosesinin kül filminden difüzyonla kontrol edildiğini ifade etmişler ve önerdikleri modele ait aktivasyon enerjisini de $9.50 \text{ kcal mol}^{-1}$ olarak belirlemişlerdir.

Ekinci et al. [102] tarafından yapılan bir çalışmada CO_2 ve SO_2 gazları ile doyurulmuş sulu ortamda kolemanitin çözünmesinin optimum şartları incelenmiş olup, bunun için fraksiyonel faktoriyel tasarım kullanılmıştır. Optimum şartlar 41°C , 0.0685 g/mL , 0.2835 mm , 266 rpm ve 7 dakika ve bu şartlarda çözünme yüzdesi olarak da %99,9 bulunmuştur.

Bor konsantrasyon tesislerinde katı atıklar oluşmakta ve bunlar genellikle atık havuzlarında stoklanmaktadır. Bu şekilde binlerce ton cevher stoklanmıştır. Stoklardaki şekliyle bor suda azımsanmayacak kadar çözündüğünden, açık maden sahasında stoklanan bu cevherin B_2O_3 içeriği yağmur ve kar sularıyla çözünerek akarsulara, göllere, yeraltı sularına karmaktadır. Bor seviyesi artan bu sular, sulama amaçlı kullanıldığında toprağın bor içeriği artmaktadır. Bu da bu topraklarda yetiştirilen birçok bitkiyi olumsuz etkiler.

Bor atıklarından borun giderilmesi ve/veya kazanılması amaçlı çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmaların bir kısmı bor içeren sulardan borun giderilmesi ile ilgilidir [103-108]. Bu çalışmalarda genellikle iyon değiştiriciler ve adsorban maddeler kullanılarak bor giderilmeye çalışılmıştır.

Boncukçuoğlu et al. [109], portland çimento üretiminde geçiktirici olarak borojipsin kullanımı üzerine yaptıkları bir çalışmada, kolemanitin sülfürik asitle reaksiyonu sonucu yan ürün olarak üretilmekte olan büyük miktardaki atık borojipsin çimentoda kullanılmasını incelemişlerdir. Yapılan çalışmada, %3-5 oranında borojips klinkere ilave edilmiş ve borojipsle üretilen çimentonun mekaniksel özellikleri ile doğal jipsle üretilen çimentonun mekaniksel özellikleri karşılaştırılmıştır. Sonuç olarak borojipsle üretilen çimentonun, basıç dayanımının daha yüksek, piriz süresinin ise daha uzun olduğu tespit edilmiştir. Bor endüstrisi katı atıklarının değerlendirilmesi konusunda yine boncukçuoğlu ve arkadaşları tarafından yapılan birçok çalışma mevcuttur [110-113].

Tinkal konsantrasyon atıkları ile ilgili yapılmış çalışmaların da mevcut olup bu çalışmaların çoğu bu atıkların seramik sanayinde kullanımı ve stabilizasyonu ile ilgilidir [114-117]. Özdemir et al. [118] tarafından yapılan %19,44 B_2O_3 içeren tinkal konsantrasyon atıklarındaki borun giderimi ve kazanımı ile ilgili bir çalışmada su ve sülfürik asitle atığın B_2O_3 içeriği liç edilmiş ve sonuçta borun su ile %90'ı ve sülfürik asitle %100'ü kazanılmıştır. Başka bir araştırmada tinkalden boraks üretimi esnasında oluşan yaklaşık %5 B_2O_3 içerikli trommel elek atıklarının B_2O_3 içeriği de giderilmeğe ve kazanılmaya çalışılmış ve atığın B_2O_3 içeriğinin %90'ı kazanılmıştır [119]. Aynı atıkla yapılan bir başka çalışmada ise, su, CO_2 ve SO_2 ile doyurulmuş sular kullanılmış ve çözünme kinetiği incelenmiştir [120].

Baca gazlarındaki SO_2 'nin giderilmesi ile ilgili çok fazla çalışma olup, yüzlerce proses geliştirilmiştir. Elektrokimyasal prosesler kükürt dioksit kirliliğinin giderilmesi konusunda önemli katkılar yapmaktadır. Bu konuda çeşitli araştırmacılar tarafından yayınlar yapılmıştır [121]. Elektrokimyasal gaz temizleme prosesini gerçekleştirmenin çeşitli alternatifleri bulunmuştur. Prensipte olarak sulu bir elektrolit çözeltisi tarafından atık gazdaki SO_2 absorbe edilmekte ve elektrokimyasal olarak SO_4^{2-} 'e yükseltgenmekte

veya S'e indirgenmektedir [122,123]. Yakıt gazlarından SO₂ nin sülfürik asitli ortamda elektrokimyasal absorpsiyonla giderilmesi üzerine yapılan araştırmada %93 uzaklaştırma verimine %47 akım verimi ve 2.22 10⁻² kW/hm³ enerji tüketimi ile ulaşılmıştır [124]. Ayrıca desülfirasyon proseslerinde uygulanan bir diğer proses tipi baca gazlarını kuru veya sulu ortamda bazik maddelerle temasa getirmektir. Bu konuda yapılmış çeşitli prosesler mevcuttur. Bu proseslerde sulu sistemlerde kireç taşı, kireç, sodyum karbonat, magnezyum oksit, kuru sistemlerde ise kireç taşı, kireç, trona gibi maddeler kullanılmıştır [125-127]. Baca gazlarındaki SO₂ nin giderilmesi için yapılan başka bir çalışmada 500 ila 900°C de akışkan yatak bir reaktörde fosfat kayası kullanılmıştır. 900°C 30 dakikalık bir sürede fosfat kayasında %76 lık bir sülfatlaşma görülmüştür [128].

Türkiye şu an borik asit, kolemanitin sülfürik asitle reaksiyonu ile elde edilmekte ve bu proseste yan ürün olarak jips (CaSO₄.2H₂O) oluşmaktadır. Reaksiyon esnasında önemli derecede bor kaybı olmakta ve oluşan jips ise bu konuda araştırmalar olmakla birlikte henüz uygulamaya dönük bir durum söz konusu olmadığından değerlendirilememektedir. Diğer taraftan proseste elde edilen kristal borik asitte kullanılan sülfürik asit nedeniyle sülfat ve cevherde bulunan kalsiyum ve magnezyum karbonatlar dolayısıyla da kalsiyum ve magnezyum kirliliği bulunmakta, bu kirlenme üretilen borik asidin piyasa değerini düşürmekte ve bunu telafi etmek ve bu kirlilikleri gidermek için kristal borik asit su ile yıkanmaktadır. Bu da hem borik asit kayıplarına ve hem de prosese daha fazla su girmesine neden olmakta ve maliyeti olumsuz etkilemektedir. Bununla birlikte, prosese gereğinden fazla su girmesi dolayısıyla bir kısım borik asit içeren su atık barajına gönderilmekte hem borik asit kaybı olmakta ve hem de çevre kirlenmesi açısından olumsuz bir durumla karşı karşıya kalınmaktadır. Bu bakımdan hem daha ucuz, daha saf borik asit elde edilmesi ve hem de çevrenin korunması için çevre dostu yeni prosesler ve teknolojiler geliştirilmesi rekabetin iyice kızıştığı günümüz dünyasında daha da önem arz etmektedir. Bu çalışmanın amacı borik asit üretiminde alternatif, ekonomik ve daha çevreci bir proses geliştirmektir.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Materyallerin Temini ve Hazırlanması

Çalışmalarda kullanılan kolemanit cevheri Bursa (Türkiye) Kestelek yöresinden temin edilmiş olup, cevher ocaktan çıkarıldığı şekliyle safsızlıklardan temizlenmeden kullanılmıştır. Cevher ilk olarak laboratuvar boyutunda bir kırıcı ile kırılmış ve daha sonra bir öğütücü ile öğütülmüştür. Öğütülen cevher ASTM standart eleklerle $-500\mu\text{m}+355\mu\text{m}$, $-355\mu\text{m}+212\mu\text{m}$, $-212\mu\text{m}+150\mu\text{m}$ ve $-150\mu\text{m}$ 'lik fraksiyonlara ayrılmıştır. Her bir fraksiyon, tasarımda belirtilen flaş kalsinasyon sıcaklıklarında kalsinasyona tabi tutulmuştur. Çalışmada kullanılan flaş kalsinasyona tabi tutulmamış Kolemanit mineralinin bazı özellikleri ve her bir fraksiyona ait kolemanit cevherinin deneysel olarak belirlenen kimyasal analizi Tablo 3.1'de verilmiştir.

Tablo 3.1 Kolemanitin kimyasal yapısı ve kimyasal analizi

Özellikleri				
Formülü	$2\text{CaO}.3\text{B}_2\text{O}_3.5\text{H}_2\text{O}$			
Formül Ağırlığı	411.16			
Özgül Ağırlığı	2.42			
Suda Çözünürlüğü (g/100 ml)	0.1			
Kristal Yapısı	Monoklinik			
Tane boyutları	$\%\text{B}_2\text{O}_3$	$\%\text{CaO}$	$\%\text{H}_2\text{O}$ (yapıya bağlı olan)	SiO_2 + Diğer safsızlıklar
$-500\mu\text{m}+355\mu\text{m}$	40,56	21,82	17,47	20,15
$-355\mu\text{m}+212\mu\text{m}$	42,31	22,76	18,22	16,71
$-212\mu\text{m}+150\mu\text{m}$	43,83	23,58	18,87	13,72
$-150\mu\text{m}$	42,44	22,83	18,28	16,45

Tasarımda belirtilen her bir deneyde kullanılan flaş kalsinasyona tabi tutulmuş, farklı tane boyutundaki ve kalsinasyon sıcaklığındaki kolemanit mineralinin kimyasal analizi ise tablo 3.2’de verilmiştir.

Tablo 3.2. Flaş kalsinasyona tabi tutulmuş, farklı tane boyutundaki ve kalsinasyon sıcaklığındaki kolemanit mineralinin kimyasal analizi

Parametreler								
Deney No	A	B	C	D	E	A: Flaş kalsinasyon sıcaklığı (°C)	C: Tane Boyutu (µm)	%B ₂ O ₃
1	1	1	1	1	1	500	-500+355	44,53
2	1	2	2	2	2	500	-355+212	46,28
3	1	3	3	3	3	500	-212+150	47,19
4	1	4	4	4	4	500	-150	44,10
5	2	1	2	3	4	600	-355+212	51,18
6	2	2	1	4	3	600	-500+355	44,95
7	2	3	4	1	2	600	-150	50,41
8	2	4	3	2	1	600	-212+150	52,33
9	3	1	3	4	2	700	-212+150	51,12
10	3	2	4	3	1	700	-150	49,54
11	3	3	1	2	4	700	-500+355	44,58
12	3	4	2	1	3	700	-355+212	47,78
13	4	1	4	2	3	800	-150	50,37
14	4	2	3	1	4	800	-212+150	51,46
15	4	3	2	4	1	800	-355+212	50,60
16	4	4	1	3	2	800	-500+355	47,28

3.2. Çalışmalarda Kullanılan Parametreler ve Seviyeleri

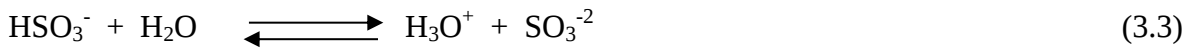
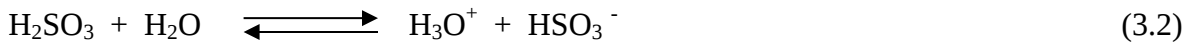
Bu çalışma için belirlenen parametre sayısı 5 ve her bir parametre için de 4 farklı seviyenin incelenmesi düşünülerek $L_{16} (4^5)$ Taguchi faktöriyel fraksiyonel deney tasarımı planı yapılmış olup, parametreler ve seviyeleri tablo 3.3 de verilmiştir. Aynı reaktif ile daha önce yapılmış çalışmalarda [75, 79, 129] göz önünde bulundurulduğunda karıştırma hızının etkisi çok az olduğu gözlemlendiğinden bu çalışmada karıştırma hızı 500 devir/dakika olarak sabit seçilmiştir. Ayrıca SO_2 ile doyurulmuş çözelti ile çalışıldığından gaz akış hızı da sabit tutulmuştur.

Tablo 3.3. Optimizasyon denemelerinde kullanılan parametre ve seviyeleri

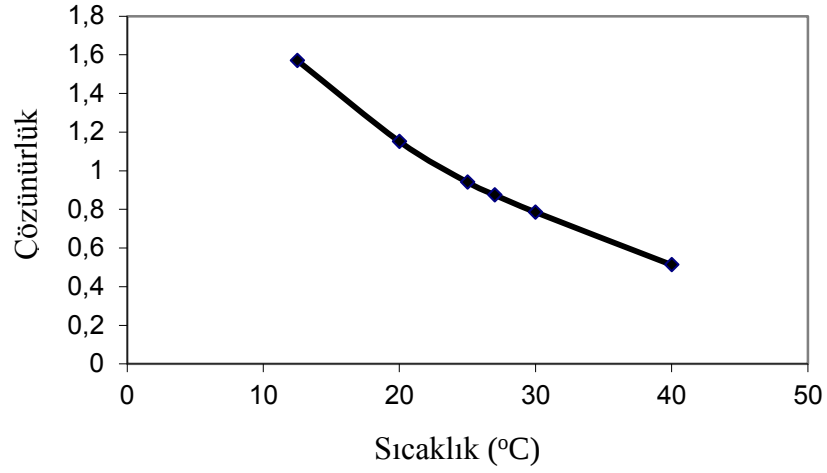
Kodlamalar	Parametreler	Seviyeler			
		1	2	3	4
A	Kalsinasyon sıcaklığı (°C)	500	600	700	800
B	Reaksiyon Sıcaklığı (°C)	50	60	70	80
C	Tane Boyutu(μm)	-500+355	-355+212	-212+150	-150
D	Katı-Sıvı Oranı(g/mL)	0,15	0,2	0,25	0,30
E	Zaman(dak)	15	30	45	60

3.3. Çalışmalarda Kullanılan Gazın Özellikleri

Çalışmalarda kükürt dioksit gazı kullanılmış olup, özellikleri aşağıdaki gibidir. Kükürt dioksit gazı renksiz, keskin kokulu ve havadan ağır bir gazdır. Suda çözüldüğü zaman, aşağıdaki denge reaksiyonları meydana gelir.



