

**BASINÇ ALTINDA CO₂ İLE
KOLEMANİTTEN H₃BO₃ ÜRETİMİNİN
OPTİMUM ŞARTLARININ BELİRLENMESİ**

Mehmet Semih BİNGÖL

**Yüksek Lisans Tezi
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Prof. Dr. Mehmet ÇOPUR
2012
Her hakkı saklıdır**

**ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**BASINÇ ALTINDA CO₂ İLE
KOLEMANİTTEN H₃BO₃ ÜRETİMİNİN
OPTİMUM ŞARTLARININ BELİRLENMESİ**

Mehmet Semih BİNGÖL

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**ERZURUM
2012**

Her hakkı saklıdır



T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



TEZ ONAY FORMU

**BASINÇ ALTINDA CO₂ İLE KOLEMANİTTEN H₃BO₃ ÜRETİMİNİN
OPTİMUM ŞARTLARININ BELİRLENMESİ**

Prof.Dr. Mehmet ÇOPUR danışmanlığında, Mehmet Semih BİNGÖL tarafından hazırlanan bu çalışma 10/08/2012 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından. Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans tezi olarak **oybirliği/oy çokluğu (.../...)** ile kabul edilmiştir.

Başkan : Prof.Dr.Mehmet ÇOPUR

İmza :

Üye : Prof.Dr.M.Muhtar KOCAKERİM

İmza :

Üye : Prof.Dr.Recep BONCUKÇUOĞLU

İmza :

Yukarıdaki sonucu onaylıyorum

Prof. Dr. İhsan EFEOĞLU
Enstitü Müdürü

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaklardan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak olarak kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

BASINÇ ALTINDA CO₂ İLE KOLEMANİTTEN H₃BO₃ ÜRETİMİNİN OPTİMUM ŞARTLARININ BELİRLENMESİ

Mehmet Semih BİNGÖL

Atatürk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Mehmet ÇOPUR

Bu çalışmada sülfürik asit yerine CO₂ kullanılarak daha ekonomik ve daha çevre dostu bir metotla kolemanitten borik asit üretmek amaçlanmaktadır. Türkiye’de borik asit (H₃BO₃) üretimi kolemanitten (2CaO.3B₂O₃.5H₂O) sülfürik asit kullanılarak yapılmaktadır.

Bu çalışmada, Bursa Kestelek’ten temin edilmiş kolemanitin CO₂ basıncı altında çözündürülmesinin optimizasyonu “Taguchi Metodu” kullanılarak incelenmiştir. Denemelerde kullanılan parametreler ve aralıkları; katı/sıvı oranı (0,24-0,171 g/ml), basınç (15-30 bar), sıcaklık(80-140⁰C), zaman (90-150 dak.) ve tane boyutu parametre (-60-120 mesh) olarak seçilmiştir. Buna göre optimum koşullar, katı/sıvı oranı 0,171 g/mL, basınç 30 bar, sıcaklık 120⁰C, zaman 130 dk ve tane boyutu -120 mesh olarak bulunmuştur. Optimum şartlar altında çözünme %95,33 oranında bulunmuştur. Kolemanit cevherinden CO₂ kullanılarak borik asit elde edilmesi küresel ısınmaya sebep olan CO₂ salınımının azaltılmasına katkı yapacaktır.

2012, 64 sayfa

Anahtar Kelimeler: Kolemanit, optimizasyon, borik asit

ABSTRACT

Master Thesis

DETERMINATION OF THE OPTIMUM CONDITIONS OF H_3BO_3 PRODUCTION FROM COLEMANİTE BY CO_2 UNDER PRESSURE

Mehmet Semih BİNGÖL

Ataturk University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemical Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Mehmet ÇOPUR

In this study, the aim is to produce boric acid from colemanite by using CO_2 instead of sulfuric acid with a more economical and eco-friendly method. In Turkey, boric acid (H_3BO_3) is produced by using sulfuric acid from colemanite ($2CaO.3B_2O_3.5H_2O$).

In this study, optimization of dissolution of colemanite provided from Bursa Kestelek under CO_2 pressure has been investigated by using Taguchi Method. The parameters and their ranges used in the experiments were chosen as solid-to-liquid ratio (0.24 to 0.171 g/ml), gas pressure (15-30 bar), temperature ($80-140^{\circ}C$), time (90-150 min) and particle size (60-120 mesh). The optimum conditions were found to be solid-to-liquid ratio 0,171g/ml, gas pressure 30 bar, temperature $120^{\circ}C$, time 130 min. and particle size -120 mesh. Dissolution rate under optimum conditions has been found as 95.33%. Use of CO_2 in boric acid production from colemanite is an effective way in reduction of CO_2 emission which causes green house effect.

2012, 64 page

Keywords: Colemanite, boric acid, optimization

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tez çalışmam esnasında her konuda desteğini ve fedakârlığını esirgemeyen, tecrübeleri ve bilgisinden istifade ettiğim, çalışmayı titizlikle yöneten danışman hocam Sayın Prof. Dr. Mehmet ÇOPUR’a şükranlarımı sunarım.

Deneysel çalışmalarım esnasında yardım ve desteğini esirgemeyen Sayın Öğr. Gör. İbrahim KARAKAŞ, Sayın Arş. Gör. Meltem KIZILCA, Sayın Arş. Gör. Özlem KARAGÖZ ve Sayın Arş. Gör. Ayşe Merve ASLANDAŞ’a çok teşekkür ederim.

Tez çalışmalarım süresince yardım ve desteklerini esirgemeyen Kimya Mühendisliği Bölümünün öğretim üyelerine çok teşekkür ederim.

Hayatımda her şeyimi borçlu olduğum, öğrenim hayatım süresince maddi ve manevi her konuda desteklerini esirgemeyen değerli fedakâr AİLEM’E saygılarımı sunar, sonsuz teşekkürlerimi bildiririm.

Mehmet Semih BİNGÖL

Ağustos 2012

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	ix
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER	4
2.1. Bor Tarihçesi	4
2.2. Bor	5
2.3. Bor Elementinin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.....	5
2.4. Bor Mineralleri	7
2.4.1. Bor minerallerinin sınıflandırılması	9
2.4.2. Ticari önemi olan bor mineralleri.....	10
2.5. Dünyada ve Türkiye’de Kolemanit	13
2.6. Türkiye bor yatakları	16
2.6.1. Sultançayır (Susurluk) bor yatağı.....	17
2.6.2. Kırka bor yatakları.....	17
2.6.3. Emet bor yatakları	17
2.6.4. Bigadiç bor yatakları	18
2.6.5. Kestelek bor yatakları.....	18
2.7. Borun Kullanım Alanları	18
2.7.1. Cam ve cam elyafı sanayi.....	18
2.7.2. Sabun ve deterjan sanayi	19
2.7.3. Metalürji sanayi	19
2.7.4. Tarım sektörü	20
2.7.5. Nükleer uygulamalar	20
2.7.6. Otomobil hava yastıkları ve antifriz.....	21
2.7.7. Atık temizleme	21

2.7.8. Sağlık sektörü	21
2.7.9. Yanmayı önleyici (geciktirici) maddeler	22
2.7.10. Yakıt	22
2.8. Türkiye’deki Bor’un İşletim Sistemi ve Ülke Ekonomisindeki Yeri	23
2.9. Borik Asit	24
2.10. Bor Oksit (Susuz Borik Asit- B_2O_3)	25
2.11. Borik Asit Üretim Yöntemleri	25
2.11.1. Üleksitten borik asit üretimi ve üleksitin çözündürülmesiyle ilgili çalışmalar	25
2.11.2. Tinkalden borik asit üretimi ile ilgili çalışmalar	27
2.11.3. Kolemanitten borik asit üretimi ve kolemanitin çözündürülmesiyle ilgili çalışmalar	28
2.12. Sera Etkisi	31
2.13. Karbondioksit’in Sera Etkisi Üzerinde Önemi	32
2.14. Karbondioksit Depolama Yöntemleri	33
3. MATERYAL ve METOD	35
3.1. Deney Tasarımı ve Taguchi Metodu	35
3.1.1. Taguchi yöntemi	35
3.1.2. Taguchi deney tasarımı	37
3.2. Materyallerin Temini ve Hazırlanması	39
3.3. Çalışmalarda Kullanılan Karbon Dioksit Gazının Özellikleri	40
3.4. Çözündürme İşlemlerinin Yapıldığı Düzenek ve Deneylerin Yapılışı	41
3.5. B_2O_3 Tayini	43
3.6. Kalsiyum analizi	45
4. ARAŞTIRMA BULGULARI	46
4.1. Kolemanit cevherinin çözünmesi üzerine parametrelerin etkilerinin incelenmesi	46
4.2. Elde Edilen Borik asitlerin analiz sonuçları	48
4.3. Varyans Analizi	50
4.4. Optimum Parametre Seviyelerinin Belirlenmesi	51
4.5. Optimum Şartlarda Yapılan Deney Sonuçları	53
5. TARTIŞMA ve SONUÇ	54

5.1. Parametrelerin Değerlendirilmesi.....	54
5.1.1. Zamanın çözünmeye etkisi.....	55
5.1.2. Sıcaklığın çözünmeye etkisi.....	56
5.1.3. Tane boyutunun çözünmeye etkisi.....	57
5.2. Döngü Denemeleri	61
5.3. Sonuç	61
KAYNAKLAR	62
ÖZGEÇMİŞ	65

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

df	Serbestlik Derecesi
F	Etkinlik Değeri
g	Gram
M	B ₂ O ₃ ün Molekül Ağırlığı
m	Numune miktarı (g)
$m_{B_2O_3}$	Numunedeki B ₂ O ₃ miktarı(g)
ml	mililitre
MS	Kareler Ortalaması
N	NaOH Normalitesi (mol/ml)
S	NaOH Sarfıyatı (ml)
SF	Seyreltme Faktörü
SN _L	Performans İstatistiği
SS	Kareler Toplamı
⁰ C	Santigrat (sıcaklık)

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Türkiye’deki Bor Yatakları.....	17
Şekil 3.1. CO ₂ Gazının Sudaki Çözünürlüğü (Her kg su başına g gaz miktarı).....	41
Şekil 3.2. Deneylerin yapıldığı Parr 4848 Basınç Kontrollü Reaktör.....	42
Şekil 3.3. Deneylerin Yapılışı.....	42
Şekil 3.4. Süzme işleminin yapıldığı düzenek.....	43
Şekil 4.1. Parametre seviyelerine göre SN _L değerleri.....	52
Şekil 5.1. Zamanın Çözünmeye Etkisi.....	55
Şekil 5.2. Sıcaklığın Çözünmeye Etkisi.....	57
Şekil 5.3. Tane Boyutunun çözünmeye etkisi.....	58

ÇİZELGELER DİZİNİ

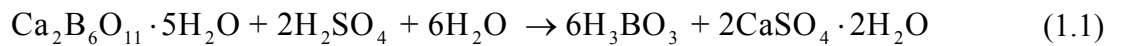
Çizelge 2.1. Bor elementinin atomik özellikleri	5
Çizelge 2.2. Bor Elementinin Fiziksel Özellikleri	7
Çizelge 2.3. Bor Mineralleri	8
Çizelge 2.4. Bor Mineralleri Sınıflandırılması	9
Çizelge 2.5. Ticari Öneme Sahip Bor Mineralleri	10
Çizelge 2.6. Kolemanitin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	12
Çizelge 2.7. Dünya Bor Rezervleri (Bin Ton-B ₂ O ₃)	15
Çizelge 2.8. İşletmeler itibariyle Türkiye Bor Rezervi (x 10 ⁶ ton)	16
Çizelge 2.9. Borik Asit Özellikleri	24
Çizelge 2.10. Borik asidin 100 ml sudaki çözünürlüğü	25
Çizelge 3.1. Denemelerde kullanılan kolemanitin bazı özellikleri ve kimyasal bileşimi.....	39
Çizelge 4.1. Optimizasyon çalışmalarında kullanılan parametreler ve seviyeleri	46
Çizelge 4.2. L ₁₆ (4 ⁵) ortogonal deney tasarımı ve deney sonuçları	47
Çizelge 4.3. Elde Edilen Birinci Ürünlerin Analiz Sonuçları	48
Çizelge 4.4. Elde Edilen İkinci Ürünlerin Analiz Sonuçları.....	49
Çizelge 4.5. Varyans analizi tablosu.....	51
Çizelge 4.6. H ₃ BO ₃ üretimi için optimum çalışma koşulları	52
Çizelge 4.7. Optimum şartlarda hesaplanan ve gözlenen B ₂ O ₃ çözünme değeri.....	53
Çizelge 4.8. Ürün borik asit ve analiz sonuçları	53
Çizelge 5.1. Zamanın etkisi için yapılan denemeleri Analiz Sonuçları.....	55
Çizelge 5.2. Sıcaklığın Etkisi için yapılan denemelerin analiz sonuçları	56
Çizelge 5.3. Tane Boyutunun etkisi için yapılan deneylerin analiz sonuçları.....	57
Çizelge 5.4. Optimum ve alternatif çalışma şartlarında yapılan deneylerin analiz sonuçları.....	59
Çizelge 5.5. Optimum çalışma şartlarında yapılan deneyde elde edilen ürün borik asit analiz sonuçları	59
Çizelge 5.6. Döngü denemelerinde elde edilen katının analiz sonuçları	60
Çizelge 5.7. Döngü denemelerinde elde edilen ürün borik asit analiz sonuçları.....	60

1. GİRİŞ

Dünya bor rezervlerinin en büyük bölümü ülkemizde bulunmaktadır. Ülkemizin sahip olduğu bor rezervlerinin en büyük kısmını bir kalsiyum borat olan kolemanit oluşturmaktadır. Bununla beraber ülkemiz dünyada kolemanit mineralinin en çok bulunduğu ülkedir. Kolemanit minerali birçok bor ürününün üretiminde bir başlangıç maddesi olmasının yanı sıra doğrudan bir sanayi ham maddesi olarak kullanılabilir. Ülkemizde belirli birkaç bölgede üretilen ve konsantre hale getirilen kolemanitin büyük bir bölümü borik asit üretiminde kullanılırken bir kısmı ise konsantre kolemanit olarak ihraç edilmektedir.