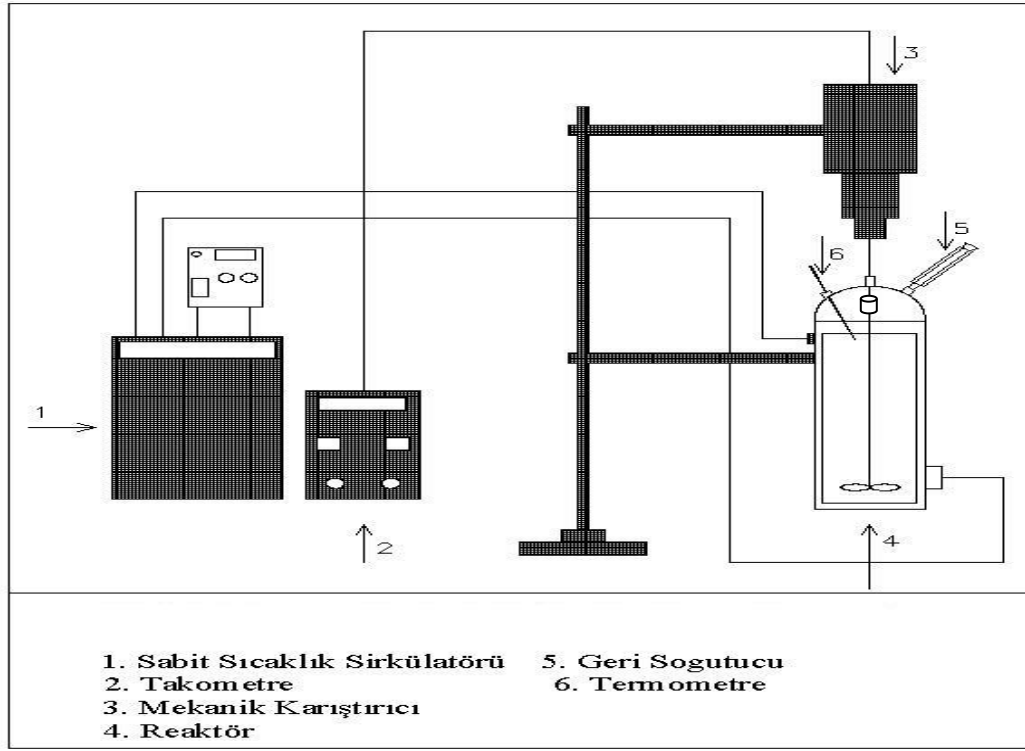
Kükürt dioksitin suda çözünmesiyle oluşan sülfüroz asidin 18°C 'deki iyonlaşma sabitleri, $K_{a1} = 1.54 \times 10^{-2}$ ve $K_{a2} = 1.02 \times 10^{-7}$ 'dir [130]. Sudaki çözünürlüğü birçok gaza göre yüksek olup farklı sıcaklıklarda SO₂'nin çözünürlüğü Şekil 3.1'de verilmektedir.



Şekil 3.1. SO₂'nin sudaki çözünürlüğünün sıcaklıkla değişimi

3.4. Çözündürme İşlemlerinin Yapıldığı Düzenek

Çözündürme işlemleri 500 mL'lik çift cidarlı bir cam reaktörde ve atmosfere açık bir şekilde yapılmıştır. Karıştırma işleminde ColeParmer marka takometreli bir mekanik karıştırıcı ve tepkime sıcaklığının sabit tutulmasında ise Julabo F25 marka bir sabit sıcaklık sirkülatörü kullanılmıştır. Reaktör içerisinden buharlaşma ile olabilecek çözücü kayıplarını önlemek için ise bir geri soğutucu kullanılmıştır. Çözme işlemlerinde reaksiyon kabına her seferinde 100 mL saf su konulmuş, reaksiyon kabı ve muhtevası reaksiyon sıcaklığına getirildikten sonra SO₂ gazı ile doyurulmuş ve kap muhtevası her deneyde 500 devir/dk hızla karıştırılmıştır. Tasarımda belirtilen diğer parametreler ve seviyeleri kullanılarak deneyler yapılmış, belirlenen sürelerin sonunda karıştırma işlemi durdurulmuş ve reaksiyon kabı süzülerek süzüntüde B₂O₃ tayini yapılmıştır. Denemelerin gerçekleştirildiği deney düzeneği Şekil 3.2'de verilmektedir.



Şekil 3.2. Çözme işleminde kullanılan deney düzeneği

3.5. Flaş Kalsinasyon İşlemlerinin Yapıldığı Düzenek

Flaş kalsinasyon deneyleri, 6,7 cm. çapında 120 cm. boyunda (ısıtma bölgesi üstten 60 cm, alttan 60 cm.) serbest düşmeli dikey bir kalsinasyon fırınında gerçekleştirilmiştir. Fırında kullanılan boru paslanmaz krom - nikel malzeme olup yüksek sıcaklıklara kadar dayanım göstermektedir. Fırının her bir ısıtma bölgesinde birer adet ısı çift olup, fırının sıcaklığı otomatik olarak kontrol edilebilmektedir. Fırındaki ısı kayıplarını önlemek için fırın, zirkonyum battaniye ile izole edilmiştir. Sabit debide madde beslemek için helezonik bir madde besleme ünitesi yaptırılmıştır. Yukarıdan beslenen maddenin aşağıdan alınabilmesi için, fırındaki borunun alt ucuna geçmeli bir madde toplama kabı yaptırılmıştır. Bu çalışmada orijinal kolemanit cevheri 5g/dakika debi ile fırının üst kısmından beslenmiştir. Flaş kalsinasyon deneylerinde kullanılan deney sistemi ise şekil 3.3'te verilmiştir.



Şekil 3.3. Flaş Kalsinasyon Fırını

3.6. Flaş Kalsinasyon Deneylerinin Yapılışı

Flaş kalsinasyon deneyleri şekil 3’de gösterilen fırında gerçekleştirilmiştir. Deneylere başlamadan önce fırın istenilen sıcaklığa ayarlanmıştır. İstenilen sıcaklığa ulaşıldıktan sonra, fırının alt kısmına madde toplama kabı monte edilmiştir. Fırının üst kısmından madde 5g/dak debi ile beslendikçe serbest düşme hareketi ile aşağı inen kalsinasyona uğrayan cevher, madde toplama kabında toplandıktan sonra boşaltılmıştır.

3.7. Deney Tasarımı ve Çalışmalarda Kullanılan Taguchi Yöntemi

Deney tasarımı 1920’lerde, İngiliz istatistikçi Sir Ronald Fisher tarafından, tarım alanında araştırmalar yaparken bulunmuş ve geliştirilmiştir. Ayrıca, Fisher deney verilerinin analizi için bugün klasik sayılan “varyans analizi” (ANOVA) yöntemini de geliştirmiştir. Yöntem, kısa bir süre içerisinde, Amerika’da tarım sektöründe üretimin geliştirilmesi için yoğun olarak uygulanmıştır. Deney tasarımı daha sonra kimya ve ilaç sektöründe de uygulanmış olmasına rağmen, imalat sektöründeki uygulamaları 1970’lere kadar son derece kısıtlı kalmıştır. Amerika’da imalat sektörü, 1980’lerin başında, deney tasarımı Japon kalitesini

araştırırken yeniden keşfetmiştir. Deney tasarımı o tarihlerde Japonya’da profesör Genichi Taguchi’nin önderliğinde yoğun ve etkili olarak uygulanmaktaydı. Taguchi deney tasarımının üretimde uygulanmasında yenilikler yapmış ve başarılı uygulamalarla yöntemin imalat sektöründe kabul görmesini sağlamıştır [27].

Deneyisel tasarım yöntemlerinin amacı, incelenen sistemdeki değişimlerin nedenini araştırmak ve değişimleri ortadan kaldırmaya veya değişimlere karşı sistemi güçlendirmeye yönelik çalışmalar yapmaktır. Değişkenliğin kontrol altında tutulmasıyla, kalitenin yükseltilmesi ve maliyetin düşürülmesi sağlanabilir. Düşük maliyetle yüksek kaliteye ulaşma yolunda, yönlendirilmiş deney tekniklerinin yaygın olarak kullanılabilirliğinin ortaya çıkması, birçok araştırmacıyı bu alana yöneltmiştir [131].

Performans değerini etkileyen faktörlerin tüm kombinasyonlarının incelendiği tam faktöriyel tasarım stratejisinde tüm faktörler aynı anda değiştirilmektedir. Her defasında bir faktör değiştirilerek deney yapma stratejisine göre her yönü ile daha avantajlı olan tam faktöriyel tasarımın tek ve en önemli dezavantajı faktör veya seviye arttıkça yapılması gereken deney sayısının aşırı derecede artmasıdır [132].

Deneylerin yapılabilirliğini sağlamak için kesirli faktöriyel tasarım alternatif olarak kullanılabilir. Kesirli faktöriyel tasarımdaki amaç, ikili veya daha yüksek dereceli etkileşimleri ihmal ederek, deneyleri daha ucuza mal etmektir.

Klasik istatistiksel tasarımların amacı, performans değerini hedeflenen değere getirmek olup, hedef civarındaki değişkenlikle ilgilenilmez. Oysa kitle üretiminde karşılaşılan en önemli problem performans değerindeki değişkenliktir.

Klasik istatistiksel tasarımda kontrol edilemeyen faktörler deneylerde incelenmediği için deneyler üzerinde bazı sınırlamalar getirmektedir. Deneyisel malzemedeki heterojenliğin etkisini ortadan kaldırmak için rasgeleleştirme kullanılmaktadır. Böyle bir hareket tarzı ile kontrol edilemeyen faktörlerdeki beklenmeyen değişkenlerin (ortam sıcaklığı, nemi,

basıncı, vb.) olumsuz etkileri azaltılabilir. Ancak, bütün kontrol edilmeyen faktörlerin performans değeri üzerindeki etkileri sabit olmadığı için kısmi başarı elde edilse de, tam sağlıklı sonuç elde edilememektedir. Klasik deney tasarım yöntemlerinin eleştirilen diğer bir yönü de istatistiksel kurallara son derece bağlı olmasıdır. Sözelimi, deneyler sonunda bir faktörün modele alınıp alınmayacağı f testi ile belirlenir. Ayrıca deneylerde çok sayıda bileşik etkinin incelenmesi ve böylece performans değerinin elde edilmesinde faktörlerin toplanabilirliğinin bozulması nedeniyle laboratuvar ortamında belirlenen değerler, gerçek üretim şartlarında elde edilemeyebilir [132].

Maliyetleri en düşük seviyede tutmak için en az deney yapma prensibine dayanan yöntemlerden birisi de Japon Bilim adamı Genichi Taguchi'nin geliştirmiş olduğu "Taguchi Yöntemi" dir [133]. Bu yöntemin diğer istatistiksel deney tasarım yöntemlerinden farkı; bir deneyi etkileyen parametreleri, kontrol edilebilen ve kontrol edilemeyen olmak üzere iki grupta incelemesi ve çok sayıda parametreyi ikiden fazla seviyede incelemeye imkan sağlamasıdır. Ayrıca performans değerinin ortalamasını hedeflenen düzeye getirirken, hedef civarındaki değişkenliği minimum yapmasıdır. Bir başka farkı da laboratuvar ortamında elde edilen sonuçların gerçek üretim ortamında da elde edilebilmesidir. Genellikle ürün veya prosesin her birinin performans karakteristiği nominal değer veya hedef değere sahip olmalıdır. Amaç, bu hedef değer etrafındaki değişebilirliği azaltmaktır. Deneysel çalışma sonunda belirlenecek optimum çalışma şartları, farklı çalışma ortamları veya farklı zamanlarda her zaman aynı veya birbirine çok yakın performans değerini verebilmelidir. Bunun için kullanılacak optimizasyon kriteri, performans değeri etrafındaki değişkenliğin minimum düzeyde tutulmasını kontrol edebilmelidir. Taguchi'ye göre böyle bir optimizasyon kriteri performans istatistiğidir.

Optimum şart her bir faktörün ana etkileri çalışılarak belirlenir ve bu ana etkiler faktörlerin etkilerinin genel eğilimlerini gösterir. İstenen sonucu yüksek değerin mi, yoksa düşük değerin mi ortaya çıkardığı bilindiğinde en iyi sonuçları ürettiği beklenen faktörlerin seviyeleri tahmin edilebilir. Varyans analizi (ANOVA), her bir faktörün yüzde etkisini belirlemek için deney sonuçlarına çoğunlukla uygulanan yaygın bir istatistiksel işlemdir.

Bir analiz için verilen ANOVA tablosu hangi faktörlerin kontrol edilmesi gerektiğinin belirlenmesine yardımcı olur [134].

Optimum şartlar belirlendiğinde genellikle bir doğrulama deneyi yapmak iyi bir uygulamadır. Bununla birlikte optimum olmayan şartlarda yürütülen deney sonuçlarından optimum şartlardaki performansı tahmin etmek mümkündür. Taguchi, tüm analizi gerçekleştirmek için iki farklı yol teklif etmiştir. Birincisi bir tek çalışmanın sonucunu veya tekrarlanan çalışmaların ortalamalarını ana etki ve yukarıda ifade edilen ANOVA analizleri ile değerlendiren standart yaklaşımdır. Çok parametrelili çalışmalar için kuvvetle önerilen ikinci yaklaşım ise analizdeki aynı adımlar için S/N (signal to noise ratio) oranını kullanır. S/N analizi, sonuçlardaki değişimlerden proses şartları için en sağlıklı grubu belirler [135].

Taguchi, kaliteyi sağlamak için yapılan faaliyetleri iki bölüme ayırmaktadır.

1. Off-Line Kalite Kontrol: Off-Line kalite kontrol pazar araştırması ile ürün ve üretim prosesinin geliştirilmesi sırasında gerçekleştirilen kalite faaliyetlerini içermektedir. Bu faaliyetler ürüne doğrudan müdahaleler yerine, üretimin başlamasından önce gerçekleştirilen tasarım çalışmalarıdır.

2. On-Line Kalite Kontrol: On-Line kalite kontrol ürünün imalatı sırasında ve imalat sonrası kalite faaliyetlerini kapsar. İstatistiksel proses kontrolü ve çeşitli muayeneler, on-line kalite faaliyetlerindendir.

Deney tasarımı, Taguchi'nin kalite sisteminde, off-line kalite kontrol içinde yer almaktadır. Taguchi, off-line kalite kontrolü, Ürün tasarımı ve proses tasarımı açısından ikiye ayırıyor. Kalite sağlama aşaması olarak, hem ürün tasarımı için hem de proses tasarımı için, üç kalite aşaması aşağıdaki şekilde tanımlanabilir.

- 1.Sistem tasarımı,
- 2.Parametre tasarımı,
- 3.Tolerans tasarımı.

Taguchi'ye göre, ürünün kalitesini iyileştirmede en belirleyici çalışmaların yapılabileceği aşama, hem ürün hem de proses tasarımı için, parametre tasarımı aşamasıdır. Ürün parametre tasarımı, ürün parametrelerinin, malzeme (çelik, lastik, plastik, kağıt vb.) formülasyon değerleri, çeşitli boyutlar, yüzey özellikleri gibi, optimal değerlerin belirlenmesi anlamına gelmektedir. Parametre tasarımında amaç, üründe ortaya çıkabilecek farklılığı (varyasyonu) asgariye indirerek, ürünün hem imalat hem hayat boyu maliyetini azaltmaktır.

Proses parametre tasarımı, kontrol edilebilen imalat proses parametreleri için optimal düzey ve ayarların belirlenmesi anlamında kullanılmaktadır. Her iki parametre tasarımında da amaç, üründe ve proseste, varyasyon yaratan ve kontrol edilemeyen faktörlere karşı, kontrol edilebilen faktörlerin (parametrelerin) değerlerini optimal seçerek, ürün ve prosesteki varyasyonu minimuma indirmektir [27].

Elde edilen herhangi bir ürünün kalitesi ölçümün niteliğine bakılmaksızın tek bir kriterle ya da birden çok kriterin bir kombinasyonu ile ölçüldüğünden, yapılan ölçüm aşağıdaki üç karakteristiğin birine ait olacaktır [136].

1. En büyük en iyi
2. En küçük en iyi
3. Hedef değer en iyi

Birden çok performans karakteristiğini kullanarak bir prosesin optimizasyonu için Taguchi Metodunun uygulanmasında deney tasarımının planlanması, deneylerin ve analizlerin yapılması ve deneysel sonuçların doğruluğunun teyit edilmesi gibi sekiz aşama mevcuttur [137].

- ana fonksiyonların, yan etkilerin ve başarısız yöntemlerin teşhis edilmesi
- kalite kayıplarını değerlendirmek için test şartları ve gürültü faktörlerinin teşhisi
- optimize için hedef fonksiyonun ve incelemek için kalite karakteristiğinin teşhisi

- kontrol faktörleri ve onların değişimli seviyelerinin teşhis edilmesi
- matriks deneylerin tasarımı ve veri analiz prosedürünün tanımlanması
- matriks deneylerle bağlantı kurulması
- veri analizi, kontrol faktörleri için optimum seviyelerin belirlenmesi ve bu şartlar altında performansın gözlenmesi
- doğrulama deneylerinin yapılması ve sonraki etkinin planlanması.