Ülkemiz bor ürünleri üretiminde dünyada ilk sıralarda yer almaktadır. Önceleri sadece konsantre olarak elde edilen ürünlerin yurtdışına ihraç edilmesi şeklinde olan, Türkiye bor endüstrisi son yıllarda yapılan ARGE çalışmaları ve yatırımlar sayesinde önemli atılımlar yaparak rafine bor ürünleri ve uç ürünlerin de üretimine başlamıştır. Bu uç ürünler içerisinde en önemlilerinden biri de şüphesiz borik asittir. Birçok sanayi dalında önemli bir hammadde olan borik asit ülkemizde Eti maden AŞ' nin bandırma ve Emet'teki tesislerinde üretilmektedir.

Borik asit üretimi için kullanılan ana hammadde ülkemizde bol miktarlarda bulunan kolemanit mineralidir. Bu tesislerde kolemanit minerali kırma ve öğütme işlemlerinden sonra derişik sülfürik asit çözeltileri ile muamele edilmektedir. Bu proseste kolemanit ve sülfürik asit arasında gerçekleşen reaksiyon aşağıdaki gibidir.



Proseste ana ürün olarak borik asit ve yan ürün olarak ise kalsiyum sülfat elde edilmektedir. Borik asit soğukta az çözünürken çözünürlüğünün sıcaklıkla önemli oranda arttığı bilinmektedir. Bu nedenle işlem sırasında heterojen çözelti, sıcaklığı yaklaşık 80-95°C'lere ulaşınca kadar ısıtılmaktadır. Kolemanitin sıcak sülfürik asit

Çevre kirlenmesinde en önemli sektörlerden biri olan kimya endüstrisinde, çevre kirlenmesini önlemede alternatiflerden biri, belki de en önemlisi çevre dostu teknolojiler geliştirmektir. Bu bakımdan çevrenin korunması için çevre dostu yeni prosesler ve teknolojiler geliştirilmesi önem arz etmektedir. Bundan dolayı bu çalışmadaki amaçta

hem borik asit elde etmek hem de sera etkisine neden olan CO₂ in tutularak çevreye kötü etkisini azaltmaktır.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Bor Tarihçesi

Bor adının Arapça Buraq veya Farsça Burah kelimesinden geldiği düşünülmektedir. Tarihte Bor'u ilk kez Babilliler altın elde etmek için kullanmışlardır. Bunun için, Tibet göllerinin sığ kesimlerinden çıkarılarak Himalayalar üzerinden Hindistan'a ve oradan da Mezopotamya'ya uzanan yollar kullanılarak ithal edilen Boraks'dan yararlanılmıştır. Eski Yunanlılar ve Romalılar Bor bileşiklerini temizlik maddesi olarak kullanmışlardır. Borik asit 18. yüzyıl başlarında elde edilmiş ve yine aynı yüzyılda G.Amerika'da And Dağları'nda bulunmuştur. 19. yüzyıl başlarında ise elementer bor bulunmuştur (Moseman 1994).

Modern boraks endüstrisi ise 13. yüzyılda boraksın Tibet'ten Avrupa'ya getirilmesi ile başlar (Sarız ve Nuhoğlu 1992). Bor ayrı bir element olarak ilk defa 1808'de Fransa'da Gay-Lussac ile Baron Louis Thenard ve bağımsız olarak İngiliz kimyacı Sir Humpry Davy tarafından bulunmuştur. 1892 yılında ise H. Moissan bor trioksiti magnezyum ile indirgeyerek %95-98 saflıkta bor elde etmiştir (Lagowski 1997).

1828 yılında Franceska Lardoret tarafından İtalya'da Tuscany yakınlarındaki sıcak su kaynaklarında borik asit varlığı saptanmıştır (Bayrak vd 2001). Endüstriyel anlamda ilk boraks madenciliği 1852'de Sili' de başlamış ve hemen hemen tüm dünya tüketimi bu kaynaktan karşılanmıştır. 1864 yılında Kaliforniya' daki tuzlu göllerde borun varlığı saptanmış ve aralıklı üretime geçilmiştir (Sarız ve Nuhoğlu 1992).

Ülkemizde ise ilk bor işletmeciliği 1865 yılında, Susurluk yakınlarında bir Fransız şirketi aracılığı ile başlamıştır (Bayrak vd 2001). Değişik ülkelerde 1927 yılına değin dağınık ve küçük ölçekli işletmeler biçiminde sürdürülen boraks madenciliği, bu dönemde Kaliforniya'daki boraks ve kernit yataklarının bulunması sonucunda değişmiş

ve dünya tüketiminin büyük bölümü bu yataklarda karşılanmaya başlamıştır (Bayrak vd 2001).

2.2. Bor

Atom numarası 5 olan bor, kütle numaraları 10 ve 11 olmak üzere iki kararlı izotoptan oluşur. Yeryüzünde toprak, kaya ve suda yaygın olarak bulunan bir elementtir. Yüksek konsantrasyonda ve ekonomik boyutlardaki bor yatakları, borun oksijen ile bağlanmış bileşikleri olarak daha çok Türkiye ve ABD'nin kurak, volkanik ve hidrotermal aktivitesinin yüksek olduğu bölgelerde bulunmaktadır (DPT 2001).

Bor elementinin atomik özellikleri Çizelge 2.1'de verilmektedir.

Çizelge 2.1. Bor elementinin atomik özellikleri (Constable and Tuğtepe 1952)

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)	Elektron sayısı (yüksüz)
Nötron sayısı	6
Proton sayısı	5
Valans elektronları	2s 2p

2.3. Bor Elementinin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Kristal bor, önemli ölçüde hafiftir, serttir, çizilmeye karşı mukavemetlidir ve ısıya karşı karardır. Bor kırmızı ötesi ışığın bazı dalga boylarına karşı saydamdır ve oda sıcaklığında zayıf elektrik iletkenliğine sahiptir. Yüksek sıcaklıkta iyi bir iletkenidir. Bor hidroklorik ve hidroflorik asitlerle kaynatıldığında bozulmaz. Sadece çok ince

öğütülmüş bor, konsantre nitrat asidi ile yavaş oksitlenir. Saf olarak bor elde etmek zordur. %95–98 safsızlıkta bor, borik asidin magnezyum ile indirgenmesinden amorf halde elde edilir ve safsızlığı baz ve asit ile yıkanarak filtre edilir. Elde edilen bor, oksit ve bor bulunduran bileşikleri içerir ve küçük kristaller halinde koyu kahve renge sahiptir. Ayrıca bor, tungsten yüzeyinde bor oksidin hidrolizi ile elde edilir (Etimaden 2007).

Bor elementinin kimyasal özellikleri morfolojisine ve tane büyüklüğüne bağlıdır. Mikron ebadındaki amorf bor kolaylıkla ve bazen şiddetli olarak reaksiyona girerken kristalin bor kolay reaksiyona girmez. Bor yüksek sıcaklıkta su ile reaksiyona girerek borik asit ve diğer ürünleri oluşturur. Mineral asitleri ile reaksiyonu, konsantrasyona ve sıcaklığa bağlı olarak yavaş veya patlama şeklinde olabilir ve ana ürün olarak borik asit oluşur. Kimyasal olarak ametal olan kristal bor, normal sıcaklıklarda su, hava ve hidroklorik/hidroflorik asitler ile soy davranışlar göstermekte, sadece yüksek konsantrasyonlu nitrik asit ile sıcak ortamda borik aside dönüşebilmektedir (Etimaden 2007).

Bor ısıya ait veya yavaş elektronları çok iyi absorblar ve nükleer kontrol çubuğu ve kılıf olarak kullanılır. Ayrıca nötron detektörü olarak kullanıldığı gibi roket yapımında da faydalanılır. Tutuşma sıcaklığı yüksek ve yanıcı bir madde olan bor, yanma sonucunda kolaylıkla aktarılabilecek katı ürün vermesi ve çevreyi kirletecek emisyon açığa çıkarmaması gibi bir özelliğe sahip olduğundan dolayı katı yakıt hücresi olarak kullanılan bir maddedir. Bunun yanı sıra bor ve bileşikleri, termoelektrik tipindeki elektrik üreticileri ve yüksek sıcaklıkta emniyetle çalışan yarı iletkenler için infrared (kırmızı ötesi) ışınlara saydam olan pencereleri yapmak için malzeme olarak kullanılır. Buna ilaveten, plastik ve metallerin mukavemetini attırmak için bor telleri kullanılır. Çizelge 2.2’de bor elementinin fiziksel özellikleri verilmiştir (Etimaden 2007).

Çizelge 2.2. Bor Elementinin Fiziksel Özellikleri (Etimaden 2007)

Atom Ağırlığı	:10,811 ± 0,005 g/mol
Kaynama Noktası	:2500 ⁰ C
Yoğunluğu	:2,34 g /cm ³
Oksidasyon Sayısı	:3
Elektronegatifliği	:2,0
İyonlaşma Enerjisi	:191 k cal /g atom
Sertliği	:9,3 Mohs
Atom Yarıçapı	:85 pm
Erime Isısı	:5,3 kcal / g atom
Buharlaşma Isısı	:128 kcal / g atom
Kristal Yapısı	:Hekzagonal

2.4. Bor Mineralleri

Bor minerallerinin sayısı oldukça fazladır. Bazı mineraller genellikle her yatakta gözlenirken bazıları çok ender olarak gözlenirler. Pandermitin, sadece dünyada Balıkesir-Susurluk yatağında bulunuşu buna örnek olarak verilebilir. Ticari önemi bulunan Bor Minerallerinin değerleri içerdikleri B₂O₃ ile doğru orantılıdır. Aşağıda bazı bor mineralleri verilmiştir (Etimaden 2007).

Çizelge 2.3. Bor Mineralleri (Etimaden 2007)

TİP	MİNERAL	BİLEŞİM	B ₂ O ₃ (%)	NOTLAR
Hidrojen Boratlar	Sasolit	H ₃ BO ₃	56,3	Doğal borik asittir ve sadece İtalya’da bulunmaktadır
Sodyum Boratlar	Tinkal	Na ₂ B ₄ O ₇ .10H ₂ O	36,5	Tinkal yatakları Eskişehir Kırka’da bulunmaktadır.
	Tinkalkonit	Na ₂ B ₄ O ₇ .5H ₂ O	47,8	Genellikle aksesuar olarak kullanılmaktadır.
	Kernit	Na ₂ B ₄ O ₇ .4H ₂ O	51,0	Kernit yatakları Arjantin’in Tincalayu ve Blanca bölgelerinde bulunmaktadır.
Sodyum-Kalsiyum Boratlar	Üleksit	NaCaB ₅ O ₉ .8H ₂ O	43,0	Üleksit yatakları, Şili, ABD ve Türkiye’de bulunmaktadır.
	Propertit	NaCaB ₃ O ₉ .5H ₂ O	49,6	ABD’de Dealt Walley bor yataklarında bulunmaktadır.
Kalsiyum Boratlar	Kolemanit	Ca ₂ B ₆ O ₁₁ .5H ₂ O	50,8	En büyük rezerv Türkiye’dedir.
	Pandermit	CaB ₁₀ O ₁₉ .7H ₂ O	49,8	Bigadiç ve Kırka bor yataklarında bulunmaktadır.
Kalsiyum Borosilikatlar	Datolit	CaBSiO ₄ OH	24,9	Datolit yatakları esas olarak Rusya’nın Doğu bölgelerinde bulunmaktadır.
Magnezyum Boratlar	Hidroborasit	CaMgB ₆ O ₁₁ .6H ₂ O	50,5	Arjantin’de kolemanit ile birlikte hidroborasit oluşumu da bulunmakta ve ağırlıklı olarak seramik sanayinde kullanılmaktadır.
	Aşarit	MgBO ₂ OH	41,4	Bu mineral oluşumu ağırlıklı olarak Kazakistan’da bulunmaktadır.
	Borasit	Mg ₃ B ₇ O ₁₃ Cl	62,2	Türkiye’de Emet, Kırka, Bigadiç borat yataklarında oldukça sık görülür. Kolemanit, Üleksit bazen Tünelit ve Veaçit-A ile birlikte rastlanır.

2.4.1. Bor minerallerinin sınıflandırılması

Bor mineralleri kimyasal yapıları baz alınarak kendi içinde gruplandırılırlar. Bu gruplar altı başlık altında toplanmaktadır:

I. Kristal suyu içeren boratlar

II. Bileşik boratlar

III. Susuz boratlar

IV. Borosilikat mineralleri

V. Borofloritler

VI. Borik asit

Bu gruplardan bazı önemli örnekler isimleri ve formülleri ile birlikte Çizelge 2.4’de verilmektedir.

Çizelge 2.4. Bor Mineralleri Sınıflandırılması (BOREN 2005)

I		II		III	
Kernit	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Teepleit	$\text{Na}_2\text{B}(\text{OH})_4\text{Cl}$	Jenemejevit	$\text{Al}_6\text{BO}_{15} \cdot (\text{OH})_3$
Probertit	$\text{NaCaB}_5\text{O}_{9.5}\text{H}_2\text{O}$	Bandilit	$\text{CuB}(\text{OH})_4\text{Cl}$	Kotoit	$\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_8$
Üleksit	$\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Borasit	$\text{Mg}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{C}$	Nordenskiöldin	CaSnB_2O_6
Tinkal	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	Suseksit	MnBO_3H	Varvikit	$(\text{Mg}, \text{Fe})_3\text{TiB}_2\text{O}_8$
IV				V	
Datolit	CaBSiO_4OH			Avagadrit	$(\text{K}, \text{Cs}) \text{BF}_4$
Manondonit	$\text{LiAl}_4(\text{AlBSi}_2\text{O}_{10})(\text{OH})_8$			Ferruksit	NaBF_4
Dumortiyerit	$\text{Al}_7\text{O}_3(\text{BO}_3)(\text{SiO}_4)_3$			VI	
Hovlit	$\text{Ca}_2\text{B}_5\text{SiO}_9(\text{OH})_5$			Borik Asit	$\text{B}(\text{OH})_3$

2.4.2. Ticari önemi olan bor mineralleri

Ticari önemi bulunan Bor Minerallerinin değerleri içerdikleri B_2O_3 ile doğru orantılıdır. Bor minerallerinden ticari değere sahip olanları Çizelge 2.5.'de verilmiştir (Roskill 1995; Garrett 1998). Başlıcaları;

Çizelge 2.5. Ticari Öneme Sahip Bor Mineralleri (Roskill 1995; Garrett 1998)

Bor cevheri	Bileşim	Formül	B_2O_3 (%)	H_2O (%)
Tinkal(Ham Boraks)	$Na_2O.2B_2O_3.10H_2O$	$Na_2B_4O_7.10H_2O$	36.5	47.2
Tinkalkonit	$Na_2O.2B_2O_3.5H_2O$	$Na_2B_4O_7.5H_2O$	47.8	30.3
Kernit (Rezorit)	$Na_2O.2B_2O_3.4H_2O$	$Na_2B_4O_7.4H_2O$	50.9	26.4
Uleksit	$Na_2O.2CaO.5B_2O_3.16H_2O$	$Na_2Ca_2B_{10}O_{18}.16H_2O$	43.0	35.6
Kolemanit	$2CaO.3B_2O_3.5H_2O$	$Ca_2B_6O_9.5H_2O$	50.9	21.9
Pandermit	$4CaO.5B_2O_3.7H_2O$	$Ca_4B_{10}O_{19}.7H_2O$	49.8	18.1
Priseit	$5CaO.6B_2O_3.7,5H_2O$	$Ca_5B_{12}O_{23}.7,5H_2O$	50.7	15.4
Borasil	$5MgO.MgCl_2.7B_2O_3$	$Mg_3B_7O_{13}Cl$	62.2	-
Hidroborasit	$CaO.MgO.3B_2O_3.6H_2O$	$CaMgB_{16}O_{11}.6H_2O$	50.5	26.1
Unyonit	$2CaO.2B_2O_3.13H_2O$	$2CaO.3B_2O_3.13H_2O$	37.6	42.1
Aşarit	$2MgO.B_2O_3.H_2O$	$12Mg_2O.B_2O_3.H_2O$	41.4	10.7
Sassolit	$B_2O_3.3H_2O$	$B_2O_3.3H_2O$	56.4	43.6

Kernit (Rasorit): Renksiz, saydam beyaz, uzunlamasına bireysel iğne şeklinde küme kristaller halinde bulunur. Sertliği 3 mohs, özgül ağırlığı $1,95 \text{ gr/cm}^3$ 'dür. B_2O_3 içeriği %51'dir. Üfleç alevinde kabırır ve kolayca eriyerek beyaz karnıbahar biçiminde bir kitle

bırakır. Soğuk suda yavaşça çözünür. Sıcak suda ve asitlerde derhal çözünür. Ayrışınca dehidrasyon ile Tinkalkonit'e dönüşür. Türkiye'de Kırka Boraks yataklarında cevher kütlelerinin alt kısımlarında oluşmuştur. Renksiz, saydam, iğne biçiminde kristalleri grup halindedir. Tek kristallerin uzunluğu 10 cm'ye ulaşır (MTA 2010).

Üleksit: Türkiye'de Emet, Kırka, Bigadiç borat yataklarında yaygın olarak ve Bigadiç yatağında ikinci cevher olarak bulunur. Masif, karnabahar, lifsel, koni, rozet, pamuk yumağı ve çubuksal görünümsergiler. B_2O_3 içeriği %43'tür. Emet yataklarında üç farklı düzeyde rastlanır. Burada kolemanit ve hidrobor asit ile birlikte dir. Kırka'da borat yatakları içinde boraks, kolemanit ve inyonit ile kil tabakaları içinde ise kurnakovit ve inderit ile birlikte bulunur. Dünyada ise Arjantin'de bulunmaktadır (MTA 2010).

Pandermit (Priseit): Beyaz renkte ve masif olarak teşekkül etmiş olup kireçtaşına benzer. Aragonit ile birlikte, sıcak su kaynaklarının meydana getirdiği çökellerde oluşur. Kil ve jips yataklarında da bulunur. B_2O_3 içeriği %49,8'dir. Türkiye'de Bigadiç-Sultançayır ve Kırka-Borat yataklarında nodüler ve bir tona yaklaşan kitleler halinde kil ve jips yataklarının altında bulunur. Kırka'da Ca-Borat zonu üstünde, killi seviye içinde yumrular ve masif kitleler halindedir (MTA 2010).

Probertit: Kirli beyaz, açık sarımsı renklerde olup ışınsal ve lifsi şekilli kristaller şeklinde bulunur. Kristal boyutları 5 mm ile 5 cm arasında değişir. B_2O_3 içeriği %49,6'dır. Kestelek yataklarında probertit ikincil mineral olarak gözlenir. Ancak Emet'te tekdüze tabakalı birincil olarak ve Doğanlar, İğdeköy bölgesinde kalın tabakalı olarak oluşmuştur (MTA 2010).

Hidroborasit: Bir merkezden ışınsal ve iğne şeklindeki kristallerin rastgele yönelmiş ve birbirini kesen kümeler halinde bulunur. Türkiye'de Emet, Kırka, Bigadiç borat yataklarında oldukça sık görülür. B_2O_3 içeriği %50,5'dir. Kolemanit, Üleksit bazen Tünelit ve Veaçit-A ile birlikte rastlanır. İğne şeklinde kristalleri koni biçiminde topluluklar oluşturur. Ayrıca ışınsal dokulu yumrular ve bunların rastgele konumları ile oluşan topluluklar gösterir (MTA 2010).

Kolemanit: Kolemanit yataklarında killer içinde ve cevher boşluklarında iri, parlak ve saydam kristal kümeleri şeklinde bulunur. Tıkız yumrular şeklinde cevher oluşturduğunda, yumrular, çekirdekten dışa doğru yayılan ışımsal kristallerden oluşabilir veya düzensiz mineral kümeleri şeklinde görülebilir. Suda çok yavaş, fakat sıcak HCl içinde oldukça hızlı çözülür, soğuyan çözeltide bor, borik asit (H_3BO_3) olarak ayrılır.

Kolemanit ısıtıldığı zaman su vermekte, üfleme borusu önünde ısıtıldığı zaman parçalanmakta ve alevi sarımsı yeşil bir renge boyamaktadır. Kolemanit, odun kömürü üzerinde ısıtıldığı zaman beyazlaşmaktadır. Kolemanitin sudaki çözünürlüğü 1100 kısım suda 1 kısım olarak verilmiştir.(Kılıç 2005) Bu da kolemanitin, ısıtılıp elenmesi ile içindeki ısıdan etkilenmeyen yabancı maddelerden (özellikle killerden) temizlenmesine yardımcı olur.

Klinopinakoit yüzeyine göre dilinimli, renksiz, cam parıltılıdır. Ekonomi bakımından kısmen önemli olan yatağı California'da Death Valley, Iryoeo idi, bugün ise Anadolu'da Balıkesir, Kütahya, Eskişehir ve Bursa illerinde birçok yerde bulunmaktadır. Burada neojen yaşlı kalker, marn, kil ve tuf tabakaları içerisinde çoğunlukla 2-3 m kalınlığındaki damarlar şeklinde killerle karışık olarak bulunur.

Çizelge 2.6. Kolemanitin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri (Bor Araştırma ve Uygulama Merkezi)

Kimyasal Formülü	$Ca_2B_6O_{11}.5H_2O$
Kristal Biçimi	Çoğunlukla eş boyutlu ve kısa prizmatik kristalli; masif, kompakt,tanesel.
Kimyasal Bileşimi(%)	27,28 CaO, 50,81 B_2O_3 ,21,91 H_2O
Sertlik	4,5 Mohs.
Özgül Ağırlık	2,42 gr / cm^3 .
Renk ve Şeffaflık	Renksiz, beyaz; şeffaf, yarı şeffaf

2.5. Dünyada ve Türkiye’de Kolemanit

Türkiye’de kolemanit yatakları Batı Anadolu bölgesinde, merkezleri Mustafa Kemal Paşa, Balıkesir, Bigadiç ve Emet olan sahalarda toplanmıştır. Bursa’nın Mustafa Kemal Paşa ilçesine bağlı Kestelek köyünde bilinen tek borat yatağı, kolemanit patatesleri veya yumrularından oluşmaktadır. Siyah ve gri renkli killerin ara tabakalarında bulunur. Kolemanit içinde dev kazanları andıran boşluklar olup, bu boşluklarda 5-6 cm uzunluğunda monoklinal kolemanit kristalleri meydana gelmiştir. Bazı kolemanit patatesleri 500–1000 kg ağırlığına erişir. Balıkesir’in Bigadiç ilçesi civarındaki borat yatakları ana cevher kolemanit olmakla beraber, yatakların bazılarında inyoit, üleksit, pandemit, havlit, hidroborasit, meyerhofferit veterçit bulunmaktadır. Kütahya’nın Emet bölgesinde ana cevher kolemanit olup, bazı ocaklarda az miktarda üleksit, sölestin (SrSO_4), realgar (As_2S_2), orpiment (As_2S_3) ve kalsit (CaCO_3)’e rastlanmaktadır. Bazılarında ortadaki boşlukta mavi renkli, uzun, ortorombik sölestin kristallerine rastlanır. Orpiment ve realgar, killerin boşluk ve çatlaklarında çok ufak kristal toplulukları şeklinde çökelmişlerdir. Kolemanit kristalleri monoklinik şekillerde olup, genellikle kısa prizmalar halinde bulunmaktadırlar. Kolemanit görünüşte feldspara, kalsite ve diğer bazı sparlara benzemektedir, fakat üfleme borusu (blow-pipe) testi ile onlardan ayırt edilebilmektedir (Kayadeniz vd. 1979).