Parametrelerin optimum seviyelerinin tespit edilmesinde yukarıda bahsedilen üç karakteristiğe ait performans istatistiği formülleri aşağıdaki gibidir.

En büyük en iyi için:

Bu durumda y'nin hedef değeri sonsuzdur ve sinyal/gürültü oranı aşağıdaki gibi tanımlanır:

$$SN_L = -10 \log \left[\frac{1}{n} \sum_{n=1}^n \frac{1}{y^2} \right] \quad (3.4)$$

En küçük en iyi için:

Bu tür problemlerde, kalite değişkeni y'nin hedef değeri sıfırdır. Bu durumda sinyal/gürültü oranı şöyle tanımlanır:

$$SN_S = -10 \log \left[\frac{1}{n} \sum_{n=1}^n y^2 \right] \quad (3.5)$$

Hedef değer en iyi:

Bu tür problemlerde, Y için belli bir hedef değer (örneğin tane boyutu gibi) verilmiştir. Bu durumda,

$$SN_N = -10 \log \left(\overline{y^2} / S \right) \quad (3.6)$$

Her üç problemde de, amaç SN oranını maksimize etmektir. Taguchi'ye göre, SN oranlarının maksimize edilmesi, bir yandan sinyali artırırken diğer yandan da varyansı azaltmaktadır [27].

Yukarıdaki denklemlerde, n tekrar edilen deney sayısı, y performans değeri (bu çalışmada B₂O₃'ün dönüşüm kesri) dir. Bir proste amaç, maksimum değere ulaşmak ise SN_L değerini maksimum yapan parametre seviyeleri optimumdur. Eğer amaç minimuma ulaşmaksa bu durumda SN_S yi maksimum yapan parametre seviyeleri optimumdur.

Taguchi yönteminde optimum çalışma şartlarına karşılık gelen deney yapılan deney planında mevcut değilse performans değeri [138].

$$Y_i = \mu + X_i + e_i \quad (3.7)$$

eşitliği yardımı ile tahmin edilebilir. Burada; Y_i : i. Deneyin tahmin edilen performans değeri, X_i : i. Deneyde kullanılan parametre seviyelerinin toplam etkinlik boyutu, e_i : deneysel hatadır.

Deney sonuçları yüzde olarak verilmişse, eşitlik (3.7) kullanılmadan önce elde edilen yüzde değerlerin omega dönüşümü yapılır. Daha sonra elde edilen değerlerden optimum şartlar için tahmin edilen omega (Ω) değeri bulunur ve nihayetinde aynı eşitlik kullanılarak ters dönüşüm yapılır [133].

$$\Omega(db) = -10 \log \left(\frac{1}{p} - 1 \right) \quad (3.8)$$

Burada $\Omega(db)$, desibel değeri, p deneysel olarak elde edilen yüzde değerdir. Eşitlik (3.7) ilave modelin uygun olup olmadığının belirlenmek için deneysel veriler kullanılarak hesaplanmış bir tahmin olduğundan dolayı, tahmini hata için güven aralığı değerlendirilmek zorundadır [137]. Tahmini hata gözlenen p ile tahmin edilen p arasındaki farktır. Tahmini hata için güven aralığı (S_e) aşağıdaki eşitlikler yardımı ile bulunur.

$$S_e = \pm 2 \sqrt{\left(\frac{1}{n_0} \right) \sigma_e^2 + \left(\frac{1}{n_r} \right) \sigma_e^2} \quad (3.9)$$

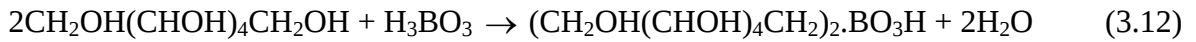
$$\sigma_e^2 = \frac{\text{Hata kareleri toplamı}}{\text{Hata için serbestlik derecesi}} \quad (3.10)$$

$$\frac{1}{n_0} = \frac{1}{n} + \left[\frac{1}{n_{A_i}} - \frac{1}{n} \right] + \left[\frac{1}{n_{B_i}} - \frac{1}{n} \right] + \left[\frac{1}{n_{C_i}} - \frac{1}{n} \right] + \dots \quad (3.11)$$

Burada; S_e iki standart sapmanın güven aralığı, n deney tasarımındaki deney sayısı, n_r doğrulama deneyinin tekrar sayısı ve n_{A_i} , n_{B_i} , n_{C_i} , ... A, B, C parametrelerinin i . seviyelerinin numarası. Eğer tahmini hata, bu sınırlar dışında ise, bu modelin uygun olmadığı ihtimali farz edilir [137].

3.8. Reaksiyon Sonunda Elde Edilen Çözeltilerde B_2O_3 Analizi

Reaksiyon kabından belirli sürelerde alınan numunelerde B_2O_3 tayini potansiyometrik yöntem kullanılarak yapılmıştır. B_2O_3 çözeltide borik asit (H_3BO_3) şeklinde bulunmaktadır. Borik asit sulu çözeltilerde zayıf asidik özellik gösterdiğinden, bir baz çözeltisi ile doğrudan titrasyonu yapılamamaktadır. Borik asit çözeltisini bir organik polialkol ilave ederek kompleksleştirildikten sonra titrasyonu mümkün olmaktadır. Bu çalışmada polialkol olarak mannitol kullanılmıştır. Borik asit iki mannitol molekülü ile kompleks yapar. Reaksiyon adımları aşağıdaki gibidir [139].



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



Böylece bir eşdeğer gram sodyum hidroksit, bir mol borik aside karşılık gelir. Borik asit tayinin için, belirli bir miktar çözelti alınıp üzerine yaklaşık 100 mL saf su konulmuş ve

daha sonra çözeltinin pH'sı 7,6'ya ayarlanmıştır. Bu çözeltinin üzerine D-mannitol ilave edildikten sonra pH değeri düşmüştür. Düşen pH değeri tekrar 7,6'ya gelinceye kadar 0,0975 N NaOH çözeltisi ile titre edilmiştir. Harcanan çözelti miktarından çözeltiye geçen B_2O_3 miktarı ve buradan da yüzde çözünürlük bulunmuştur. Cevherin B_2O_3 'e göre dönüşüm yüzdesi;

$$X_{B_2O_3} = \frac{\text{Kolemanitten Çözelyite Geçen } B_2O_3 \text{ miktarı}}{\text{Orjinal Çözeltideki } B_2O_3 \text{ miktarı}} \quad (3.14)$$

formülü ile hesaplanmaktadır.

3.9. Reaksiyon Sonunda Elde Edilen Çözeltilerde Kalsiyum Tayini

Belirli miktarda alınan numune 250 mL'lik bir erlene konur. 20 mL saf su, 2 mL %20'lik KOH çözeltisi ve 20-30 mg da indikatör karışımı ilave edildikten sonra 0,1M Titripleks-III çözeltisi ile titre edilir. Titrasyonun dönüm noktası, çözeltinin pembe renginin menekşeye dönmesi ile anlaşılır. Eğer aşırı miktarda titrasyon çözeltisi kullanılmışsa, aynı normalitedeki kalsiyum çözeltisi ile geri titre edilerek, fazla sarfiyat miktarı ayrıca hesaplanabilir [140].

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

Bu çalışmada, kükürt dioksit ile doyurulmuş sularda flaş kalsine olmuş kolemanit cevherinin SO_2 ile doyurulmuş sularda çözünmesinin optimum şartlarının belirlenmesi ve bu çözeltiden borik asit elde edilmesi amaçlanmıştır. Bu çalışma için Taguchi faktöriyel fraksiyonel deney tasarım planı yapılmış olup, tasarım için belirlenen parametre sayısı 5 ve her bir parametre için de 4 farklı seviyenin incelenmesi düşünülerek $L_{16}(4^5)$ Taguchi faktöriyel fraksiyonel deney tasarımı planı yapılmıştır. Tasarıma ait parametre ve seviyeleri, Tablo 3.3’de, ortogonal deney tasarım planı Tablo 4.1’de verilmiştir.

Tablo 4.1. $L_{16}(4^5)$ ortogonal deney planı

Deney No	A	B	C	D	E
1	1	1	1	1	1
2	1	2	2	2	2
3	1	3	3	3	3
4	1	4	4	4	4
5	2	1	2	3	4
6	2	2	1	4	3
7	2	3	4	1	2
8	2	4	3	2	1
9	3	1	3	4	2
10	3	2	4	3	1
11	3	3	1	2	4
12	3	4	2	1	3
13	4	1	4	2	3
14	4	2	3	1	4
15	4	3	2	4	1
16	4	4	1	3	2

4.1. Deney Tasarımı Sonuçları

Deneyler sonucunda elde edilen veriler Tablo 4.2’de ve çözeltiye geçen B_2O_3 miktarına göre 4.1 eşitliği ile hesaplanan, parametrelerin marjinal ortalama değerleri (Y_m), Tablo

4.3’de verilmiştir. Y_m verilerinden faydalanılarak marjinal ortalamalar ile ilgili parametreye ait seviyeler arasında çizilen grafikler Şekil 4.1-4.5’te gösterilmiştir.

$$Y_m = \sum_{j=1}^n \frac{x_{ij}}{n} \quad (4.1)$$

x_{ij} : Bir parametrenin i seviyesindeki çözünme kesri

n : i seviyesindeki deney sayısı

i : Parametre seviyesi

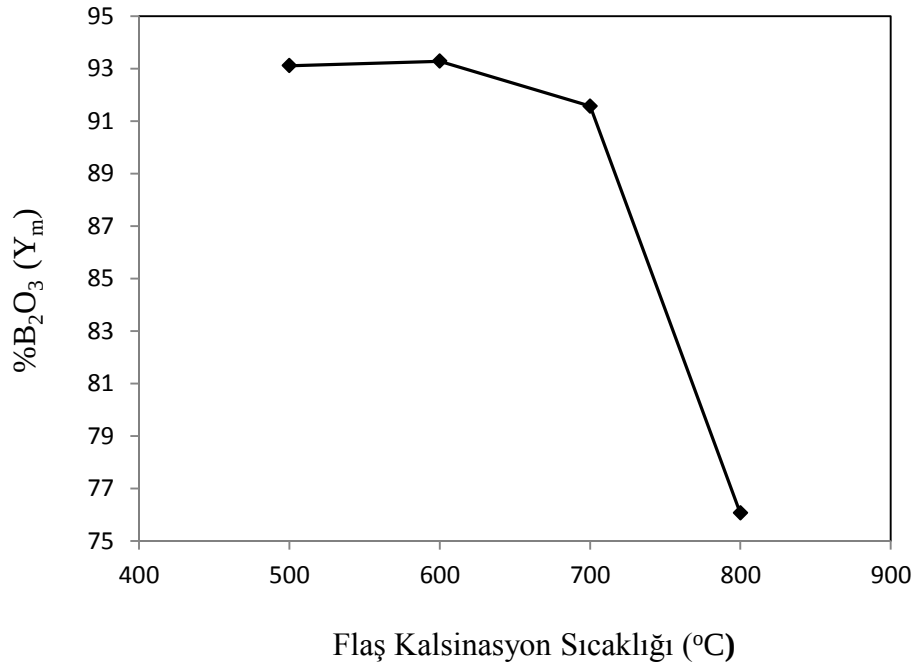
j : i seviyesindeki deney numarası

Tablo 4.2. Kolemanitin çözünmesine ait optimizasyon deney sonuçları

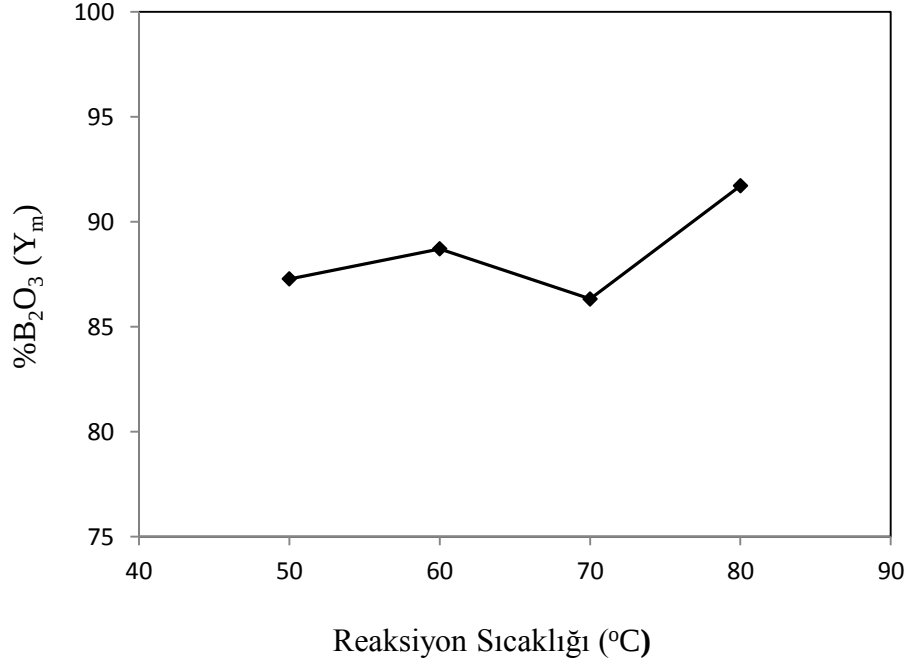
Deney No	A	B	C	D	E	%B ₂ O ₃ 1.deneme	%B ₂ O ₃ 2.deneme
1	1	1	1	1	1	87.90	88.70
2	1	2	2	2	2	89.00	90.80
3	1	3	3	3	3	93.80	95.00
4	1	4	4	4	4	99.90	99.80
5	2	1	2	3	4	95.97	92.57
6	2	2	1	4	3	81.30	80.79
7	2	3	4	1	2	99.90	99.80
8	2	4	3	2	1	99.90	96.00
9	3	1	3	4	2	85.70	88.60
10	3	2	4	3	1	84.00	84.10
11	3	3	1	2	4	97.25	93.45
12	3	4	2	1	3	99.90	99.53
13	4	1	4	2	3	80.00	78.80
14	4	2	3	1	4	99.90	99.80
15	4	3	2	4	1	57.00	54.40
16	4	4	1	3	2	69.34	69.35

Tablo 4.3. B₂O₃ çözünürlüğü için marjinal ortalama değerler (Y_m)

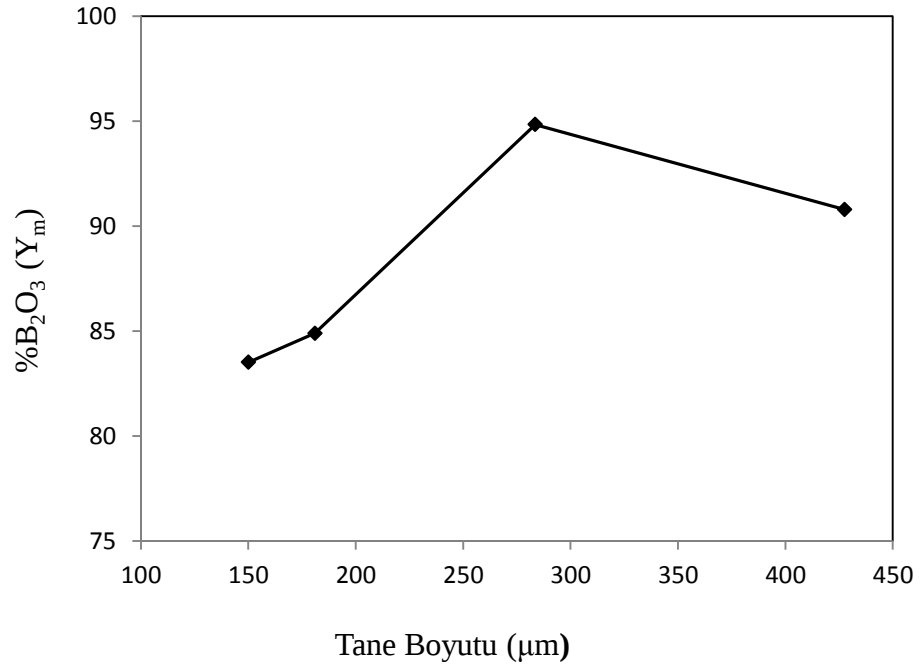
Parametreler	Seviyeler	Y _m
A: Flaş Kalsinasyon Sıcaklığı (°C)	1	93,11
	2	93,28
	3	91,57
	4	76,07
B: Reaksiyon Sıcaklığı (°C)	1	87,28
	2	88,71
	3	86,33
	4	91,72
C: Tane Boyutu (µm)	1	83,51
	2	84,90
	3	94,84
	4	90,79
D: Katı/Sıvı Oranı (g/mL)	1	96,93
	2	90,65
	3	85,52
	4	80,94
E: Reaksiyon Süresi (dakika)	1	81,50
	2	86,56
	3	88,64
	4	97,33