Türk kolemanitlerinin arsenik içeriği literatürde çok farklı olarak verilmektedir. Özellikle arsenikli olan kolemanit örnekleri üzerinde yapılan incelemeler arsenik miktarının en fazla 500 ppm civarında olduğunu ortaya koydu. Kaldı ki ana yatakta bu tür cevherin miktarı %1-3 değerini aşmamaktadır. Diğer taraftan, Türk kolemanitlerinden 50 ppm’i geçmeyecek şekilde arsenik garantisi istenildiği belirtilmektedir (Kayadeniz vd 1979). Borik asit ve boraks üretiminde kullanılan arsenikli kolemanit miktarı ana cevherde %10 oranında bile olsa arsenik içeriği gene bu sınır değerinin altında kalmaktadır (Aydın vd 2003).

Dünya bor mineralleri rezervleri ülkeden ülkeye değişiklikler gösterdiğinden, güvenilir ve kesin rezerv değerleri ortaya koymak oldukça güçtür. Bu da bor elementinin

Dünya üzerinde yer alan ülkeler için taşıdığı stratejik önemi gözler önüne sermektedir. Günümüzde Dünya bor rezervlerinin ve üretiminin en fazla olduğu iki ülke olan A.B.D. ve Türkiye'de yayınlanan verilere göre Dünya toplam görünür rezervi 442.000.000 ton B_2O_3 eşdeğerlikli olarak tahmin edilmektedir. Bu değerlere muhtemel ve mümkün rezervler de eklendiğinde dünya bor rezervlerinin 2004 genel toplamı 1.176.000.000 ton B_2O_3 olmaktadır. Önemli üretici ülkelerin bu üretimdeki payları sırasıyla, Türkiye %33, A.B.D. %28, Rusya %23 ve diğer ülkeler %16 düzeyindedir. Çizelge 2.7'de dünya bor rezervi verilmiştir. Dünyadaki önemli bor yatakları Türkiye'de bulunmaktadır. Ülkemizin kuzey-batı bölümünde bulunan ve bilinen bor yatakları dört bölgede yoğunlaşmış olup, yaygın olarak bulunan bor mineraller ise tinkal, kolemanit ve üleksit'tir. Bu bölgeler doğudan batıya doğru, Eskişehir-Seyitgazi-Kırka, Kütahya-Emet, Bursa Mustafa Kemalpaşa-Kestelek, Balıkesir-Bigadiç'tir. Türkiye'deki bor cevheri nispeten dar bir sahada büyük yataklar halinde konuşlanmış olup, açık ocak yöntemleriyle üretim yapılabilmektedir. Aynı zamanda, bor cevherinin zenginleştirilmesi de nispeten kolaydır. Türkiye bor madenleri işletmeciliğini tekel konumunda bir kamu kuruluşu olan Eti Maden işletmelerine bağlı dört işletme tarafından yapılmakta olup, işletme bazında bor rezervleri Çizelge 2.8'de verilmiştir.

Çizelge 2.7. Dünya Bor Rezervleri (Bin Ton-B₂O₃) (Etimaden 2007)

Ülke	Görünür Ekonomik Rezerv	Muhtemel Rezerv	Toplam Rezerv	Toplam Rezervdeki Pay (%)	Rezerv Ömrü (Yıl)
Türkiye	227.000	624.000	851.000	72,20	389
ABD	40.000	40.000	80.000	6,80	55
Rusya	40.000	60.000	100.000	8,50	69
Çin	27.000	9.000	36.000	3,10	25
Şili	8.000	33.000	41.000	3,50	28
Bolivya	4.000	15.000	19.000	1,60	13
Peru	4.000	18.000	22.000	1,90	15
Arjantin	2.000	7.000	9.000	0,80	6
Kazakistan	14.000	1.000	15.000	1,30	10
Sırbistan	3.000	0	3.000	0,30	2
TOPLAM	369.000	807.000	1.176.000	100	612

Çizelge 2.8'den de görüldüğü gibi, Türkiye'nin 2.071.500.000 ton bor rezervi bulunmakta olup, B₂O₃ bazında ise 564.000.000 ton civarındadır. Bu rezervin(B₂O₃bazında) %69,9'nu (394 milyon ton) kolemanit cevheri, %27,7'sini (156 milyon ton) tinkal cevheri ve %2,5'ini de (14 milyon ton) üleksit cevheri oluşturmaktadır. İşletme bazında bor rezervi ise, Emet Bor işletmesinin (%39,9) ilk sırada olduğu ve bu işletmeyi Bigadiç Bor işletmesi (%29,6+%2,5), Kırka Bor işletmesi (%27,7) ve Kestelek Bor işletmesinin (%0,3) izlediği görülmektedir (Etimaden 2007).

Çizelge 2.8. İşletmeler itibariyle Türkiye Bor Rezervi ($\times 10^6$ ton) (Etimaden 2007)

Rezerv Yeri	Cevher	Rezerv	Rezerv (B_2O_3)	Tenör (% B_2O_3)
Eskişehir Kırka Bor İşletmesi	Tinkal	604	156	26-27,5
Balıkesir Bigadiç Bor İşletmesi	Üleksit	49	14	28-30
Bigadiç Bor İşletmesi	Kolemanit	576	167	28-30
Kütahya Emet Bor İşletmesi	Kolemanit	835	225	26-30
Bursa Kestelek Bor İşletmesi	Kolemanit	7,5	2	29-31
TOPLAM		2.071,5	564	

2.6. Türkiye bor yatakları

Türkiye'nin bilinen bor yataklarının tümü Batı Anadolu'da yer almaktadır. Günümüze kadar saptanmış olan bor yatakları, Marmara denizinin güneyinde, doğu-batı doğrultusunda yaklaşık 300 km'lik ve kuzey-güney doğrultusunda ise 150 km'lik bir alan içinde Bigadiç, Sultançayır, Kestelek, Emet ve Kırka bölgelerinde bulunmaktadır. Kırka dışındaki tüm bor yataklarında kolemanit egemen mineraldir. Diğer taraftan bor yataklarının ayrıntılı mineralojisi önemli derecede farklılıklar gösterir (Helvacı 2003).



Şekil 2.1. Türkiye’deki Bor Yatakları

2.6.1. Sultançayır (Susurluk) bor yatağı

Türkiye’nin bilinen en eski bor yatağıdır. Bu yatakta egemen mineral pandermittir. Kolemanit ve havlit ise çok düşük ölçüde bulunmaktadır. Yatak 1954 yılında rezervin bittiği gerekçesiyle kapatılmıştır (Helvacı 2003).

2.6.2. Kırka bor yatakları

Kırka tinkal yatağı Eskişehir ilinin 60 km güneybatısında yer almaktadır. Yataktaki başlıca bor mineralleri tinkal, kolemanit ve üleksittir. Bu minerallere ilaveten yatakta tinkalkonit, tünelit, kurnakovit, inyoit, meyerhofferit ve hidroborasit mineralleri de oluşmuştur. Boraks konsantrasyonunun en yüksek olduğu yer, yatağın merkezi olan Sarıkaya’dır (DPT 1995). Kırka boraks yatağı dünyanın en büyük rezervine sahip olup, yatağın ortalama B_2O_3 tenörü %26-26,7’dir (Kılıç 2004).

2.6.3. Emet bor yatakları

Emet bor yatakları Kütahya ilinin 60 km batısında yer almaktadır. Bölgedeki başlıca borat zonları; Hisarcık, Espey, Killik ve Harmanköy yörelerindedir. Yataklarda en çok bulunan bor minerali kolemanittir. Yan bor mineralleri olarak meyerhofferit, üleksit,

tunelit, terugit, hidroborasit ve veatcit görülür (DPT 1995). Emet bor yataklarının B_2O_3 içeriği yaklaşık %26-28'dir (Kılıç 2004).

2.6.4. Bigadiç bor yatakları

Bigadiç bor yatakları, Balıkesir ili Bigadiç ilçesinin kuzeydoğusunda yer almaktadır. Başlıca mineraller kolemanit ve üleksittir. Kolemanit yataklarındaki arsenik oranı çok düşüktür ki bu özellik cevherin önemini artırmaktadır (DPT 1995). Yataklardaki kolemanit ve üleksitin B_2O_3 içeriği ortalama %28-30'dur (Kılıç 2004).

2.6.5. Kestelek bor yatakları

Kestelek kolemanit yatağı Bursa ilinin Mustafa Kemal Pasa ilçesinin güneydoğusunda yer almaktadır. Yataklardaki başlıca bor minerali kolemanit olup, hidroborasit, probertit, meyerhofferit, ve üleksit yan mineraller olarak görülür (DPT 1995). Yatağın ortalama tenörü %29-31 B_2O_3 'dür (Kılıç 2004).

2.7. Borun Kullanım Alanları

Çok çeşitli sektörlerde kullanılan bor mineralleri ve ürünlerinin kullanım alanları giderek artmaktadır. Üretilen bor minerallerinin %10 'a yakın bir bölümü doğrudan mineral olarak tüketilirken geriye kalan kısmı bor ürünleri elde etmek için kullanılmaktadır.

2.7.1. Cam ve cam elyafı sanayi

Ergimiş cama %7 bor oksit verecek şekilde bor pentahidrat veya üleksit probertit katılmaktadır. Maliyetine bağlı olarak sulu veya susuz tipleri kullanmakta, bazen borik asitten yararlanılmaktadır. Kullanılan bor oksitin %24'ü A.B.D.'de, %14'ü Batı Avrupa'da yalıtıcı cam elyafı üretiminde tüketilmektedir. Binalarda asbestin yerine ısı

ve ses yalıtımında kullanılan cam elyafları, malzemelerde sertlik ve dayanıklılık kazandırmakta, ayrıca malzemenin de hafif olmasını sağlamaktadır. Bu nedenle plastiklerde, lastiklerde, sınaî elyaflarda, otomotiv, uçak ve diğer sanayi sektörlerinde çelik ve diğer metallerin yerine, spor malzemelerinde kullanılmaktadır. İngiltere'de oto başına 70-75 kg cam yünü tüketilmektedir. Bu gibi ürünlerde rafine kolemanit tercih edilmektedir. Camın ısıya dayanımının artması ve cam imalatı sırasında çabuk ergimesini ve devitrifikasyonun önlenmesini sağlayan bor, aynı zamanda camın yansıtma, kırma, parlama gibi özelliklerini de artırmaktadır. Ayrıca bor camı asite ve çizilmeye karşı korur. Cam eriyiğinin %0,5 ile %0.23'ü bor oksitten oluşmaktadır. Ateşe dayanıklı olan Pyrex camlarda %13,5 B₂O₃ vardır (Acarkan 2002).

2.7.2. Sabun ve deterjan sanayi

Temizleyici maddeler klorlu veya peroksitli bileşiklerdir. Deterjanların ağırlığının %20-25'i sodyum perborattır. En önemli rakip mallar sodyum hidroksit, sodyum hipoklorit ve hidrojen peroksittir. Bulaşık deterjan üretiminden çok çamaşır deterjanı üretiminde tercih edilmektedir. Perborat ürününün %90'nı çamaşır deterjanı üretiminde kullanılmaktadır. Ancak bilinçsiz ve aşırı deterjan kullanımı nedeniyle, atık suların içerisindeki bor oranı yükseldiğinden çevre kirlenmesine sebep olmakta ve günümüzde bu konuda yoğun tartışmalar yapılmaktadır. Özellikle balıklarda manfaka hastalığı olarak bilinen bir hastalığın bordan kaynaklandığı bilinmektedir (Acarkan 2002).

2.7.3. Metalürji sanayi

Metalürjide yararlanılan özellikler:

- Ergime sıcaklığını düşürür.
- Cürufun akışkanlığını azaltır.
- Çeliği sertleştirir.
- Fırın tuğlalarının aşınmasını azaltır.

Demir-elik hammaddelerinin ergime sıcaklığını düşürmek suretiyle tüketilen enerjide tasarruf sağlar. Bor türevlerinin kendisinin ya da elik ile alaşımlarının yüksek sertliği nedeniyle aşındırıcı ve kesici aletlerde kullanılır. Son dönemlerde manyetik ayırıcılarda kullanılmasıyla devrim yaratan, sürekli yüksek manyetik alan şiddeti oluşturan magnetlerin içinde nadir metallerin yanı sıra bor da bulunmaktadır. Bor, kaplama sanayinde kullanılan elektrolitlerin oluşturulmasında ve lehimleme işlemlerinde de kullanılmaktadır (Acarkan 2002).

2.7.4. Tarım sektörü

Bor tarımda gübre, herbisit, pestisit ve algisit üretiminde kullanılmaktadır. Herbisitler bitkiye kritik bir miktardan fazla verildiği zaman toksik etki gösterir. Ayrıca sulu bakır metaborat, kereste ve diğer selülozik maddelerde fungusit olarak işlev görmektedir. Bitkinin beslenmesi için az miktarda bor'a ihtiyaç vardır. Bitkilerde şekerin hücre zarından geçişini kolaylaştırdığı için büyümede etkilidir. Topraklarında bor oranı düşük olan ülkelerde gübrelere katkı maddesi olarak toprağa %1-3 oranında bor verecek şekilde kullanılmaktadır. Bor oranı yüksek olan topraklarda ise verim düşürücü etkisi olmaktadır. Yeni üretilen, keresteyi böceklerden korumak için borik asit veya boraks pentahidrat banyosu kullanılmaktadır. Dizel ve uçak yakıtlarında gelişen fungilerin önlenmesi için borik asit esteri kullanılmaktadır. Karınca ve hamam böceği için de etkili bir öldürücüdür (Acarkan 2002).

2.7.5. Nükleer uygulamalar

Atom reaktörlerinde borlu çelikler, bor karbürleri ve titanbor alaşımları kullanılır. Paslanmaz borlu elik, nötron absorbanı olarak tercih edilmektedir. Yaklaşık her bir bor atomu bir nötron absorbe etmektedir. Atom reaktörlerinin kontrol sistemleri ile soğutma havuzlarında ve reaktörün alarm ile kapatılmasında B10 kullanılır. Ayrıca, nükleer atıkların depolanması için kolemanit kullanılmaktadır (Bor Araştırma ve Uygulama Merkezi).

2.7.6. Otomobil hava yastıkları ve antifriz

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

2.7.7. Atık temizleme

Sodyum borohidrat, atık sulardaki civa, kurşun, gümüş gibi ağır metallerin sulardan temizlenmesi amacıyla kullanılmaktadır (Bor Araştırma ve Uygulama Merkezi).

2.7.8. Sağlık sektörü

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 düşünülenin 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.

Besinlerin yanı sıra kullandığımız deterjan ve kozmetik ürünler ile de bor, günlük yaşantımızda iç içe olduğumuz bir elementtir. Farklı formüllerde (sodyum perborat vs.) deterjan sanayinde kullanılan bor, ev temizliğinde, kişisel bakım ürünlerinde ve endüstriyel alanda ağartıcı ve bakterilere karşı koruyucu olarak karşımıza çıkmaktadır. Kozmetik sektöründe ürüne kazandırdığı yumuşaklık, yapışkanlık ve dayanıklılık özellikleri sebebi ile tercih edilen bir elementtir (BOREN 2005)

2.7.9. Yanmayı önleyici (geciktirici) maddeler

Bor, kendisinin oksit olması ve ergime ısısının 2300°C olması nedeniyle yanmaya karşı oldukça dayanıklıdır. Bu özelliğinden dolayı yanmayı önleyici madde olarak kullanılır veya bu özellikteki maddelerin içerisine değişik oranlarda katılır. Özellikle, çinko borat, boraks, amonyum florborat ürünleri olan yangın önleyiciler antimuan trioksit ile birlikte kullanılmakta olup dumanın emilme hızını uzattığı, kor halindeki ateşi çabuk bastırdığı için daha üstün bir üründür. Ancak maliyetleri (Alümina trihidrat, magnezyum hidroksit) bileşimli olan yangın önleyicilere nazaran daha yüksektir (Acarkan 2002).

2.7.10. Yakıt

Sodyum tetraborat, özel uygulamalarda yakıt katkı maddesi olarak kullanılmaktadırlar. Daha önce Amerikan Donanması tarafından uçuş yakıtı olarak kullanılmıştır. Karboranlar için Amerikan Deniz Araştırma Ofisi ve Amerikan Ordusu tarafından katı roket yakıtı olarak kullanılması için araştırmalar yapılmıştır. Şu anda Amerikan askeri ihtiyacı ise Callery Chemical Co. tarafından işletilmekte olan tesisten karşılanmaktadır. Diboran, B_2H_6 ve B_5H_9 gibi bor hidrürler; uçaklarda yüksek performanslı potansiyel yakıt olarak araştırılmışlardır. Boranlar, hidrojenle karşılaştırıldığında daha yüksek performansla yanmaktadır. Fakat pahalı, toksik ve yakıldığında açığa çıkan bor oksit çevresel açıdan uygun değildir (Bor Araştırma ve Uygulama Merkezi).

2.8. Türkiye’deki Bor’un İşletim Sistemi ve Ülke Ekonomisindeki Yeri

Türkiye’de başta bor olmak üzere stratejik değeri olan madenlerin 1970’li yıllara kadar üretim ve ihracatı yabancıların işletmesindeydi. Daha sonra 1978’de 2172 sayılı yasa ile devletleştirilerek Eti Holding’e devredilmiştir. 1983 yılında ise Bor tuzları trona ve asfaltit ile nükleer enerji hammaddelerinin işletilmesini düzenleyen 2840 sayılı kanun çıkartıldı. Bor kaynakları halen devlet tekelinde olup, Eti Maden tarafından işletilmektedir (Anonim 1973).

Bir ton borun 400 Amerikan Doları civarında olduğu kabul edildiğinde ve Türkiye’nin toplam olarak yaklaşık 644 milyon ton bor rezervine sahip olduğu göz önüne alındığında, bu cevherin Türkiye’de çok önemli bir ölçüde zenginlik kaynağı olduğu daha iyi anlaşılır. Yaklaşık olarak 260 milyar dolar değerinde olan bu rezerv ülkemizin 106 milyar dolar olan dış borcunun yaklaşık 2 katına denk değerdedir. Ham haldeki değeri yaklaşık 1 trilyon dolar olan bor cevherleri işlendiği zaman değeri 6-7 trilyon dolara ulaşmaktadır (Önal 2001).

Ayrıca, bor ihracatından dolayı, halen ülkemize 230-240 milyon dolarlık bir gelir elde edilmektedir. Dünya bor ticaretinin hacmi ise 1 milyar 250 milyon olduğu kabul edilirse Türkiye’nin bor pazarından yeterince pay alamadığı görülmektedir. Dünyada mevcut üretimin %30’unu Türkiye yaparken, pastadan aldığımız pay %20-22 arasında değişmektedir. Oysa ki, Amerika %45 civarında üretim yapmasına rağmen, pastadan %55-60’lık bir dilim aldığı bilinmektedir. Fakat her şeye rağmen Eti Maden tarafından işletilen bor madenlerinin üretimi 1975 yılında dünya bor üretiminin %11’i iken günümüzde bu oran %31 düzeyine çıkmıştır. Yukarıdaki verilerden de anlaşıldığı üzere Türkiye’nin bor minerali rezervlerinde diğer ülkelere göre ezici bir fazlalık bulunmaktadır. Şu anda dünya maden piyasasında Eti Holding başı çekerken onu %10’luk rezervi ile US Borax takip etmektedir (Anonim 1973, Önal 2001).

2.9. Borik Asit

Birçok sanayi alanında kullanılan borik asit, dünyanın çeşitli yerlerinde olduğu gibi Türkiye’de de üretilmektedir. Borik asit; antiseptikler, bor alaşımları, nükleer, yangın geciktirici, naylon, tekstil, gübre, katalist, cam, cam elyafı, emaye, sır sanayilerinde kullanılmaktadır. Avrupa ülkeleri ve Türkiye’de borik asit kolemanitten üretilir. Yaklaşık 100.000 ton borik asit üretim kapasitesine sahip batı Avrupa’daki tesislerde genellikle Türk kolemanitleri kullanılmaktadır. Türkiye’de borik asit, Etibank’ın Bandırma’daki tesislerinde üretilmektedir. Bandırma Borik asit ve boraks fabrikaları Türkiye’de tinkal yatakları bulunmadan önce kurulmuştur ve 1967 yılında kolemanitten boraks ve borik asit üretimine başlanmıştır. Tinkal rezervlerinin bulunmasından sonra boraks üretimi için tinkal kullanılmaya başlanılmıştır. Borik asit üretimi için kolemanit kullanılmaya devam edilmektedir. Türkiye’de borik asit üretimi tüketimin üzerindedir. Yurt içi borik asit tüketimi yılda 2000 ton civarındadır. Borik asit üretimi ihracata dönüktür. Yılda yaklaşık 15.000 ton borik asit ihraç edilmektedir. Borik asit çok özel amaçlar için az miktarlar dışında ithal edilmemektedir. İhracatın ve üretim kapasitesinin artırılmasına çalışılmaktadır. Ticari olarak önemi olan bor oksit (B_2O_3) dür. Genellikle borik asitten uygun sıcaklıkta su kaybettirilerek elde edilir. Renksiz cam görünüşlüdür. Oda sıcaklığında higroskopiktir. Ticari olarak satılan bor oksit genellikle %1 su içermektedir. (Bedri ve Tolun 1979).

Çizelge 2.9. Borik Asit Özellikleri

Kimyasal Formülü	H_3BO_3
Molekül Ağırlığı (g/mol)	61,84
Özgül Ağırlığı (15 ⁰ C’de)	1,435
Erime Noktası (⁰ C)	185
Suda Çözünürlüğü (0 ⁰ C, g/100 ml)	2,66
Suda Çözünürlüğü (100 ⁰ C, g/100 ml)	40,2
Gliserinde Çözünürlüğü (20 ⁰ C, g/100 ml)	22,2
Etanolda Çözünürlüğü (25 ⁰ C, g/100 ml)	0,24

Çizelge 2.10. Borik asidin 100 ml sudaki çözünürlüğü

Sıcaklık (°C)	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
g	2.66	3.57	5.04	6.60	8.72	11.54	14.81	16.73	23.75	30.38	40.25

2.10. Bor Oksit (Susuz Borik Asit- B_2O_3)

Bor oksit ve susuz boraks cam sanayinde çok kullanılmaktadır. Yüksek sıcaklıkta borik asitten su buharlaşırken B_2O_3 kaybı artmaktadır. Enerji ve hammadde kaybı açısından borik asitin yerine B_2O_3 kullanıldığında, cam üretim prosesinde bor oksit avantaj sağlamaktadır. Bor oksit'in fiziksel özellikleri su içeriğine ve geçirdiği ısı işleme göre değişmektedir. ABD'de iki ayrı kalitede bor oksit ticari olarak üretilmektedir. Yüksek kaliteli %99'luk B_2O_3 rafine ve granüle borik asit'in cam fırınlarında ergitilmesi sonucu elde edilir. Ergitilen cam halindeki bor oksit soğuk merdaneler üzerinde soğutulur, kırılır, elenir, nem geçirmeyen ambalajlara alınır. Saf ve pahalı bir üründür. %96-97'lik ucuz borik oksit elde etmek için boraks ve sülfürik asit karışımı ergitme fırınlarında 750 °C'de ergitilir. B_2O_3 ve Na_2SO_4 iki ayrı tabaka halinde ayrılır. Pek çok işlem için saflığı yeterlidir ve fiyatı da saf olanın yarısı kadardır. Bor oksit, porselen sırlarının hazırlanmasında, çeşitli camlarda, ergitme işlemlerinde, seramik kaplamada kullanılır. Gelecekte fiberglas sanayinin en büyük kullanıcı olacağı tahmin edilmektedir. Ayrıca bor oksit pek çok organik reaksiyonun katalizörüdür. Pek çok bor bileşiğinde başlangıç maddesidir, örneğin bor halojenürler, bor esterler, bor karbürler, bor nitrürler ve metalik borürler bunlardandır (Sertkaya 2007).