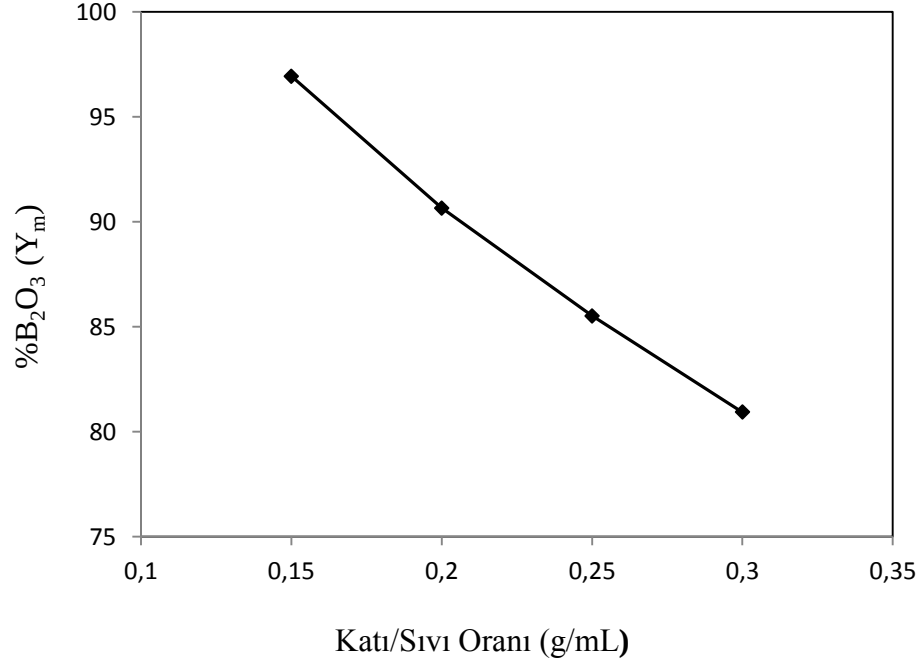
Şekil 4.1. Flaş Kalsinasyon sıcaklığının flaş kalsine Kolemanitin çözünürlüğü üzerine etkisi



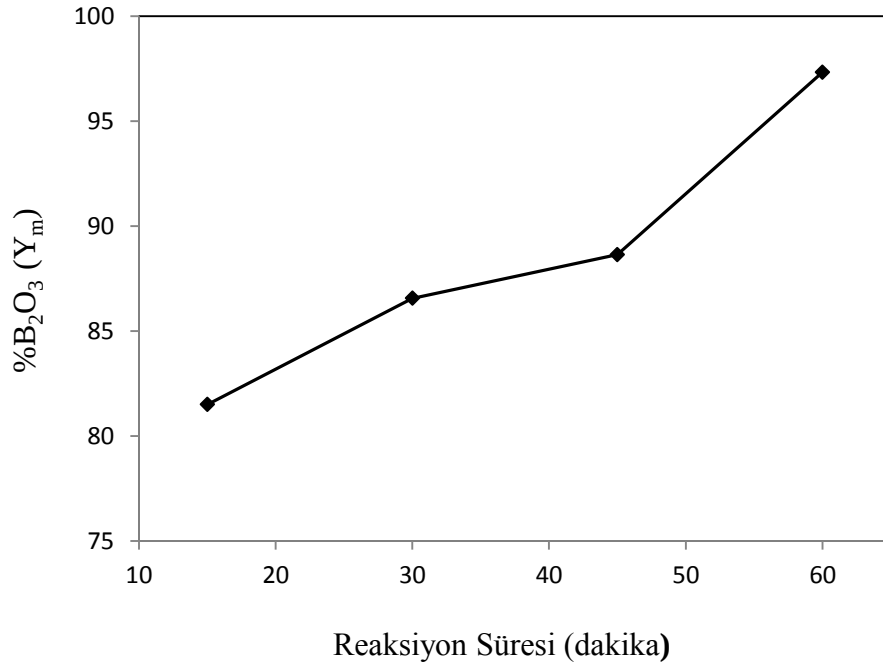
Şekil 4.2. Reaksiyon Sıcaklığının flaş kalsine Kolemanitin çözünürlüğü üzerine etkisi



Şekil 4.3. Tane boyutunun flaş kalsine Kolemanitin çözünürlüğü üzerine etkisi



Şekil 4.4. Katı/Sıvı Oranının flaş kalsine Kolemanitin çözünürlüğü üzerine etkisi



Şekil 4.5. Reaksiyon süresinin flaş kalsine Kolemanitin çözünürlüğü üzerine etkisi

4.2.Varyans Analizleri

Flaş kalsine kolemanitin SO₂ ile doyurulmuş sulardaki çözünürlüğünün optimum şartlarının belirlenmesinin analizinde Taguchi Yönteminin kullanımı ve varyans analizleri MİNİTAB R13 paket programı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Varyans analiz hesaplamalarında kullanılan formüller aşağıdaki gibidir.

$$SS_A = \frac{\sum (A_i)^2}{n} - M, \quad SS_B = \frac{\sum (B_i)^2}{n} - M, \dots, \quad SS_Y = \frac{\sum (Y_i)^2}{n} - M \quad (4.2)$$

$$M = \frac{\sum (A_i + B_i + \dots Y_i)^2}{N} \quad (4.3)$$

$$SD_A = (A \text{ parametresinin seviye sayısı} - 1) \quad (4.4)$$

A, B,...,Y : Parametreler

A_i : A parametresinin i seviyesi
 n : Her bir seviyede yapılan deneyin tekrar sayısı
 N : Toplam deney sayısı
 SD : Parametrelerin serbestlik derecesi

$$MS_A = \frac{SS_A}{SD_A}, \quad MS_B = \frac{SS_B}{SD_B}, \quad (4.5)$$

$$SD_T = N - 1 \quad (4.6)$$

$$SD_{Hata} = SD_T - \sum SD_i \quad (4.7)$$

$$SS_{Hata} = SS_T - \sum (SS_A + SS_B + \dots) \quad (4.8)$$

$$SS_T = \sum Y_i^2 - M \quad (4.9)$$

$$MS_{Hata} = \frac{SS_{Hata}}{SD_{Hata}} \quad (4.10)$$

$$F_A = \frac{MS_A}{MS_{Hata}} \quad (4.11)$$

Deneyisel olarak bulunan $F_{Deneyisel}$ değeri ile Ek-1'deki F_{Tablo} değerleri karşılaştırılarak parametrelerin etkin olup olmadıkları tespit edilmiştir. Eğer $F_{Deneyisel} > F_{Tablo}$ ise, ilgili parametre performans değeri üzerinde etkindir. Eğer $F_{Deneyisel} < F_{Tablo}$ ise parametre performans değeri üzerinde etkin değildir. Tasarım deneyleri için varyans analizleri Tablo 4.4'de verilmektedir.

Tablo 4.4. Optimizasyon deneyi için varyans analizi

Parametreler	Serbestlik	Kareler	Kareler	F	Etkinlik
	Derecesi (SD _i)	Toplamı (SS _i)	Ortalaması (MS _i)		
A Flaş Kalsinasyon Sıcaklığı (°C)	3	1663,40	554,47	279,08	Etkin
B Reaksiyon Sıcaklığı (°C)	3	132,80	44,27	22,28	Etkin
C Ortalama Tane Boyutu (µm)	3	666,27	222,09	111,78	Etkin
D Katı/Sıvı Oranı (g.mL ⁻¹)	3	1134,23	378,08	190,30	Etkin
E Reaksiyon Süresi (dakika)	3	1045,98	348,66	175,49	Etkin
Hata	16	31,79	1,99		
Toplam	31	4674,46			

$$F_{(4,16),0,95}=3,01 \quad F_{(4,16),0,99}=4,77 \quad (\text{Ek 1 den})$$

Tablo 4.4 incelendiğinde tüm parametrelerin F değerlerinin Ek 1'deki F değerlerinden büyük olduğu görülmektedir. Bu da optimizasyondaki seçilen tüm parametrelerin performans değeri üzerinde etkili olduğu anlamına gelmektedir. Her bir parametrenin yüzde olarak ne kadar etkili olduğu ise aşağıdaki denklemden belirlenebilir [94].

$$\text{Parametrenin \% etkisi (C}_r\text{)} = \frac{SS_i - (SD_i) \cdot (MS_{i \text{ Hata}})}{SS_{i \text{ toplam}}} \times 100 \quad (4.12)$$

Denklem (4.12)'ye göre parametrelerin yüzde etkileri Tablo 4.5'de verilmiştir.

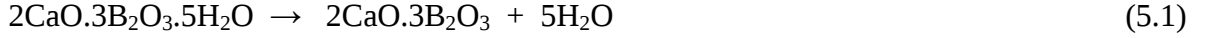
Tablo 4.5. Optimizasyon deneylerindeki her bir parametrenin yüzde etkisi

Parametreler	F	Yüzde Etkinlik (C _r)
A Flaş Kalsinasyon Sıcaklığı (°C)	279,08	35,46
B Reaksiyon Sıcaklığı (°C)	22,28	2,71
C Ortalama Tane Boyutu (µm)	111,78	14,13
D Katı/Sıvı Oranı (g.mL ⁻¹)	190,30	24,14
E Reaksiyon Süresi (dakika)	175,49	22,24
Toplam		98,68
Hata ve diğer etkiler (varsa)		1,32

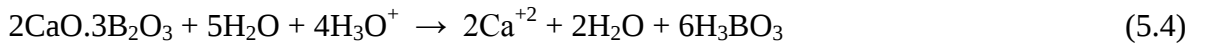
5. SONUÇ VE TARTIŞMA

5.1. Çözünme Reaksiyonları

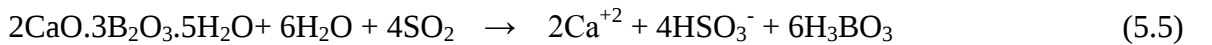
Bütün hidrate bor mineralleri kristal sularını ısıtma ile kaybederler. Kolemanit ise, kristal suyunu bırakmakla birlikte, yapısal olarak çatırdamaya uğrayarak ufalanmaktadır. Bu olay, ısı ile oluşan iç gerilimlerden dolayı oluşmaktadır. Kolemanit'i ufalanma sıcaklığına ısıtma esnasında; mineralin orijinal ağırlığı azalmakta ve kalsine ürün kimyasal olarak daha aktif olmaktadır. Şener ve Özbayoğlu [23] tarafından yapılan bir çalışmada Kolemanitin kalsinasyonu esnasında 380°C ve 650°C'de olmak üzere iki endotermik olay gözlenmiştir. Bunlardan birincisinin hidroksilasyona ait olduğu belirlenirmiş, ikincisinin sinterlenmeye ait olduğu tesbit edilmiştir. Bu çalışmaya göre suyun ayrışma reaksiyonu aşağıdaki gibi olmaktadır.



Flaş kalsine kolemanit cevherinin kükürt dioksit ile doyurulmuş sulardaki çözünürlüğü için aşağıdaki reaksiyonların meydana geldiği düşünülmüştür.



Buradan toplam reaksiyon aşağıdaki gibi olmaktadır.



5.2. Optimizasyon Verilerinin Değerlendirilmesi

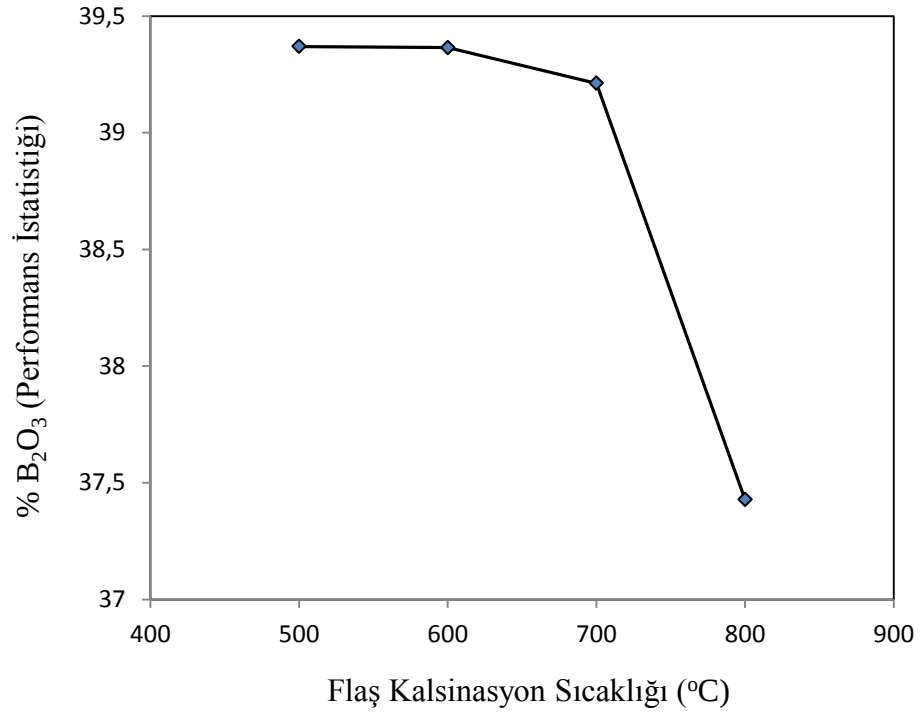
Optimizasyon deneylerinde B_2O_3 'ün SO_2 ile doyurulmuş sulardaki çözünürlüğünün incelenmesinde dört seviyeli beş parametre kullanılmıştır. Parametrelerin performans istatistiği üzerindeki etkileri “en büyük en iyi” durumu için geliştirilen performans istatistiği kullanılarak incelenmiştir.