2.11. Borik Asit Üretim Yöntemleri

2.11.1. Üleksitten borik asit üretimi ve üleksitin çözündürülmesiyle ilgili çalışmalar

Üleksit mineralinden HCl ile H_3BO_3 üretimi için, üleksit minerali ile hidroklorik asit arasındaki reaksiyon sonunda meydana gelen karışım (pulp) soğutulup süzülerek katı

H_3BO_3 mineraldeki bir miktar kil ile birlikte kristallenerek çözeltiden ayrılmıştır. H_3BO_3 sıcak su çözülüp süzülerek kilden ayrılmıştır. Bu çözeltinin soğutulması ile H_3BO_3 saf olarak kristallendirilmiş ve elde edilen H_3BO_3 kristalleri santrifüj filtrede ayrılarak kurutulmuştur. Reaksiyon sonunda meydana gelen karışımın süzülmesi ile elde edilen çözeltide NaCl ve $CaCl_2$ yanında bir miktar borik asit (%3.8 oranında) kalmıştır. Bu çözeltiye pH 10 un üstüne çıkıncaya kadar sönmüş kireç ilâve edilerek $Ca(BO_2)_2 \cdot 6H_2O$ formülünde kalsiyum meta borat heksahidrat elde edilmiştir.(Kocakuşak vd. 1998)

Üleksitin CO_2 ile doyurulmuş amonyak çözeltilerindeki çözünme kinetiğinin araştırıldığı bir çalışmada, amonyak konsantrasyonu, tane boyutu, karıştırma hızı, katı/sıvı oranı, reaksiyon sıcaklığı ve karbondioksit gazı akış hızı parametre alınarak incelenmiştir. Bu inceleme sonucunda üleksitin çözünme hızının birinci mertebe yalancı homojen reaksiyon modeline göre tanımlanabileceği bulunmuştur. Çözünme prosesi için aktivasyon enerjisi 55 kJ.mol^{-1} olarak belirlenmiştir (Künkül vd. 1977).

Küçük ve arkadaşları konsantre üleksit'in $(NH_4)_2SO_4$ çözeltileri içerisinde çözündürülmesinin optimizasyonu incelenmiştir. Denemelerde, reaksiyon sıcaklığı, katı-sıvı oranı, tane boyutu ve reaksiyon süresi parametre olarak seçilmiştir. Konsantre üleksit'in amonyum sülfat çözeltilerinde çözünmesinin optimum olduğu değerler “Taguchi Metodu” kullanılarak aşağıdaki gibi belirlenmiştir.

Reaksiyon sıcaklığı: $88^{\circ}C$

Katı-Sıvı oranı : $0,1 \text{ g.ml}^{-1}$

Tane boyutu : -170 mesh

Reaksiyon süresi : 20 dakika

Belirlenen bu optimum şartlarda %98,36 lık bir çözünme elde edilmiştir (Küçük vd. 2005).

Kocakerim ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada karbondioksit ile doyurulmuş sularda kalsine üleksitin çözünürlüğünün optimizasyonunu incelenmiş ve reaksiyon sıcaklığı, katı/sıvı oranı, tane boyutu ve karıştırma hızı parametre olarak seçilmiştir. Çalışmada bu prosesin sanayide uygulanabilirliğinin araştırılması amacı ile üleksitin CO₂ ile doyurulmuş sularda çözünmesinin optimum şartları Taguchi Metodu kullanılarak incelenmiş, optimum şartlar sıcaklık 70⁰C, katı/sıvı oranı 0,05 g.mL⁻¹, tane boyutu -30 mesh, reaksiyon süresi 150 dk ve karıştırma hızı 300 dev.dk⁻¹ olarak tespit edilmiştir. Bu şartlarda deneysel olarak %98'lik bir çözünürlük elde edilmiştir (Kocakerim vd. 1993).

2.11.2. Tinkalden borik asit üretimi ile ilgili çalışmalar

Tinkalden borik asit eldesinde farklı bir çok yöntem çalışılmıştır. Uygulanan bir yöntem tinkal konsantresinin nitrik asit veya klorik asit ile çözülerek borik asit elde edilmesidir (Balkan vd. 1979). Ancak kuvvetli asidik ortamdan dolayı kullanılan ekipmanların ömrü kısa olmakta, borik asit maliyeti artmaktadır. Diğer bir yöntem ise tinkal konsantresinin 80⁰C 'daki sulu çözeltisinin elektrolizi ile borik asit üretilmesidir (Tolun vd. 1981). Fakat enerji sarfıyatı çok yüksek olduğundan yöntemin uygulaması şu an mümkün görülmemektedir. Bu nedenle, genelde tinkalden başlayarak borik asit eldesinde sülfürik asit kullanılmıştır.

Literatürde sülfürik asit kullanılarak tinkalden borik asit ve sodyum sülfat üretiminde genel olarak iki farklı yöntem uygulanmaktadır. Birinci yöntem sodyum sülfatın sıcakta üretimini kapsamaktadır. Bu yöntemde dayanan temel nokta borik asidin çözünürlüğünün sıcaklıkla artması (100⁰C'a kadar), sodyum sülfatın çözünürlüğünün ise yaklaşık 33⁰C'a kadar artması, fakat bu sıcaklıktan sonra hafifçe azalmasıdır. Bu yöntemde sodyum sülfatın, yüksek sıcaklıkta (95-99⁰C) çözeltiden borik asit kristallendirilmeden önce kristallendirilmesiyle veya çözeltide borik asit düşük sıcaklıklarda (35-45⁰C) kristallendirildikten sonra, çözeltinin tekrar kaynatılarak suyunun buharlaştırılıp sodyum sülfata doymun hale getirilmesinden sonra sodyum

sülfatın kristallendirilmesi yoluyla elde edilmektedir (Newman 1932, Taylor 1953, Taylor 1956).

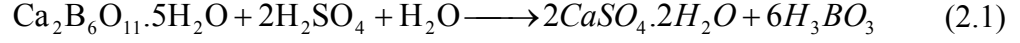
Uygulanan ikinci yöntem ise sodyum sülfatın borik asit çözeltisinden soğukta kristallendirilerek ayrılmasını öngörmektedir (Bedri ve Tolun 1979). Bu yöntemde sodyum sülfat, çözeltide borik asit kristalleri elde edildikten sonra çözeltinin daha düşük sıcaklıklara soğutulması ile elde edilir. Burada elde edilen sodyum sülfat dekahidrat halindedir. Sodyum sülfat dekahidrat fazla bir kullanım alanına sahip olmadığından yüksek sıcaklıklara ısıtılarak susuz hale getirilmesi gerekmektedir. Bu ise sistemin dezavantajı olup, ilave bir proses maliyeti anlamına gelmektedir. Ayrıca, soğukta uygulanan yöntemde borik asit eldesinden sonra sodyum sülfat eldesi için kullanılacak çözelti içerisindeki fazla asidin çeşitli ilaveler ile (örneğin, saf boraks dekahidrat, metaborat, sodyum hidroksit) nötr hale getirilmesi gerekmektedir. Bunun nedeni, sodyum sülfatın kristalisasyonunun nötral ortamda yapılması zorunluluğu ve proses evaporatörüne nötral çözelti döngüsü sağlamak amacıyla (Bedri ve Tolun 1979).

Mergen ve arkadaşları tinkalden borik asit üretimi üzerine bir çalışma yapmışlardır. Bu çalışmada tinkal 98°C sülfürik asitle çözündürülmüştür. Ardından önce 70°C ve 35°C de borik asit kristalizasyonu yapılmıştır. Kalan çözelti 98°C de sodyum sülfat kristalizasyonu yapılmış ve filtrasyon edilmiştir. Sonuçta farklı hammaddeler kullanılarak yapılan borik asit üretim çalışmasında minimum verim %83 olup, minimum borik asit safiyeti %95'dir. Seyreltik çözeltisi kullanılarak %91 verimle yaklaşık %96 safiyette ham borik asit üretilmiştir. Ham borik asit safiyeti çözme yöntemi rafinasyonu ile %99.95'e yükseltilmiştir (Mergen vd. 2001).

2.11.3. Kolemanitten borik asit üretimi ve kolemanitin çözündürülmesiyle ilgili çalışmalar

Literatürde kolemanitten borik asit üretimi ile ilgili birçok çalışma vardır. Türkiye'de Etimaden tarafından sülfürik asit ile kolemanitten borik asit elde edilmektedir.

Kolemanitten sülfürik asit ile borik asit eldesi

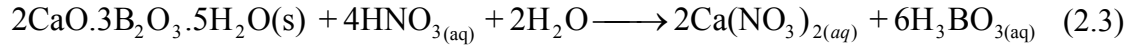


reaksiyonundan yararlanılarak gerçekleştirilmekte ve yürütülen proseste kolemanit önce 65 mesh (-0.2µm) olacak şekilde öğütülmekte ve sülfürik asit ile reaksiyona sokularak çözeltiye alınmaktadır. Çözülmeyen maddelerle $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ çökeltisini ihtiva eden çözelti, ilk önce vakum bant filtrede, daha sonra basınçlı filtrede süzülmemektedir, kristallendirme işleminden önce Ca, Mg, Fe, Fe^{+++} , Al^{+++} vb. iyonlarını tutmak için konularak bir iyon değiştirici gerek elde edilecek borik asidin ve gerek devredecek ana çözeltinin saflığı açısından önemlidir. Temiz çözelti vakum kristalizatörde soğutulmakta ve santrifüje verilmektedir. Elde edilen borik asit kristalleri akışkan yatak kurutucuya beslenmekte ve bir kovalı taşıyıcı vasıtası ile borik asit deposuna gönderilmektedir (Etimaden 2007).

Girgin ve Ayabak 2004'te yaptığı bir çalışmada kolemanitten $\text{HCl-H}_2\text{O}$ ve HCl etil alkol karışımı ile borik asit üretimini incelemişlerdir. Bu çalışmada; kolemanit konsantresinden $\text{HCl-H}_2\text{O}$ (sulu), $\text{HCl-C}_2\text{H}_5\text{OH-H}_2\text{O}$ (karışık sulu) ve $\text{HCl-2H}_5\text{OH}$ (susuz) çözücüler kullanılarak borik asit üretimi olanaklarının araştırılması amacı ile yapılmıştır. Yapılan deneylerde kolemanit konsantresi ile söz konusu HCl içeren çözücüler stokiometrik miktarda tepkimeye sokularak sıcaklık ve çözücülerdeki su/alkol oranının etkisi incelenmiştir. Sıcaklık artışının tepkimeyi olumlu yönde etkilemesi yanında su/alkol oranının da tepkime karakterini önemli ölçüde değiştirdiği gözlenmiştir. $\text{HCl-H}_2\text{O}$ ortamında tepkime ürünü büyük ölçüde katı halde borik asit olurken, $\text{HCl-C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ortamında katı borik asit oluşması yanında çözeltide kalan bor miktarıda etil borat $\text{B(C}_2\text{H}_5\text{CD}_3)$ oluşumuna bağlı olarak, önemli ölçüde artmaktadır, öte yandan, $\text{HCl-C}_2\text{H}_5\text{OH-H}_2\text{O}$ çözücülerinde ise ortamdaki alkol miktarının artışına bağlı olarak çözeltide kalan bor miktarı da artmaktadır. Genel olarak tepkimenin gerçekleşmesi açısından tüm çözücüler kıyaslandığında, en iyi sonuç 0.75 alkol içeren karışık sulu çözücü ile elde edilmektedir (Girgin and Ayabak 2004).



Yeşilyurt 2004 'te Kolemanitten HNO_3 ile borik asit eldesini incelemiştir. Bu çalışma aşağıdaki reaksiyona göre gerçekleşmiştir.



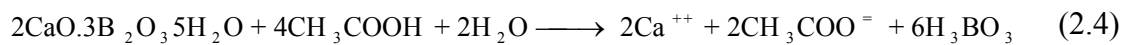
Nitrik asitle borik asit elde etme maliyeti H_2SO_4 e göre çok fazladır. Yan ürün olarak ortaya çıkan kalsiyum nitrat ise azotlu gübre olarak kullanılmaktadır ve tahriş edici özelliğe sahiptir. HNO_3 ile kolemanitin çözünerek borik asit üretilmesi için optimum koşullar aşağıdaki şekilde bulunmuştur:

- Partikül boyutu(2.4mm)
- Asit konsantrasyonu(2.2M)
- Karıştırma hızı (500 rpm)
- Reaksiyon süresi(11 dak.)

Bu koşullar altında kolemanitten borik asit %99.66 verimle kazanılır (Yeşilyurt 2004).

M. Alkan ve M. Doğan kolemanit ile oksalik asit arasındaki reaksiyonu incelemişlerdir. Çözünme hızının artan sıcaklık ve azalan partikül boyutuyla arttığı, asit konsantrasyonunun 250 mol m^{-3} e kadar arttığı, bu değerden daha yüksek konsantrasyonlarda azaldığı gözlemlenmiş ve karıştırma hızının etkisi gözlenmemiştir (Alkan ve Doğan 2004).

2006 yılında Abalı ve Argan'ın yaptığı kolemanitin asetik asetik çözeltisiyle çözündürülmesi maksimum yapan şartları incelemişlerdir.



Yapılan bu çalışma sonucu 80⁰C sıcaklık, 1/100 katı/sıvı oranı, %17 asit konsantrasyonu ve 10 dakika çözünmeyi maksimum yapan şartlar olarak tespit edilmiştir (Abalı and Arga 2006).

2007 yılında Z.Ekinci ve arkadaşları, CO₂ veya SO₂ gazlarıyla doyurulmuş sulu ortamda kolemanit cevherinden borik asidin ekstraksiyonunu maksimum yapan şartları belirlemek için yaptıkları çalışma sonucunda reaksiyon sıcaklığı 41⁰C, katı /sıvı oranı 0.0685 g/ml, ortalama tane boyutu 266 rpm ve reaksiyon zamanını da 7 dakika olarak bulmuşlardır (Ekinci et al. 2007).

Zdanovskii ve Imamutdinova (1963) kolemanitin HCl çözeltilerindeki çözünme hızını incelemişlerdir. Sonuçta kolemanitin HCl çözeltilerinde çözündüğü zaman kolemanit kristalleri üzerinde zor çözünen bir borik asit tabakası oluşturduğunu ve bu tabakanın da çözünme hızını yavaşlattığını ve çözünmenin difüzyon karakterli olduğunu belirlemişler ve %5'lik HCl çözeltisinde çözünürlüğün maksimum olduğunu ifade etmişlerdir (Zdanovskii and Imamutdinova 1963).

2.12. Sera Etkisi

Dünya, üzerine düşen güneş ışınlarından çok, dünyadan yansıyan güneş ışınlarıyla ısınır. Bu yansıyan ışınlar başta karbondioksit, metan ve su buharı olmak üzere atmosferde bulunan gazlar tarafından tutulur, böylece dünya ısınır. Işınların bu gazlar tarafından tutulmasına sera etkisi denir. Atmosferde bu gazların miktarının artması Yerküre'de ısınmayı artırır (Çengel and Boles 2006).

Günümüzdeki tehlike, karbondioksit ve diğer sera gazlarının miktarındaki artışın bu doğal sera etkisini şiddetlendirmesinde yatmaktadır. Binlerce yıldır dünyamızdaki karbon kaynakları kararlı kalırken, şimdi modern insanoğlu aktiviteleri, fosil yakıtların kullanımı, ormanların yok oluşu, aşırı tarım yapılması, atmosfere büyük miktarlarda karbondioksit ve diğer sera gazlarının atmosfere salınmasına sebep olmaktadır.

Küresel ısınma, sera etkisiyle atmosferin periyodik olarak sıcaklığının artarak ısınması olup, doğal bir süreçtir. İnsanların aktiviteleri sonucunda atmosfere, özellikle gazların girdileri arttığından etki giderek fazlalaşmaktadır. 16.02.2001 tarihinde Cenevre’de açıklanan BM Çevre Raporu’na göre 21. Yüzyılda, ortalama hava sıcaklığının 1.4⁰C ile 5.3⁰C arasında artacağı, buzulların erimesiyle denizlerin 8-88 cm kadar yükseleceği, uzun vadede dünyanın fiziksel yapısında geri dönüşümü olmayan değişiklikler ortaya çıkacağı belirtilmiştir.

2.13. Karbondioksit’in Sera Etkisi Üzerinde Önemi

Bu gaz, fosil yakıtların (petrol ve türevleri, kömürlerin ve doğal gazın) sanayide kullanılması sonucunda oluşarak atmosfere karışmaktadır.

Gerçekten sera gazları içinde karbondioksit, küresel ısınmada %50 paya sahiptir. Bunun nedeni, hem miktarının çok hem de karbondioksit moleküllerinin atmosferdeki ömrünün 50 – 100 yıl gibi çok uzun olmasıdır. O nedenle küresel ısınmaya karşı alınacak önlemlerin başında karbondioksit salınımının azaltılması gelmekte ve bu hususta uluslararası düzeyde olağanüstü çabalar harcanmaktadır.

CO₂ gazı salımı, çok önemli oranda ekonominin her sektöründe kullanılan fosil yakıtların (kömür, petrol, doğal gaz) yakılması sonucu ortaya çıkmaktadır. Bu nedenle enerji politikaları ve çevre ilişkisi, sera gazı salınımlarının azaltımı açısından büyük önem arz etmektedir. Mineral karbonizasyon ürünlerinin termodinamik olarak kararlılığı ve çevreye zararlı etkisinin olmaması nedeniyle en avantajlı CO₂ tutma metodu olarak görülmektedir. Çözünmeyen karbonat bileşikler oluşturabilecek alkali metal bileşikler mineral karbonizasyon için uygun bileşikleridir (Karakaya ve Özçağ 2003).

2.14. Karbondioksit Depolama Yöntemleri

Mineral Karbonizasyon: Mineral hale getirme karbondioksitin karbonat halinde depo edilmesidir. Ekonomik olmadığından büyük ölçekli uygulama olanağından yoksun bulunmaktadır.

Karbondioksit, metal oksitler ile reaksiyona girdiğinde (MO ile gösterilmiştir, M; kalsiyum, magnezyum veya demir gibi iki değerlikli metal) uygun karbonatlar oluşur ve aşağıdaki kimyasal reaksiyonda ısı açığa çıkar bu şekilde depolanır.



Mineral karbonizasyon ürünlerinin termodinamik olarak kararlılığı ve çevreye zararlı etkisinin olmaması nedeniyle en avantajlı CO₂ tutma metodu olarak görülmektedir.

Çözünmeyen karbonat bileşikler oluşturabilecek alkali metal bileşikler mineral karbonizasyon için uygun bileşikleridir (IPCC 2001).

Jeolojik alanlara depolama: Petrol, gaz yataklarına kullanılmayan kömür ocaklarına ve tuz ataklarına CO₂ depolaması genellikle 800m'den daha derinlere, ortam sıcaklığı ve basıncının CO₂'in sıvı ya da süper kritik halde bulunmasını sağlayacak ortamlara yapılmaktadır (IPCC 2001).

Okyanusa Depolama: Okyanuslar büyük miktarlarda atmosferden karbondioksit absorblar. Karbondioksit'in su ile etkileşimi ile aşağıdaki reaksiyon ile karbonat iyonu ve hidronyum iyonuna dönüşür (IPCC 2001).



Deniz yatağı altında depolanması: Tutulup sıkıştırılan karbondioksit direkt olarak okyanusa enjekte edilebilir veya deniz tabanında biriktirilebilir. Karbondioksit, çekilen bir boru ile dağıtılabilir veya sabit platformlara taşınarak deniz tabanında biriktirilen karbondioksit gölüne bırakılabilir.

Oluşturulan karbondioksit gölleri, karbondioksitin su yoğunluğundan daha yoğun bir fazda olacağı 3 km'den daha derin mevkilerde olmalıdır. Bu yöntemlerden herhangi biri prensipte karbonat minerallerinin nötrilizasyonu ile beraber uygulanabilir (IPCC 2001).

3. MATERYAL ve METOD

3.1. Deney Tasarımı ve Taguchi Metodu

Deney tasarımı 1920’lerde, İngiliz istatistikçi Sir Ronald Fisher tarafından, tarım alanında araştırmalar yaparken bulunmuş ve geliştirilmiş olup 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 (Şirvancı 1997).

Deneysel 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 yöneltmiş ve aşağıda sıralanan bazı yöntemler geliştirilmiştir (Alsaran 2001).

3.1.1. Taguchi yöntemi

Maliyetleri en düşük seviyede tutmak için en az deney yapma prensibine dayanan yöntemlerden biriside Japon bilim adamı Genichi Taguchi’nin geliştirmiş olduğu “Taguchi Yöntemi” dir. Bu yöntemin diğer istatistiksel deney tasarım yöntemlerinden

farkı; bir deneyi etkileyen parametreleri, kontrol edilebilen ve kontrol edilemeyen olmak üzere iki grupta incelenmesi ve çok sayıda parametreyi ikiden fazla seviyede incelemeye imkân sağlamasıdır. 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. Parametrelerin optimum seviyelerinin tespit edilmesinde aşağıdaki performans istatistiği formülleri kullanılmaktadır.

Daha büyük daha iyi için;

$$SN_L = -10 \log \left(\frac{1}{n} \sum_{n=1}^n \frac{1}{y^2} \right) \quad (3.1)$$

Daha küçük daha iyi için;

$$SN_L = -10 \log \left(\frac{1}{n} \sum_{n=1}^n y^2 \right) \quad (3.2)$$

Burada n: tekrar edilen deney sayısı, y: B_2O_3 çözünme kesridir. Bir proseste, amaç maksimum değere ulaşmak ise, SN_L 'yi maksimum yapan parametre seviyeleri optimumdur. Eğer amaç minimuma ulaşmaksa SN_s 'yi maksimum yapan parametre seviyeleri optimumdur.

Taguchi yönteminde belirlenen optimum çalışma şartlarına karşılık gelen performans değeri, $Y_{it} = \mu + X_i + e_i$ eşitliği yardımı ile tahmin edilebilir. Burada Y_{it} : i. deneyin tahmin edilen performans değeri, μ : performans değerinin genel ortalaması, X_i : i.

deneyde kullanılan parametre seviyelerinin toplam etkinlik boyutu, e_i : deneysel hatadır. Deney sonuçları yüzde olarak verilmişse Y_{it} değeri hesaplanmadan önce yüzde değerleri $\Omega_i = -10 \cdot \log(y_i / (1 - y_i))$ formülü yardımı ile debisel değerine çevrilir. Bu formülde $\Omega(db)$: debisel değer, y_i : i. deneyin çözünme kesridir

3.1.2. Taguchi deney tasarımı

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 (Çelik 1996).

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. Deneysel malzemedeki heterojenliğin etkisini ortadan kaldırmak için rastgeleleştirme 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, geręek üretim şartlarında elde edilemeyebilir (Çelik 1996).

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 geręekleştirilen kalite faaliyetlerini içermektedir. Bu faaliyetler ürüne doğrudan müdahaleler yerine, üretimin başlamasından önce geręekleştirilen tasarım çalışmalarındır.

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; Sistem tasarımı, Parametre tasarımı, Tolerans tasarımı, olarak tanımlanabilir.

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 (Şirvancı 1997).

Taguchi yönteminin diğer istatistik 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 (Küçük 2003c).

3.2. Materyallerin Temini ve Hazırlanması

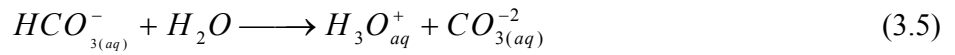
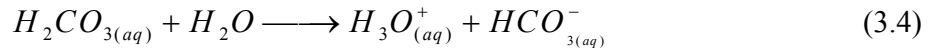
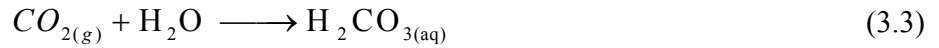
Denemelerde kullanılan kolemanit cevheri Bursa Kestelek yöresinden temin edilmiştir. Cevher safsızlıklardan temizlenmeden direkt maden yatağından çıkarıldığı şekliyle alınıp laboratuvar boyutunda bir kırıcı ile kırılmış ve öğütücü ile öğütülmüştür. Öğütülen cevher, A.S.T.M. standart eleklerle -60, -80, -100, -120 meş' lik tane boyutlarına ayrılmıştır.

Çizelge 3.1. Denemelerde kullanılan kolemanitin bazı özellikleri ve kimyasal bileşimi

Özellikleri	
Formülü	$2\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Formül Ağırlığı	411.16
Özgül Ağırlığı	2.42
Suda Çözünürlüğü (g/100 ml)	0.1
Kristal Yapısı	Monoklinik
Bileşen	%
CaO	22.75
B_2O_3	44.20
H_2O + Diğerleri	33,05
Toplam	100.00

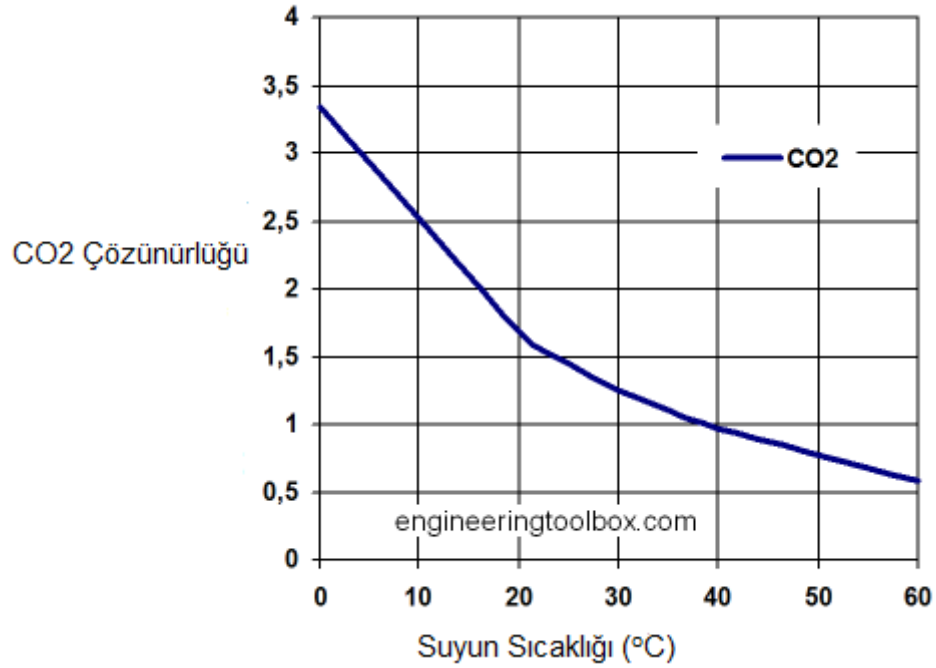
3.3. Çalışmalarda Kullanılan Karbon Dioksit Gazının Özellikleri

Çalışmalarda kullanılan karbon dioksit gazı renksiz, kokusuz, zehirli olmayan ve havadan ağır bir gazdır. Suda çözünürlüğü azdır. Suda çözündüğü zaman aşağıdaki denge reaksiyonları meydana gelir;



Karbon dioksitin suda çözünmesiyle oluşan karbonik asidin 25⁰C'deki iyonlaşma sabitleri, Ka1= 4,30x10⁻⁷ ve Ka2= 5,61x10⁻¹¹ dir.