5.2.1. Parametrelerin Performans İstatistiği Üzerine Etkileri

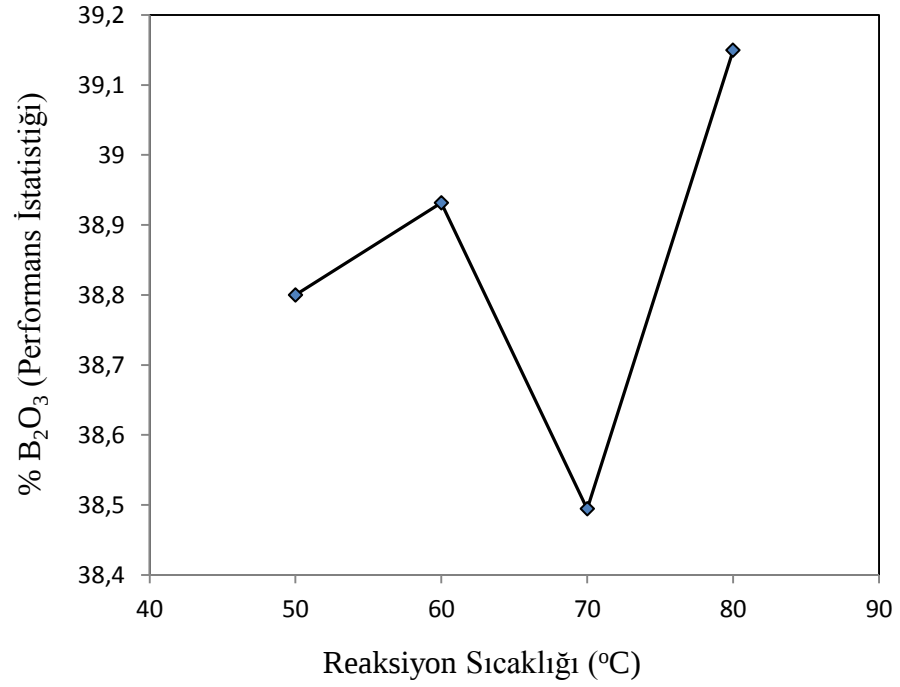
Performans istatistiği olarak en büyük en iyi durumunun kullanıldığı optimizasyon işlemi için performans istatistiği değerleri (SN_L) Tablo 5.1’de verilmiş ve Şekil 5.1.-5.5’de grafik edilmiştir.

Tablo 5.1. Flaş kalsine Kolemanitin çözünürlüğü için performans istatistiği değerleri

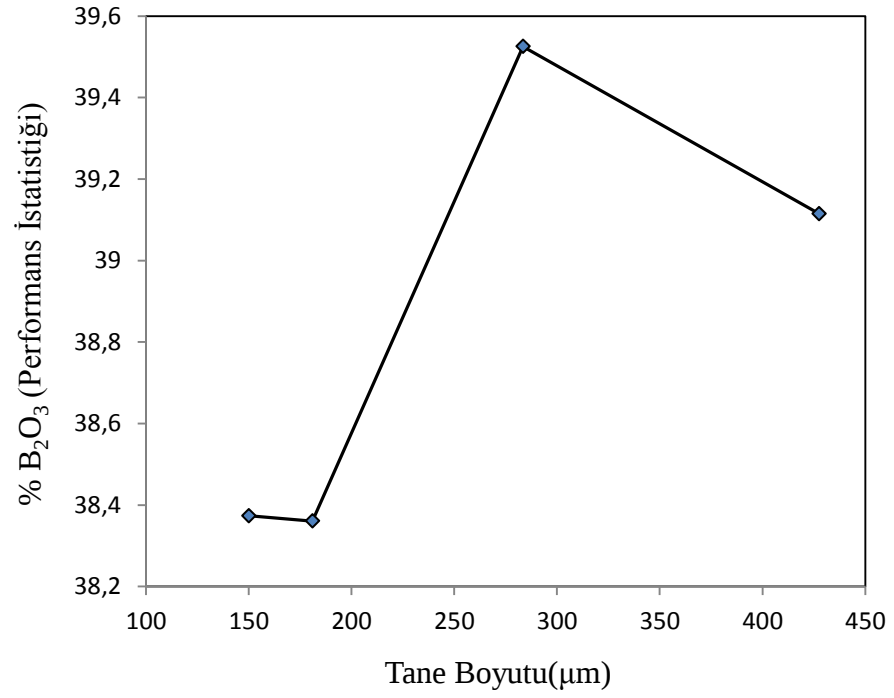
Seviyeler	Parametreler				
	A	B	C	D	E
1	39,3697	38,7999	38,3737	39,7170	38,0337
2	39,3649	38,9315	38,3606	39,1164	38,6707
3	39,2122	38,4943	39,5256	38,5733	38,9110
4	37,4282	39,1493	39,1151	37,9683	39,7596



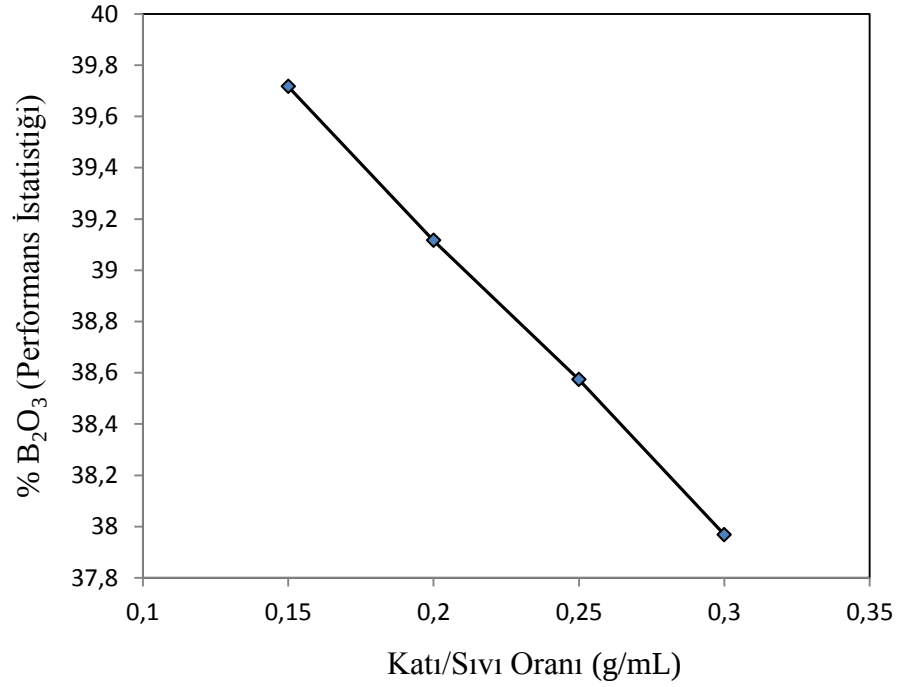
Şekil 5.1. Flaş kalsinasyon sıcaklığının performans istatistiği üzerine etkisi



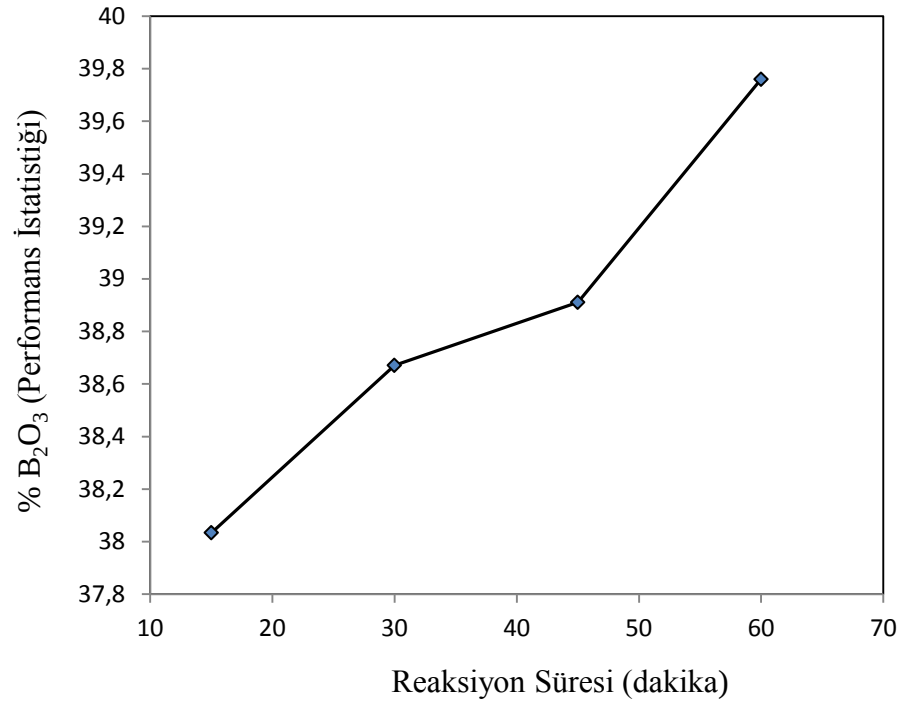
Şekil 5.2. Reaksiyon Sıcaklığının performans istatistiği üzerine etkisi



Şekil 5.3. Tane boyutunun performans istatistiği üzerine etkisi



Şekil 5.4. Katı/Sıvı oranının performans istatistiği üzerine etkisi



Şekil 5.5. Reaksiyon süresinin performans istatistiği üzerine etkisi

Flaş kalsine Kolemanit cevherinin çözünmesi işleminde çözeltiliye geçen B_2O_3 miktarı belirlenmiş ve bu değeri maksimum yapan parametre seviyelerinin tespit edilmesinde SN_L eşitliği kullanılmıştır. Flaş kalsine Kolemanitin, SO_2 ile doyurulmuş sulardaki çözünmesini maksimum yapan parametre seviyelerini tespit etmek için çözünme kesirleri kullanılarak 3.1. nolu eşitlikten SN_L değerleri bulunmuştur. Bu SN_L değerleri yardımıyla parametre seviyeleri için SN_{ort} marjinal ortalama performans istatistiği değerleri hesaplanarak tasarımdan elde edilen parametrelerin ve seviyelerinin birlikte verildiği sonuçlar Şekil 5.1-5.5’de grafik olarak gösterilmiştir.

Şekil 5.1-5.5 incelendiğinde SN_{ort} değerini maksimum yapan parametre seviyeleri, A_2 , B_4 , C_3 , D_1 ve E_4 olduğu görülmektedir. Dolayısıyla flaş kalsine kolemanitin çözünme kesrini maksimum yapan parametre değerleri A_2 , B_4 , C_3 , D_1 ve E_4 olacaktır. Buna göre optimum şartlar; flaş kalsinasyon sıcaklığı $600^\circ C$, reaksiyon sıcaklığı $80^\circ C$, tane boyutu $-212 \mu m + 150 \mu m$, katı/sıvı oranı $0,15 g.mL^{-1}$ ve reaksiyon süresi 60 dakika olarak bulunmuştur.

Optimum şartlar altında tahmin edilen çözünme yüzdesi (%B₂O₃ olarak) %100,00 ve deneysel olarak bulunan değer ise yine %100,00 olarak bulunmuştur. Şekil 5.1-5.5 incelendiğinde kalsinasyon sıcaklığı için 500°C ve 600°C arasında farkın yok denecek kadar az olduğu gözükmemektedir. Şener ve Özbayoğlu [23] tarafından yapılan çalışmada 380°C de kolemanitin hidroksilasyona 650°C de ise sinterlenmeye uyradığı belirtilmiştir. Yaptığımız çalışmada 500 ve 600°C sıcaklıklar bu aralığa denk gelmekte olup, bu sıcaklıklar arasında neden fark olmadığını teyit etmektedir. Ayrıca, daha yüksek katı-sıvı oranlarıyla çalışmak sanayi ölçekli proseslerde tercih edilen ve tesisin kapasitesini artırmada önemli bir faktör olması, reaksiyon sıcaklığının daha düşük bir değer seçilmesi ile daha az bir enerji maliyeti olacağı göz önüne alınarak, başka parametre seviyelerinde %100 çözünürlüğe ulaşıp ulaşılamayacağı incelenmiştir. Yapılan incelemede A₁, B₁, C₃, D₄ ve E₄ parametre seviyelerinde %100 çözünürlüğe ulaşılabilirliği tahmin edilmiştir. Buna göre tahmin edilen çözünme değeri %99,47 olup, deneysel olarak bulunan değer ise %100,00 olarak bulunmuştur. Bu tasarımda güven aralığı (Se) ise $\pm 3,45$ olarak hesaplanmıştır.

Yüksek katı-sıvı oranında, düşük flaş kalsinasyon sıcaklığı ve düşük reaksiyon sıcaklığında çalışmak sanayi ölçekli proseslerde tercih sebebi olacağından, optimum şartlar flaş kalsinasyon sıcaklığı için 500°C, reaksiyon sıcaklığı için 50°C, katı sıvı oranını için 0,30g/mL, reaksiyon süresi için 60 dakika ve tane boyutu için ise -212 μ m +150 μ m olarak alınmıştır. Ayrıca bütün çalışmalarda karıştırma hızı 500 devir/dakika değerinde ve SO₂ gazı akış hızı doyumluk değerinde olacak şekilde sabit tutulmuştur. Tahmin edilen değerlerin deneysel değere çok yakın ve güven aralığı içerisinde çıkması, parametreler arasında bir iç etkileşimin olmadığını ve modelin parametrelerin etkisini açıklamakta yeterli olduğunu göstermektedir.

Tablo 5.2’de 3.durumda verildiği gibi alternatif bir şart da düşünülebilir. Burada sadece reaksiyon sıcaklığı 80°C de daha yüksek bir sıcaklık seçilmiştir. Bu durumun avantajı şöyle düşünülebilir. Daha yüksek sıcaklıkta elde edilen doyum çözelti düşük sıcaklıklara soğutulularak yapılacak kristalizasyonda daha fazla borik asit kristali elde edilebilir ve atıkta

olabilecek borik asit miktarı azaltılabilir. Ayrıca düşük sıcaklıkta yapılan işlemde çökmüş olan borik asit kristallerini almak için fazladan ayırma işlemleri uygulamalarına ihtiyaç olabilir. Bütün bunlar düşünüldüğünde Tablo 5.2 de verilen alternatif durum da optimum şart olarak değerlendirilebilir.

Tasarıma ait parametrelerin optimum seviyeleri ve bu seviyelere ait sayısal değerler ve alternatif çalışma şartları sırasıyla Tablo 5.2’de verilmiştir.

Tablo 5.2. Deneylerde optimum çalışma şartları, gözlemlenen ve tahmin edilen çözeltiye geçen yüzde B_2O_3 miktarı

Parametreler		1. Durum*		2.Durum**		3. Durum***	
		Değer	Seviye	Seviye	Değer	Seviye	Seviye
A	Flaş Kalsinasyon Sıcaklığı (°C)	600	2	500	1	500	1
B	Reaksiyon Sıcaklığı (°C)	80	4	50	1	80	4
C	Tane Boyutu (µm)	-212+150	3	-212+150	3	-212+150	3
D	Katı/Sıvı Oranı (g.mL ⁻¹)	0,15	1	0,30	4	0,30	4
E	Reaksiyon Süresi (dakika)	60	4	60	4	60	4
	Gözlemlenen değer (%) B_2O_3	100		100		100	
	Tahmin edilen değer (%) B_2O_3	100		99,47		100	
	Güven aralığı (%) B_2O_3	96,55-100		96,02-100		96,55-100	

* SN_L değerlerine göre optimum şartlar

** SN_L değerlerine göre seçilen optimum şartlar

*** Alternatif bir optimum şart

5.3. SONUÇ

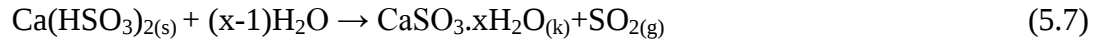
Bu çalışmada kolemanitten daha çevre dostu ve daha ucuz bir prosesle borik asit üretimi amaçlanmıştır. Türkiye’de borik asit, kolemanit cevherinin maden ocağından çıkarıldığı şekliyle sülfürik asit çözeltilerinde 90-92°C de çözülmesinden ve elde edilen karışım basınçlı filtrelerden süzildükten sonra vakum kristalizörlerde kristallendirerek elde edilmektedir. Reaksiyonda yan ürün jipstir ve çözelti süzildükten sonra atık olarak çevreye

atılmakta olup, küçük tepecikler oluşturmaktadır. Son yıllarda bu atığın değerlendirilmesi hususunda bazı çalışmalar yapılmış olmakla birlikte, henüz uygulamaya geçme konusunda herhangi bir adım atılmamıştır. Bu proseste elde edilen kristal borik asitte kullanılan sülfürik asit nedeniyle sülfat ve cevherde bulunan kalsiyum ve magnezyum karbonatlar dolayısıyla da kalsiyum ve magnezyum kirliliği bulunmakta, bu kirlenme üretilen borik asidin piyasa değerini düşürmekte ve bunu telafi etmek ve bu kirlilikleri gidermek için kristal borik asit su ile yıkanmaktadır. Bu da hem borik asit kayıplarına ve hem de prosese daha fazla su girmesine neden olmakta ve maliyeti olumsuz etkilemektedir. Bununla birlikte prosese gereğinden fazla su girmesi dolayısıyla bir kısım borik asit içeren su atık barajına gönderilmekte olup, hem borik asit kaybı olmakta ve hem de çevre kirliliği açısından olumsuz bir durumla karşı karşıya kalınmaktadır. Bu bakımdan hem daha ucuz ve hem de mevcut prosese göre daha çevre dostu proseslerin geliştirilmesi büyük önem kazanmaktadır.

Çözündürme denemelerinde flaş kalsinasyon sıcaklığı, reaksiyon sıcaklığı, tane boyutu, katı/sıvı oranı ve reaksiyon süresi parametre olarak kullanılmıştır. Gerçekleşen reaksiyon aşağıdaki gibidir.

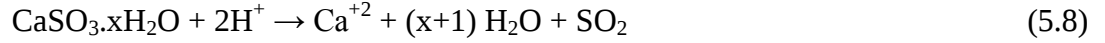


Diğer taraftan, bu proseste yan ürün $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$ ve $\text{CaSO}_3.x\text{H}_2\text{O}$ dur. $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$, çözelti ısıtıldığı takdirde bozunur ve



reaksiyonuna göre kalsiyum sülfite çöker. 20°C de 100mL suda kalsiyum sülfitin çözünürlüğü [141] 0,0043 g olduğu düşünüldüğünde gerçekleşen reaksiyonda oluşan yan ürün katı atık içerisinde kalacağından, ürün borik asidi yüksek saflıkta elde etmek mümkün olabilecektir. Bu reaksiyonda oluşan SO_2 ise tekrar proseste kullanılabilir. Gerektiğinde $\text{CaSO}_3.x\text{H}_2\text{O}$ ucuz asitlerle muamele edilerek veya kavrularak SO_2 yeniden kazanılabilir ve proseste kullanılabilir.

Asit kullanılması halinde



kavurma halinde ise;



reaksiyonlarına göre kükürt dioksitin oluşabileceği ve proseste tekrar kullanılabilceği düşünülmektedir.

Çevre kirlenmesinde en önemli sektörlerden biri olan kimya endüstrisinde, çevre kirlenmesini önlemede alternatiflerden biri, belki de en önemlisi çevre dostu teknolojiler geliştirmektir. Halen Türkiye’de borik asit, kolemanitten sülfürik asit prosesiyle elde edilmektedir. Uygulanan teknolojiye borik asit yanında atık olarak da jips oluşmakta ve bu atık denize pompalanmaktadır. Ayrıca üretilen ham borik asit başta sülfat ve kalsiyum olmak üzere çeşitli safsızlıklar içermekte ve rafine bir ürün elde edilmesi ilave işlemler gerektirmekte ve bu da maliyeti artırmaktadır. Bunun yanında prosese gereğinden fazla su girmesi dolayısıyla bir kısım borik asit içeren su atık barajına gönderilmekte, hem borik asit kaybı olmakta ve hem de çevre kirlenmesi açısından olumsuz bir durumla karşı karşıya kalınmaktadır.

Diğer taraftan, kolemanitin SO₂ ile reaksiyonu sonucu oluşan borik asitte, ortamda sülfat olmaması ve kalsiyum sülfatin çözünürlüğünün kalsiyum sülfata göre [142] yaklaşık 55 kat daha az olması sülfürik asit prosesine göre daha temiz borik asit kristalleri verecektir. Bu bakımdan santrifüjlerde kristal borik asidi yıkama gereği duyulmayacak veya daha az bir yıkama yeterli olabilecektir. Bu proseste kullanılan kolemanit, çözelti ortamında SO₂ ile çözündürülerek elde edilen süspansiyonlar kolay bir şekilde süzölmüş ve borik asit içeren çözeltiler elde edilmiştir. Ayrıca kil ve CaSO₃ katısı içeren çözelti, kil ve CaSO₄ katısına göre daha kolay süzölebildiği yapılan denemelerde gözlenmiştir [121]. Kolemanitin SO₂ ile

belirtildiği gibi kullanılması halinde, elde edilecek ürünler açısından da iyi bir proses olacağı düşüncesindeyiz.

Kolemanit cevherinin SO_2 ile doyurulmuş sularda çözünürlüğünün optimizasyonu ile ilgili bir çalışma Korucu ve arkadaşları [15] tarafından yapılmıştır. Fakat bu çalışmada cevher kalsine edilmeden kullanılmıştır. Sunulan mevcut çalışmada ise cevher flaş kalsinasyona tabii tutulmuştur. Gerek klasik olarak kalsinasyon ve gerekse flaş kalsinasyon ile elde edilen kalsine örneklerin orijinal örneklerle göre daha iyi bir çözünme gösterecekleri düşünülmüştür. Korucu ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada optimum şartlar olarak bulunan reaksiyon sıcaklığı ve tane boyutu, bu çalışmada da aynı bulunmuştur. Fakat kalsine cevherle daha yüksek katı/sıvı oranında ($0,30 \text{ g.mL}^{-1}$) %100 lük çözünürlüğe ulaşılmıştır. Ayrıca orijinal cevherdeki B_2O_3 oranı ortalama %42 civarında iken, kalsine cevherde bu oran %48'lere ulaşmıştır. Böylece B_2O_3 açısından daha zengin bir numune elde edilmiştir.

Sonuç olarak, 500°C de kalsine edilmiş kolemanit cevheri kullanılarak, 80°C reaksiyon sıcaklığında, $0,30\text{g/ml}$ katı/sıvı oranının da, 60 dakika reaksiyon süresinde ve $212 \mu\text{m} + 150 \mu\text{m}$ tane boyutunda %100'lük bir çözünme elde edilmiş ve bu değerler optimum şartlar olarak alınmıştır.

KAYNAKLAR

- [1]. Breush, F.L. ve Ulusoy, E., Genel ve Anorganik Kimya, İstanbul Üniversitesi Yayınları, İstanbul, 3218, s 253, 1987.
- [2]. Hawley, G.G., The Condensed Chemical Dictionary, Van Nostrand Reinhold Company, New York, p 120 (9 th ed.), 1977.
- [3]. Bor Enstitüsü web sayfası. <http://www.boren.gov.tr>, Erişim tarihi: 12 Mayıs 2013
- [4]. Donald E. Garrett., “Handbook of Deposits, Processing, Properties, and use”, California, USA, 1998.
- [5]. Aftalion, Fred; A History of the International Chemical Industry, University of Pennsylvania Press, Philadelphia, ss.373, 1991.
- [6]. Ertuğrul E. “Bor ve Toryum Madenler Sektörü”, Türkiye Kalkınma Bankası A.S. Araştırma Müdürlüğü, 2004.
- [7]. Irmak, P., Türkiye’ de Bor Madeni ve Ekonomik İncelemesi. Eskişehir-Kırka İşletmesi Örneği, Yüksek Lisans Tezi. Osmangazi Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü, Eskişehir, 60s, 2006.
- [8]. Sanıgök, Ü., Anorganik Endüstriyel Kimya, İstanbul Üniversitesi Yayını, İstanbul, 3451, s 471-484, s505-548, 1987.
- [9]. Ediz, N. ve Özdağ, H., Bor Mineralleri ve Ekonomisi, Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, Sayı 2, Kütahya, Türkiye, 2001.
- [10]. Sertkaya G., K Colemanit Atıktan Biyoliç Yöntemi İle Borik Asit Eldesi, Yüksek Lisans Tezi. Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Biyoteknoloji Anabilimdalı, Adana, 2007.
- [11]. Buluttekın, M. Burak, Bor Madeni Ekonomisi: Türkiye’nin Bor Madeni Piyasasındaki Yeri, 2. Ulusal İktisat Kongresi DEÜ, İİBF İktisat Bölümü, 2008, İzmir-Türkiye.
- [12]. Anonim, Bor bileşikleri özel ihtisas komisyonu raporu, 1991. T.C. Başbakanlık Devlet Planlama Teşkilatı Yayını, DPT: 2247, ÖİK: 372, s 1-2, 20-22 Şubat 2008.
- [13]. Helvacı, C., 2003, Türkiye Borat Yatakları, Jeolojik Konumu, Ekonomik Önemi Ve Bor Politikası, Baü Fen Bil. Enst. Derg. 2003.5.1
- [14]. Özbayoğlu, G., Bor Araştırma Merkezi Projesi 1. Gelişme Raporu, Ortadoğu Teknik Üni., Ankara 169s, 1985.

- [15]. Korucu H. Kükürt Dioksit ile doyurulmuş sularda Kolemanitin çözünürlüğünün optimizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisli Anabilim Dalı, Erzurum, s 6-7,2010.
- [16]. Perry, R.H. and Green, D., Perry's Chemical Engineer's Handbook. McGraw-Hill, Malaysia, p 3-9,1984.
- [17]. Mortimer, C.E., Modern Üniversite Kimyası. Çağlayan Kitabevi, İstanbul, c.2, s 52-53, 1993.
- [18]. Kocakerim, M.M.,Türkiye'nin Geleceğinde Bor Cevherlerinin Önemi, Balıkesir Üniversitesi Bor Sempozyumu, Balıkesir, 2002.
- [19]. Tunç, M., Uleksitin sülfürik asit çözeltileri ile çözünürlleştirilmesinin kinetiği ve mekanizması. Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Eğitim Kimya Anabilim Dalı, Erzurum, s 1-6, 1994.
- [20]. Gürgey İ., Metalurjide temel süreçler, İstanbul Üniversitesi Yayınları, İstanbul, 1984.
- [21]. Bor, F.Y., Ekstraktif Metalurji Prensipleri. Teknik Üni. Matbaası, İstanbul, 544s, 1989.
- [22]. Ziya Bozan, Uleksitin okzalik asit çözeltilerinde çözünme kinetiği, Yüksek Lisans Tezi, Yüzüncüyıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Van, s 27-30, 2006.
- [23]. Şener, S., Özbayoğlu, G..Separation Of Ulexite From Colemanite By Calcination. Miner Eng, 8(6), 697-704, 1995.
- [24]. Künkül, A., Tunç, M., Yapıcı, S., Erşahan, H., Kocakerim, M.M., Dissolution Of Thermally Dehydrated Ulexite In Sulfuric Acid Solutions. Ind. Eng. Chem. Res., 36 (11), pp 4847–4851, 1997.
- [25]. Ekmekyapar, A., Baysar, A., Künkül, A., Dehydration Kinetics Of Tincal and Borax By Thermal Analysis. Ind. Eng. Chem. Res., 36(9), 3487-3490, 1997.
- [26]. Sevim, F., Manyezitin Flaş Kalsinasyonu Ve Kalsine Ürünün Sulu Ortamda CO₂ İle Liçingi. Atatürk Üni. Y. Lisans Tezi, Erzurum 47s, 1991.
- [27]. Şirvancı, M., Kalite için deney tasarımı “Taguchi Yaklaşımı”, Literatür Yayıncılık, İstanbul, 1997.
- [28]. Logothetis, N., Managing For Total Quality. Prentice Hall Int Ltd, Hertfordshire, 447s, 1992.

- [29]. Erşahan, H., Ekmekyapar, A., Sevim, F., Flash Calcination Of A Magnesite Ore In A Free- Fall Reactor and Leaching Of Magnesia. *Int. J. Miner. Process.*,42 (1994); 121-136.
- [30]. Erşahan, H., Tunc, M., Ekmekyapar, A. ve Yapıcı,S.;" Flash dehydration of ulexite and investigation of dehydration kinetics from thermogravimetric data" *Thermochimica Acta* 250 (1995); 125-135.
- [31]. Erdoğan, Y., Zeybek, A., Şahin, A., Demirbaş, A., Dehydration Kinetics Of Howlite, Ulexite, and Tunellite Using Thermogravimetric Data. *Thermochimica Acta*, 326 (1999); 99-103.
- [32]. Çelik, M.S. and Suner, F., A Thermodynamic Analysis Of The Decrepitation Process. *Thermochimica Acta*, 245(1995); 167-174.
- [33]. Davies, T.W., Density Reduction Of Kaolinite By Flash Heating. *Chem. Eng. Res. Des.*, 63 (1985); 82-88.
- [34]. Şener, S., Özbayoğlu, G., and Demirci, Ş., Changes In The Structure Of Ulexite On Heating. *Thermochimica Acta*, 362 (2000): 107-112.
- [35]. Tunç, M., Erşahan, H., Yapıcı, S., Çolak, S., Dehydration Kinetics Of Ulexite From Thermogravimetric Data. *Journal Of Thermal Analysis*, 48 (1997): 403-411.
- [36]. Karakuşak, S., Akçay, K., Ayok, T., Köroğlu, H. J., Savaşçı, Ö.T., Tolun, R., Production Of Anhydrous, Crystalline Borax In A Fluidized Bed. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 35(1996); 1424-1428.
- [37]. Salvador, S., Pozzolanik Properties of Flash- Calcined Kaolinite: A Comperative Study With Soak – Calcined Products. *Cement and Concrete Research*, 25 (1995); 102-112.
- [38]. Demirbaş, A., Production Of Sodium Carbonate From Soda Ash Via Flash Calcination In A Drop Tube Furnace. *Chemical Engineering and Processing*, 41 (2002); 215-221.
- [39]. Meinhold, R.H., Salvador, S., Davies, T.W. and Slade, R.C.T., A Comparison Of The Kinetics Of Flash Calcination Of Kaolinite In Different Calciners. *Trans Icheme*, 72 (1994); 105-113.
- [40]. Silcox, G.D. , Kramlich, J.C., Pershing, D.W., A Mathematical Model For The Flash Calcination Of Dispersed CaCO_3 and Ca(OH)_2 Particles. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 28(1989); 155-160.

- [41]. Bridson, D., Davies, T.W. and Harrison, D.P., Properties Of Flash-Calcined Kaolinite. *Clays and Clay Minerals*, 33(1985); 258-260.
- [42]. Çolak, S., Ekmekyapar, A., Erşahan, H., Künkül, A. and Modoğlu, Ö., Flash Calcination Of Trona Ore In A Free-Fall Reactor and Production Of Soda From Trona. *Energy, Education, Science & Technology*, 4(2000); 48-59.
- [43]. Anonim, M.T.A. Enst. Yayınları, No:125, Ankara, 1965.
- [44]. Constable; I.H. and Tuğtepe, M., “The Water Solubility of the precipitated Borates of Calcium, Strantium and Barium”, *Rev.Fac.Sci. İstanbul*, 17, pp 191-5, 1952.
- [45]. Arer, P., “On Natural Pandemit”, *Rev.Fac.Scr., İstanbul*, 21 ss 131-55, 1956.
- [46]. Murdock, T.G., “Batı Anadolu Bor Yatakları”, M.T.A. Enst. Yayınları, No: 15855.
- [47] Meixner, H., “New Turkish Borate Deposits”, *Hachschule Leoben*, 98, pp 86-92; *Chem. Abs*; 47, 10413f, 1952.
- [48]. Meixner, H., “Some Borate Minerals in Turkey”, *Fortshr. Mineral*, 31, pp 39-42; *Chem.Abs.*, 48, 1900 g, 1954.
- [49]. Demircioğlu, A., “Boron Minerals of Türkiye”, *Bulletin of Minerals Research and Exploration Inst. of Türkiye*, 80, 104-117, 1973.
- [50]. Zdanovskii, A.B. and Biktagirova, L.G., Mechanism of decomposition of calcium borates in H_3PO_4 solutions. *Zh. Prikl. Khim.*, 40, 2559-2663, 1967.
- [51]. Gedikbey, T. ,“Çeşitli Bor Minerallerinin Kalevi Çözeltilerdeki Çözünürlüklerinin İncelenmesi ve Aynı Minerallerden Sodyum Karbonat ve Sodyum Bikarbonatla Çeşitli Sıcaklıklarda Katı Fazda Boraks Oluşumunun İncelenmesi” *Karadeniz Gazetecilik ve Matbaacılık A.Ş. Trabzon*, 1979.
- [52]. Tolun. R. ve Emir, B., Tinkal Konsantresinden Borik Asit ve Sodyum Sülfat Üretimi, TÜBİTAK Proje No: 0718017801, Ankara, 1979.
- [53]. Tolun, R., Emir,B.D., Kalafatoğlu, E., Kocakuşak, S., Örs, N., Sodyum Borat Çözeltilerinin Elektrolizi İle Borik Asit ve Sodyum Hidroksit Üretimi, Türk Patenti No:20785, 1981.
- [54]. Tolun, R., Emir, B. D., Kalafatoğlu, E., Kocakuşak, S. and Örs,N., Production of Sodium Hydroxide and Boric Acid by Electrolysis of Sodium Borate Solutions, US Patent No: 4,444,6333, 1984.

- [55]. Tolun, R., Kocakuşak, S., Ayok, T., Köroğlu, H.J., Akçay, K.A., Boraks Pentahidrat İnce Toz ve Kristallerinin Kompaktlanarak Granülasyonu, Türk Patenti No:25850, 1993.
- [56]. Kocakuşak, S., Köroğlu, H. J., Tolun, R., Ekinci, E., Akçay, K., Mikrodalga Enerjisi Kullanımı İle Sodyum Perborat Monohidrat Üretimi, Türk Patenti No:27023, 1994.
- [57]. Kocakuşak, S., Tolun, R., Ekinci, E., Akçay, K., Çolak, O. N., Köroğlu, H. J., Nemli Borik Asitin Mikrodalga Enerjisi İle Kurutulması, Türk Patenti No:26667, 1994.
- [58]. Kocakuşak, S., Tolun, R., Ekinci, E., Çolak, O.N., Köroğlu, H.J., Mikrodalga Enerjisi İle Bor Oksit Üretimi, Türk Patent No: 26277, 1994.
- [59]. Kocakuşak, S., Bük, A., Köroğlu, H.J., Altuntaş, S.A., Tolun, R., Sinterleşmiş Bor Oksit Tablet Üretimi, Türk Patenti No:27472, 1995.
- [60]. Kocakuşak, S., Köroğlu, N.J., Akçay, K., Ayok, T., Tolun, R., Koral, M., İşbilir, F., Akışkan Yatakta Kristal Susuz Boraks Üretimi, Türk Patenti No:28658, 1996.
- [61]. Zdanovskii, A.B. and Imamutdinova, V.M., Rate of solution of natural borates in HCl solutions. Zh. Prikl. Khim., 36 (8) (1963): 675-1678.
- [62]. Imamutdinova, V.M., Kinetics of dissolution of borates in mineral acid solutions. Zh. Prikl. Khim., 40,(11)(1967): 2593-2596.
- [63]. Imamutdinova, V.M. and Bikchurova, A.Kh., Kinetics of dissolution of borates in HNO₃ solutions. Zh. Prikl. Khim., 40,(7)(1967): 1616-1618.
- [64]. Ceyhun, I., Kocakerim, M.M., Saraç, H. and Çolak, S., Dissolution Kinetics Of Colemanite In Chlorine Saturated Water. Theoretical Foundations Of Chemical Engineering, 33(3)(1999): 253-257.
- [65]. Okur, H., Tekin, T., Özer, A.K. and Bayramoğlu, M., Effect Of Ultrasound On The Dissolution Of Colemanite In H₂SO₄. Hydrometallurgy, 67(2002): 79-86.
- [66]. Çolak, S., Wragg, A.A., Davies, W. and Ekmekyapar, A., Effects Of Temperature and CO₂ Partial Pressure On The Dissolution Of Colemanite In CO₂- Saturated Water. Türkiye XIII. Madencilik Kongresi, 695-702, 1993.
- [67]. Mardanenko, V.K., Karazhanov, N.A. and Kalacheva, V.G., Kinetics of dissolution of borates in sodium hydroxide solutions. Zh. Prikl. Khim., 47 (2) (1974): 439-441.

- [68]. Imamutdinova, V.M., Rates of dissolution of native borates in H_3PO_4 solutions. Zh. Prikl. Khim., 40,(11)(1967): 2596-2598.
- [69]. Özmetin, C., Kocakerim, M.M., Yapıcı, S. and Yartaşı, A., A semiempirical kinetic model for dissolution of colemanite in aqueous CH_3COOH solutions. Ind. Eng. Chem. Res., 35(1996): 2355-2359.
- [70]. Morales, G.V., Capretto, M.E., Fuentes, L.M. and Quiroga, O.D., Dissolution Kinetics Of Hydroboracite In Water Saturated With Carbon Dioxide. Hydrometallurgy, 58(2000): 127-133.
- [71]. Ayhan Demirbaş, Haydar Yüksek, İsmail Çakmaka, Mehmet M. Küçük, Mustafa Cengiz, Muzaffer Alkan, Recovery of boric acid from boronic wastes by leaching with water, carbon dioxide- or sulfur dioxide-saturated water and leaching kinetics, Resources, Conservation and Recycling, Volume 28(2000): Issues 1–2, P 135–146
- [72]. Kocakerim, M.M., Çolak, S., Davies, T. and Alkan, M., Dissolution kinetics of ulexite in CO_2 -saturated water. Canadian Metallurgical Quarterly, 32 (4)(1993): 393-396.
- [73]. Gülensoy,H. and Kocakerim, M.M., “Solubility of colemanite mineral in CO_2 -containing water and geological formation of this mineral”, Bull.Min.Research and Expl. Inst.Turkey, 90(1978): 1-19.
- [74]. Alkan, M., Kocakerim, M.M. and Çolak, S., “Dissolution Kinetics of Colemanite in Water Saturated by Carbon Dioxide”, J.Chem.Tech.Biotechnol., 35A(1985): 382-386.
- [75]. Kocakerim, M.M. and Alkan, M., “Dissolution Kinetics of K Colemanite in SO_2 -Saturated Water”, Hydrometallurgy, 19(1988): 385-392.
- [76]. Karagölge, Z., Alkan, M. and Kocakerim, M.M., “Leaching Kinetics of Colemanite by Aqueous EDTA Solutions”, Metall.Trans.B, (1992):409-413.
- [77]. Yartaşı, A., Özmetin, C., Kocakerim, M.M. and Demirhan,M., “Kinetics and mechanism of Leaching K Colemanite in Boric Acid Solutions”, Chimica ActaTurcica, 26(1998): 7-13.
- [78]. Temur, H., Yartaşı, A., Çopur, M. and Kocakerim, M.M., “The Kinetics of Dissolution of K Colemanite in H_3PO_4 Solutions”, Ind.Eng.Chem.Res., 39(2000)4114-4119

- [79]. Küçük, Ö., Kocakerim, M.M., Yartaşı, A. and Çopur, M., Dissolution of Kestelek's Colemanite Containing Clay Minerals in Water Saturated with Sulphur Dioxide, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 41(2002): 2853-2857.
- [80]. Davies, T.W., Çolak, S. And Hooper, R.M., "Boric Acid Production by the Calcination and Leaching of Powdered Colemanite", *Pow. Technol.*, 65(1991): 433-440.
- [81]. Ata, O.N., Çolak, S., Çopur, M. and Çelik, C., "Determination of The Optimum Conditions for Boric Acid Extraction with Carbon Dioxide gas in Aqueous Media from K Colemanite Kontaining arsenic", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 39(2000): 488-493.
- [82]. Yeşilyurt, M., "Kolemanitin Flaş Kalsinasyonu ve Bazı Reaktiflerle Sulu Ortamlardaki Çözünürlüğünün İncelenmesi", *Doktora Tezi. Atatürk Üniversitesi, Erzurum*, 2004.
- [83]. Strezhneva, I.I. and Thackev, K.V., "Kinetics of the Reaction of Cleratin Borates with a 10% Solution of Sodium Carbonate", *Tr. Ural.s. sk. n.1, In-ta*, (51)(1982): pp 17-21; *Chem. Abs*, 97 (4)(1982): 29179 d.
- [84]. Spiryagina, A.I., "Determination of the Solubility of Borates in Water", *Inst. Galurgii*, 27(1955): pp 77-83; *Chem, Abs*, 49(1955): 6692 d.
- [85]. Zdanovskii, A.B., and Imamutdinova, V.M., "Effect of Temperature of the Rate of Dissolution of Borates" , *Zh.Fiz.Khim.* 40(1), pp 12-15; *Chem. Abs.*, 64(1966): 119337b.
- [86]. Zdanovskii, A.B., Strezhneva, I.I. and Tkacvhev, K.V., Kinetics of decomposition of certain borates by sodium carbonate solutions at 90 0C, *Zh. Prikl. Khim.*, 46,(10) (1973): 2303-2305.
- [87]. Strezhneva, I.I., Tkachev, K.V., Kinetics of the Reaction of Some Borates with Soda in a Solution, *Tr. Ural'sk. N.-İ. Khim. In-ta*, 40 pp52-9; *Chem Abs.*, 88(12)(1977): 79782e.
- [88]. Wiseman, J., Process for the Manufacture of Boric Acid, U.S. Patent Office, Patent No:2,531,182, 1950.
- [89]. Demircioğlu, A., Gülensoy, H., The Yield Studies in the production of Borax from the Turkish Ulekite Ores, *Chim. Acta. Turc.* 5(1)(1977): pp83-91.
- [90]. Yapıcı, S., Kocakerim, M.M. and Künkül, A., Optimization of production of H_3BO_3 from ulexite. *Tr. J. of Engineering and Environmental Sciences*, 18(1994): 91-94.

- [91]. Kum, C., Alkan, M. and Kocakerim, M.M., Dissolution kinetics of calcsined colemanite in ammonium chloride solution. *Hydrometallurgy*, 36(1994): 259-268.
- [92]. Ata, O.N., Çolak, S., Çopur, M. ve Çelik, C., Arsenikli uleksitten sulu ortamda CO₂ gazı ile borik asit ekstraksiyonunun optimizasyonu. İkinci Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, İ.T.Ü., 1996, İstanbul, 418.
- [93]. Künkül, A., Yapıcı, S., Kocakerim, M.M. and Çopur, M., Dissolution kinetics of ulexite in ammonia solutions saturated with CO₂. *Hydrometallurgy*, 44(1-2)(1997): 135-145.
- [94]. Küçük, Ö., Application of Taguchi method in the optimization of dissolution of ulexite in NH₄Cl solutions, *Korean J. Chem. Eng.*, 23(1)((2006):21-27
- [95]. Ö. Küçük, M.M. Kocakerim, M. Çopur And A. Yartaşı, Optimization Of Dissolution Of Ulexite In (NH₄)₂SO₄ Solutions *Canadian Metallurgical Quarterly*, Vol 44, No 1 pp 53-58, 2005.
- [96]. Abdusselam Kurtbaş, M. Muhtar Kocakerim, Özkan Kucük, and Ahmet Yartaşı, Dissolution of Colemanite in Aqueous Solutions Saturated with Both Sulfur Dioxide (SO₂) Gas and Boric Acid, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45(2006): 1857-1862
- [97]. Mehmet Tunç, M. Muhtar Kocakerim, Özkan Küçük and Mehmet Aluz, Dissolution of colemanite in (NH₄)₂SO₄ solutions, *Korean J. Chem. Eng.*, 24(1) (2007): pp55-59.
- [98]. Özkan Küçük, M. Muhtar Kocakerim, Optimization of dissolution of ulexite in water saturated with sulphur dioxide, *Chemical Engineering and Processing* 44 (2005): 1005–1011
- [99]. Özkan Küçük and M. Muhtar Kocakerim , Dissolution of Ulexite-Containing Clay Minerals in Sulfur Dioxide-Saturated Water, *Ind. Eng. Chem. Res.* 44(2005) : 1728-1733.
- [100]. Feyza çavuş, and Soner Kuşlu, Dissolution Kinetics of Colemanite in Citric Acid Solutions Assisted by Mechanical Agitation and Microwaves, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44 (22)(2005): 8164-8170
- [101]. Mahir Alkan, Mehmet Doğan, Dissolution kinetics of colemanite in oxalic acid solutions, *Chemical Engineering and Processing* 43 (2004): 867–872

- [102]. Zafer Ekinçi, Enes Şayan, Ayşe Vildan Beşe, Osman Nuri Ata, Optimization and modeling of boric acid extraction from colemanite in water saturated with carbon dioxide and sulphur dioxide gases *Int. J. Miner. Process.* 82 (2007): 187–194
- [103]. Schide, U. and Uhlemann, E., Extraction of Boric Acid From Brines by İon exchange, *Int.J.Miner.Process.*,32(1991): 295-309.
- [104]. Kahraman, F., Effect of Sodium, Calcium, Magnesium and Chloride İons on the Solvent Extraction of Boron from Aqueous Solutions, *Solvent Extr.İon Exch.*, 13(2)(1995): 323-332.
- [105]. Ristic, Mj.D. and Rajakovic, Lj., Boron Seperation From Water onto İon Exchange Resin İmpregnated by Organic Compounds, *Sep. Sci. Technol.*, 31(20)(1996): 2805-2814.
- [106]. Öztürk, N. and Kavak, D., Boron Removal From Aqueous Solutions by Adsorption Using Full Factorial Design, *Fresenius Environ. Bull.*, 12(2003): 1450-1456.
- [107]. Yılmaz, A.E., Boncukçuoğlu, R., Yılmaz, M.T. and Kocakerim, M.M., Adsorption of Boron-Containing Wastewaters by İon Exchange in Continuous Reactor, *J.Hazard.Mater.*, 117(2005): 221-226.
- [108]. Çelik, Z.C., Can, B.Z. and Kocakerim, M.M., Boron Removal from Aqueous Solutions by Activated Carbon İmpregnated with Salicylic Acid, *J.Hazard.Mater.*,152(2008): 415-422.
- [109]. Boncukçuoğlu, R., Yılmaz, M.T., Kocakerim, M.M. and Tosunoğlu, V. Utilization of Borogypsum as a Set Retarder in Portland Cement Production, *Cem.Concr.Res.*, 32(2002):471-475.
- [110]. Boncukcuoğlu, R., Kocakerim, M. M. And Erşahan, H., Upgrading of the Reactor Waste Obtained During Borax Production from Tincal, *Minerals Engineering*, 12(10)(1999): 1275-1280.
- [111]. Boncukçuoğlu, R.,Yılmaz, M.T.,Kocakerim, M.M. and Tosunoğlu, V., “Utilization of Trommel Sieve Waste as an Additive in Portland Cement”, *cem.Conc.Res.*, 32(2002):35-39.
- [112]. Boncukçuoğlu, R., Yılmaz, A.E., Kocakerim, M.M. and Çopur, M, An Ampirical Model for Kinetics of Boron Removal from Boron Containing Waste Water by ion Exchange in a Batch Reactor, *Desalin.*, 160(2004): 159-166.

- [113]. Boncukçuoğlu, R., İçelli, O., Erzenoğlu, S., Kocakerim, M.M., Comparison of Radioactive Transmission and Mechanical Properties of Portland Cement and a Modified Cement with Trommel Sieve waste, *Cem.Concr.Res.*, 35(2005): 1082-1087.
- [114]. Karasu, B., Gerede, E ve Taşbaşı, Ş., Etibor Kırka Boraks Konsantre Atıklarının Firtleştirilerek Yer Karosu Sırlarında Değerlendirilmesi, *Bor Sempozyumu Özetler Kitabı*, Balıkesir Üniversitesi, Balıkesir, 2002.
- [115]. Karasu, B., Kaya, G., and Kozulu, R., Utilization of Concentrator Wastes of Etibor Kırka Borax Company in Recipe of an Opaque Frit Used for Wall Tile Glazes as an Acid Boric Replacement, *Euro Ceramics VIII Key Eng. Mater.Vol 264-68(2004):* pp 2505-2508,
- [116]. Karasu, B.,Kaya, G., and Kozulu, R., Characterization of opaque wall tile glazes containing Etibank Kırka borax wastes, Turkey, *Proceedings of Int.Ceramics Cogress and Exhibit.*, Perth,Australia, 191-92, 2004.
- [117]. Karasu, B.,Kaya, G., and Özdemir, O., Use of Borax Solid Wastes in Diopode Based Glass Ceramic Floor Tile Glazes, *Proceedings Book of Sohn Int.Symp.on Advanced Processing of Metal and Materials Principles, Technologies and Industrial Practice*, San Diego,USA, pp529-534, 2006.
- [118]. Özdemir, M. and Kipçak, İ., Boron Recovery of Borax Sludge, Boron Industrial Waste, by Solid-Liquid Extraction, *Ind.Eng.Chem.Res.*, 42(2003): 5256-5260.
- [119]. Boncukcuoğlu, R., Kocakerim, M., Kocadağistan, M. "Recovery of the sieve reject in the production of borax". *Resources Conservation And Recycling*, 37(2) (2003): 147-157
- [120]. Sınırkaya, M., Kocakerim, M.M., Boncukçuoğlu, R., Küçük, Ö. and Öncel, S., Recovery of Boron from Tincal Wastes, *Ind.Eng.Chem.Res.*,44(2005):427-433
- [121]. Aurousseau, M., Hunger, T., Storck,A. And lapique, F., Electrochemical Scrubbing of SO₂ Containing Gas Coupling absorbtion to Electrochemical reaction, *Chem. Eng.SCI.*,48(3) (1993): 541-549.
- [122]. Kreysa,G. and Storck, A., New Concepts for Electrochemical Gas Purification *Dechema-Monographs*,Vol.123, VCH, Verlagsgesellschaft, 225-243, 1991.
- [123]. Scott, K., Taama, W. and Cheng, H., Towards and Electrochemical process for Recovering sulphur dioxide, *Chem. Eng. J.*,73(1999):101-111

- [124]. Ün, Ü.T., Koparal, A.S. and Ögütveren,Ü.B., Sulfur Dioxide Removal From Flue Gases by Electrochemical Absorption, Sep. Pur.Technol., 53(2007):57-63.
- [125]. Haji-Sulaiman, M.Z., Scaroni,A.W., The calcinations and, sulphation behavior of sorbent in fluidized bed combustion, Fuel, 70, (2)(1991):169-176.
- [126]. Dam-Jahansen,K., Ostergaard,K., High-Temperature Reaction Between Sulphur Dioxide and Limestone-I. Comparison of Limestones in Two Laboratory Reactors and Pilot Plant, 46(3)(1991): 827-737.
- [127]. Colue, S., Vanderschuren,j.and Thomas, D., Pilot-Scale Validation of the Kinetics of SO₂ Absorption in to Sulfuric Acid Solution Containing H₂O₂, Chem. Eng.Process., 43(2004):1397-1402.
- [128]. Özer,A.K., Gülaboğlu, M.Ş., Bayrakçıken, S. and Weisweiler, W., Flue Gas Desulfurization with Phosphate Rock in a Fluidized, Bed, Fuel, 81(2002):41-49.
- [129] Küçük, Ö., Korucu, H., Kocakerim, M. "SO₂ İle Doyurulmuş Sularda Kolemanitin Çözünürlüğünün Optimizasyonu", 9.Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, 2010, Ankara-Türkiye.
- [130]. Küçük, Ö. Kil içeren kestelek kolemanitinin kükürt dioksit ile doyurulmuş sultardaki çözünürlüğü, Yüksek Lisans Tezi. Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, ERZURUM, 1999.
- [131]. Alsaran, A., Dupleks yüzey işlemi uygulanmış aısı 5140 çeliğinin yapısal, mekanik ve tribolojik özelliklerinin belirlenmesi, Doktora Tezi. Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Makine Mühendisliği Anabilim Dalı, s44-49,Erzurum, 2001.
- [132]. Çelik, C., Tasarımda Yönlendirilmiş Deney Teknikleri. Endüstri Mühendisliği. 7, (6) (1996): 14-20.
- [133]. Taguchi. G., System of Experimental Design. Quality Resources: New York, vol.1, 1987.
- [134]. Küçük, Ö., Uleksitten Monosodyum Pentaborat Üretimi, Doktora tezi. Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, ERZURUM 2003.
- [135]. Temur, H., Sülfürlü ve Oksitli Bakır Cevherlerinden Bakır Üretimi, Doktora Tezi. Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, ERZURUM 2003.
- [136]. Roy, R.K., A Primer on the Taguchi Method. Van Nostrand Reinhold Company, New York, USA 247 s,1990.

- [137]. Phadke, M.S., Quality Engineering Using Robust Design. Prentice Hall: New Jersey, 61-292, 1989.
- [138]. Phadke, M.S., Kackar, R.N., Speeney, D.D., Grioco, M.J. Off-line quality control in integrated circuit fabrication using experimental design. The Bell System Technical Journal, 62(1983): 1273.
- [139]. Demircioğlu, A., Bor Titrasyonlarına Kısa Bir Bakış. Kimya ve Sanayii, XX, 89.
- [140]. Gülensoy, H., Kompleksometrinin Esasları ve Kompleksometrik Titrasyonlar. İstanbul, s 219-220, 1985.
- [141]. Wikipedia The Free Encyclopedia, http://en.wikipedia.org/wiki/Calcium_sulfite, Erişim tarihi: 13.05.2013.
- [142]. Wikipedia The Free Encyclopedia http://en.wikipedia.org/wiki/Calcium_sulfate, Erişim tarihi: 13.05.2013.

Tablo 8. *F* Dağılımı ($\alpha = .01$)

sd*	sd PAY								
PAYDA	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	4052	4999.5	5403	5625	5764	5859	5928	5982	6022
2	98.50	99.00	99.17	99.25	99.30	99.33	99.36	99.37	99.39
3	34.12	30.82	29.46	28.71	28.24	27.91	27.67	27.49	27.35
4	21.20	18.00	16.69	15.98	15.52	15.21	14.98	14.80	14.66
5	16.26	13.27	12.06	11.39	10.97	10.67	10.46	10.29	10.16
6	13.75	10.92	9.78	9.15	8.75	8.47	8.26	8.10	7.98
7	12.25	9.55	8.45	7.85	7.46	7.19	6.99	6.84	6.72
8	11.26	8.65	7.59	7.01	6.63	6.37	6.18	6.03	5.91
9	10.56	8.02	6.99	6.42	6.06	5.80	5.61	5.47	5.35
10	10.04	7.56	6.55	5.99	5.64	5.39	5.20	5.06	4.94
11	9.65	7.21	6.22	5.67	5.32	5.07	4.89	4.74	4.63
12	9.33	6.93	5.95	5.41	5.06	4.82	4.64	4.50	4.39
13	9.07	6.70	5.74	5.21	4.86	4.62	4.44	4.30	4.19
14	8.86	6.51	5.56	5.04	4.69	4.46	4.28	4.14	4.03
15	8.68	6.36	5.42	4.89	4.56	4.32	4.14	4.00	3.89
16	8.53	6.23	5.29	4.77	4.44	4.20	4.03	3.89	3.78
17	8.40	6.11	5.18	4.67	4.34	4.10	3.93	3.79	3.68
18	8.29	6.01	5.09	4.58	4.25	4.01	3.84	3.71	3.60
19	8.18	5.93	5.01	4.50	4.17	3.94	3.77	3.63	3.52
20	8.10	5.85	4.94	4.43	4.10	3.87	3.70	3.56	3.46
21	8.02	5.78	4.87	4.37	4.04	3.81	3.64	3.51	3.40
22	7.95	5.72	4.82	4.31	3.99	3.76	3.59	3.45	3.35
23	7.88	5.66	4.76	4.26	3.94	3.71	3.54	3.41	3.30
24	7.82	5.61	4.72	4.22	3.90	3.67	3.50	3.36	3.26
25	7.77	5.57	4.68	4.18	3.85	3.63	3.46	3.32	3.22
26	7.72	5.53	4.64	4.14	3.82	3.59	3.42	3.29	3.18
27	7.68	5.49	4.60	4.11	3.78	3.56	3.39	3.26	3.15
28	7.64	5.45	4.57	4.07	3.75	3.53	3.36	3.23	3.12
29	7.60	5.42	4.54	4.04	3.73	3.50	3.33	3.20	3.09
30	7.56	5.39	4.51	4.02	3.70	3.47	3.30	3.17	3.07
40	7.31	5.18	4.31	3.83	3.51	3.29	3.12	2.99	2.89
60	7.08	4.98	4.13	3.65	3.34	3.12	2.95	2.82	2.72
120	6.85	4.79	3.95	3.48	3.17	2.96	2.79	2.66	2.56
∞	6.63	4.61	3.78	3.32	3.02	2.80	2.64	2.51	2.41

*sd serbestlik derecesi [df degrees of freedom]

sd PAY $df_{\text{NUMERATOR}}$ ve sd PAYDA $df_{\text{DENOMINATOR}}$ **Kaynaklar**

Kmietowicz, Z. W., Yannoulis, Y. (1988). *Statistical tables for economic, business, and social studies* (2. basım). UK: Longman.

Murdoch, J., Barnes, J. A. (1998). *Statistical tables* (4. basım). London: Macmillan Press.

Tablo 8. *F* Dağılımı ($\alpha = .05$)

sd* PAYDA	sd PAY								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	161.4	199.5	215.7	224.6	230.2	234.0	236.8	238.9	240.5
2	18.51	19.00	19.16	19.25	19.30	19.33	19.35	19.37	19.38
3	10.13	9.55	9.28	9.12	9.01	8.94	8.89	8.85	8.81
4	7.71	6.94	6.59	6.39	6.26	6.16	6.09	6.04	6.00
5	6.61	5.79	5.41	5.19	5.05	4.95	4.88	4.82	4.77
6	5.99	5.14	4.76	4.53	4.39	4.28	4.21	4.15	4.10
7	5.59	4.74	4.35	4.12	3.97	3.87	3.79	3.73	3.68
8	5.32	4.46	4.07	3.84	3.69	3.58	3.50	3.44	3.39
9	5.12	4.26	3.86	3.63	3.48	3.37	3.29	3.23	3.18
10	4.96	4.10	3.71	3.48	3.33	3.22	3.14	3.07	3.02
11	4.84	3.98	3.59	3.36	3.20	3.09	3.01	2.95	2.90
12	4.75	3.89	3.49	3.26	3.11	3.00	2.91	2.85	2.80
13	4.67	3.81	3.41	3.18	3.03	2.92	2.83	2.77	2.71
14	4.60	3.74	3.34	3.11	2.96	2.85	2.76	2.70	2.65
15	4.54	3.68	3.29	3.06	2.90	2.79	2.71	2.64	2.59
16	4.49	3.63	3.24	3.01	2.85	2.74	2.66	2.59	2.54
17	4.45	3.59	3.20	2.96	2.81	2.70	2.61	2.55	2.49
18	4.41	3.55	3.16	2.93	2.77	2.66	2.58	2.51	2.46
19	4.38	3.52	3.13	2.90	2.74	2.63	2.54	2.48	2.42
20	4.35	3.49	3.10	2.87	2.71	2.60	2.51	2.45	2.39
21	4.32	3.47	3.07	2.84	2.68	2.57	2.49	2.42	2.37
22	4.30	3.44	3.05	2.82	2.66	2.55	2.46	2.40	2.34
23	4.28	3.42	3.03	2.80	2.64	2.53	2.44	2.37	2.32
24	4.26	3.40	3.01	2.78	2.62	2.51	2.42	2.36	2.30
25	4.24	3.39	2.99	2.76	2.60	2.49	2.40	2.34	2.28
26	4.23	3.37	2.98	2.74	2.59	2.47	2.39	2.32	2.27
27	4.21	3.35	2.96	2.73	2.57	2.46	2.37	2.31	2.25
28	4.20	3.34	2.95	2.71	2.56	2.45	2.36	2.29	2.24
29	4.18	3.33	2.93	2.70	2.55	2.43	2.35	2.28	2.22
30	4.17	3.32	2.92	2.69	2.53	2.42	2.33	2.27	2.21
40	4.08	3.23	2.84	2.61	2.45	2.34	2.25	2.18	2.12
60	4.00	3.15	2.76	2.53	2.37	2.25	2.17	2.10	2.04
120	3.92	3.07	2.68	2.45	2.29	2.17	2.09	2.02	1.96
∞	3.84	3.00	2.60	2.37	2.21	2.10	2.01	1.94	1.88

*sd serbestlik derecesi [df degrees of freedom]

sd PAY $df_{\text{NUMERATOR}}$ ve sd PAYDA $df_{\text{DENOMINATOR}}$ **Kaynaklar**

Kmietowicz, Z. W., Yannoulis, Y. (1988). *Statistical tables for economic, business, and social studies* (2. basım). UK: Longman.

Murdoch, J., Barnes, J. A. (1998). *Statistical tables* (4. basım). London: Macmillan Press.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı, Soyadı: Netice Küçük

Uyruğu: T.C.

Doğum Tarihi ve Yeri: 16.04.1974

Medeni Durumu: Evli

Tel: 0 552 552 703

e-mail: ahyar74@hotmail.com

Yazışma Adresi: Kırgız-Türk Manas Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü

EĞİTİM

Derece	Kurum	Mezuniyet Tarihi
Yüksek Lisans	Kırgız-Türk Manas Üniversitesi	
Lisans	Atatürk Üniversitesi	1997
Lise	Erzurum Nene Hatun Kız Lisesi	1991

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum	Görev
1999	ELMALI TİC.(Gıda ürünleri üretim işletmesi),ERTEKSAN A.Ş. (Gıda ürünleri ambalaj sanayii)	Kimya Mühendisi
2000	ERBOSAN Boya Fabrikası	Kimya Mühendisi
2002	Murat Plastik (Plastik Ambalaj sanayii)	Kimya Mühendisi
2003	Saydam Kimya (Temizlik Ürünleri Fabrikası)	Kimya Mühendisi
2006-2009	Deniz Feneri Derneği	YDK Üyesi

YABANCI DİL

Kırgızca, İngilizce

YAYINLAR

1. M. Haluk ÇELİK, Netice KÜÇÜK, Mahmut VURAL, A Study on the Production of Adobe with the Addition of Silica Fume, Contemporary Engineering Sciences, Vol. 5, 2012, no. 6, 265 -271 (Uluslararası hakemli dergide yayımlanan makale)
2. Netice KÜÇÜK, Özkan Küçük, Ali Osman Solak, M. Muhtar Kocakerim, Mehmet Çopur, “Kükürt Dioksit İle Doyurulmuş Sularda Flaş Kalsine Kolemanitin Çözünürlüğünün Optimizasyonunda Taguchi Yönteminin Uygulanması”, 1th International Chemistry and Chemical Engineering Conference, 2013, Bakü, Azerbaycan (Uluslararası bilimsel toplantılarda sunulan ve bildiri kitabında (*Proceedings*) basılan bildiri)