Suda çözünen karbon dioksitin büyük bir kısmı sadece çözünmüş olarak kalır, pek azı su ile reaksiyona girerek karbonik asit oluşturur. Sıcaklığın artmasıyla çözünürlük oldukça azalır. Karbondioksit gazının sudaki çözünürlüğü Sekil 3.1 de verilmiştir. Düz çizgili kısım deneysel, kesik çizgili kısım ekstrapole edilen kısımdır. Karbondioksit ile doyurulmuş suyun oda sıcaklığındaki pH' sı yaklaşık 3.9 dur (Zdanovskii and Imamutdinova 1966).



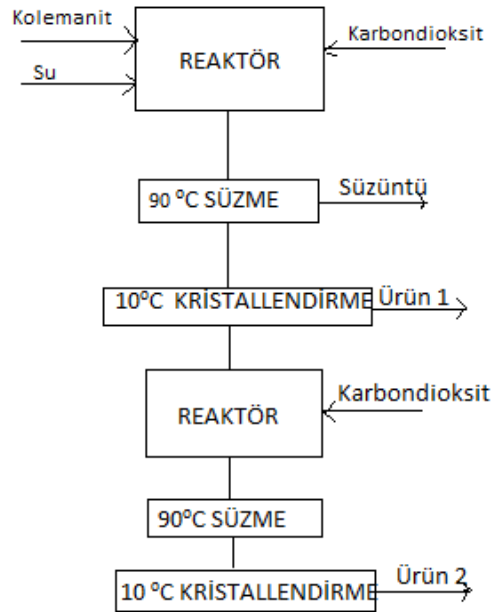
Şekil 3.1. CO₂ Gazının Sudaki Çözünürlüğü (Her kg su başına g gaz miktarı)

3.4. Çözündürme İşlemlerinin Yapıldığı Düzenek ve Deneylerin Yapılışı

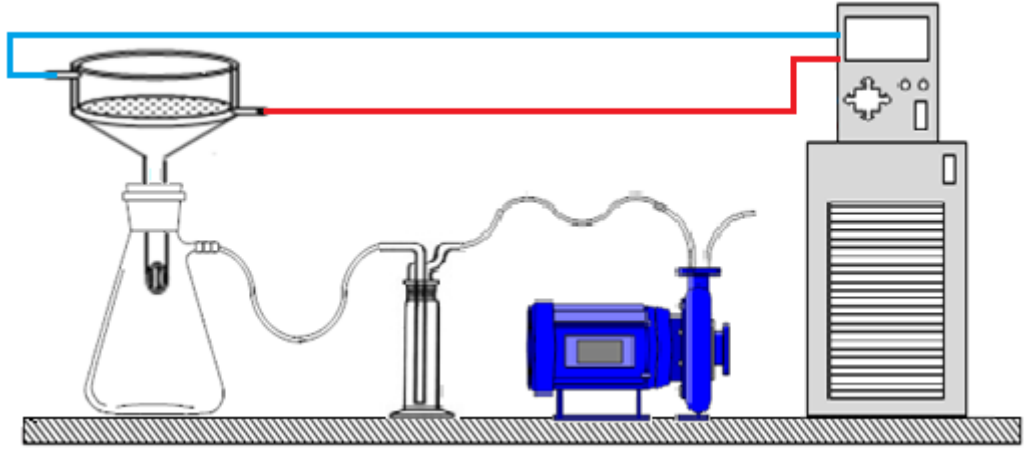
Deneyler sıcaklık ve basınç kontrollü karıştırılmalı bir reaktörde (Parr 4848) gerçekleştirilmiştir. Deneylerin yapıldığı reaktör Şekil 3.2’de verilmiştir. Reaktör belirlenen şartlara ayarlanmıştır. Reaktör muhtevasının sıcaklığı belirlenen değere ulaştıktan sonra reaktör basıncı CO₂ gazı ile istenilen değere getirilerek deneyler başlatılmıştır. Reaksiyon süresi sonunda çözeltiler mavi bant süzgeç kağıtlarında 90⁰C de süzülüş ve süzüntü F25 Julabo Marka sirkülatörde 10⁰C kadar soğutulmuştur. Daha sonra çözeltinin içinde kristallenen borik asit süzülerek alınmıştır. Bu süzme işleminden içinde kalan borik asidi almak için süzüntü tekrar reaktöre konulmuş ve katı eklenmeden 10 bar CO₂ basıncı altında 90⁰C kadar ısıtılmıştır. Reaktörden çıkarılan çözelti aynı şekilde süzülüş ve soğutulup kristallendirilmiştir. Daha sonra kristallendirilen borik asit tekrar süzülerek ikinci kez ürün elde edilmiştir. Katı borik asit 4’er saat 60⁰C de kurutulmuş ve katı ile birlikte B₂O₃ ve Ca analizlerine tabi tutulmuştur.



Şekil 3.2. Deneylerin yapıldığı Parr 4848 Basınç Kontrollü Reaktör



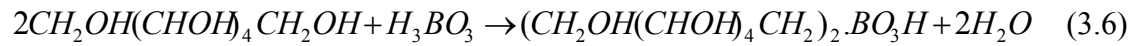
Şekil 3.3. Deneylerin Yapılışı



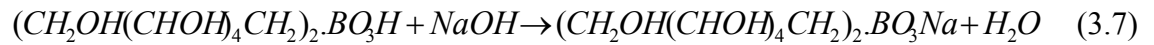
Şekil 3.4. Süzme işleminin yapıldığı düzenek

3.5. B₂O₃ Tayini

Reaksiyon sonunda oluşan katı ürünlere B₂O₃ tayini potansiyometrik yöntem kullanılarak yapılmıştır. Tayin esnasında çözeltideki bor H₃BO₃ şekline dönüştürülerek tayin edilmektedir. Borik asit sulu çözeltilerde zayıf asidik özellik gösterdiğinden, bir baz çözeltisi ile doğrudan titrasyonu yapılamamaktadır. Borik asit çözeltisine 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 (Demircioğlu 1973).



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



Böylece bir eşdeğer gram sodyum hidroksit, 0.5 mol B_2O_3 'e karşılık gelir.

Her bir deneme sonucunda üç tane numune elde edildi. Bunlar ilk süzüntüden elde edilen kalıntı, kristallendirilen ürünler ve deneme sonunda kristallenme sonrasında kalan çözeltidir. Bunlardan kalıntı suda çözünmediğinden bir miktar alınıp 5 ml derişik HCl eklenerek kaynatılarak çözündürüldü ve süzüldü. Ardından saf su ile 250 ml'ye tamamlandı. Ürünler ve son çözeltilerde ise doğrudan saf su ile çözündürülüp 250 ml'ye tamamlandı. Elde edilen 250 ml'lik bu çözeltilerden belli miktarda alınarak pH 7.6'ya ayarlandı. Bu çözeltinin üzerine yaklaşık 5 g kadar mannitol ilave edildikten sonra düşen pH değeri tekrar 7,6'ya gelinceye kadar normalitesi belli olan NaOH çözeltisi ile titre edildi ve NaOH sarfiyatı kaydedildi. Titrasyon sonunda Eşitlik 3.8 ve 3.9'a göre hesaplamalar yapılarak numuneler içerisindeki $\%B_2O_3$ tespit edildi.

$$m_{B_2O_3} = \frac{N \times S \times \frac{1}{2} M \times SF}{1000} \quad (3.8)$$

$$\%B_2O_3 = \frac{m_{B_2O_3}}{m} \times 100 \quad (3.9)$$

Burada,

$m_{B_2O_3}$	:Numunedeki B_2O_3 miktarı(g)
S	:NaOH Sarfiyatı (ml)
N	:NaOH Normalitesi (mol/ml)
SF	:Seyreltme Faktörü
m	:Numune miktarı (g)
M	: B_2O_3 ün molekül ağırlığıdır.

3.6. Kalsiyum analizi

Reaksiyon sonunda oluşan katı ürünlerde kalsiyum tayini Sherwood 410 marka alev fotometre cihazı kullanılarak yapılmıştır. Alev Fotometresinde, atomlar alev yoluyla uyarılarak temel halden uyarılmış hale geçer. Uyarılmış haldeki atom temel hale geri dönerken emisyon yapar (ışın yayar) bu emisyon filtrelerden geçerek detektöre ulaşır ve detektörde bir sinyal oluşturur, oluşan sinyal galvanometrede nicel bir değer verir.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

4.1. Kolemanit cevherinin çözünmesi üzerine parametrelerin etkilerinin incelenmesi

Bu çalışmada, karbondioksit ile doyurulmuş sularda kolemanit cevherinin çözünmesinin optimum şartlarının belirlenmesi amaçlanmıştır. Deneyler $L_{16}(4^5)$ ortogonal dizilime göre planlanmış ve iki defa yapılmıştır. Tasarıma ait, parametre ve seviyeleri, Çizelge 4.1’de verilmiştir. Deney sonucunda oluşan katı tartılmıştır ve katıda B_2O_3 ve Ca analizi yapılmıştır. Katıdaki toplam çözünme yüzdesi, Ca oranları, katının miktarı ve deney planı Çizelge 4.2’de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Optimizasyon çalışmalarında kullanılan parametreler ve seviyeleri

Parametreler	Seviyeler			
	1	2	3	4
A Katı/Sıvı Oranı(g/ml)	0,24	0,214	0,187	0,171
B Basınç (bar)	15	20	25	30
C Sıcaklık($^{\circ}C$)	80	100	120	140
D Zaman (dak)	90	110	130	150
E Tane Boyutu (mesh)	60	80	100	120

Çizelge 4.2. $L_{16}(4^5)$ ortogonal deney tasarımı ve deney sonuçları

Deney No	Parametreler					Çözeltiliye geçen B_2O_3 (1) (%)	Çözeltiliye geçen B_2O_3 (2) (%)	Katıdaki %Ca (1)	Katıdaki %Ca (2)	Katı Miktarı(g) (1)	Katı Miktarı(g) (2)
	A	B	C	D	E						
1	1	1	1	1	1	75,72	74,77	19,92	19,93	38,02	37,8
2	1	2	2	2	2	69,19	73,53	23,67	19,97	37,58	38,69
3	1	3	3	3	3	71,82	67,71	22,41	19,97	37,37	39,76
4	1	4	4	4	4	73,31	73,02	21,19	19,96	37,31	37,66
5	2	1	2	3	4	76,18	73,38	22,31	21,18	35,04	38,09
6	2	2	1	4	3	72,90	75,98	24,81	21,09	35,17	38,92
7	2	3	4	1	2	90,68	87,37	27,38	21,11	30,83	33,6
8	2	4	3	2	1	81,94	84,237	23,57	21,12	33,51	33,51
9	3	1	3	4	2	87,38	88,16	23,62	23,62	33,20	33,32
10	3	2	4	3	1	94,65	92,96	21,15	23,63	28,35	31,71
11	3	3	1	2	4	87,55	87,29	22,41	21,09	32,76	34,98
12	3	4	2	1	3	92,07	89,59	27,30	22,44	31,34	32,76
13	4	1	4	2	3	92,57	89,88	24,94	24,80	31,17	31,99
14	4	2	3	1	4	94,22	94,87	24,77	19,86	30,47	32,4
15	4	3	2	4	1	92,31	92,78	24,93	24,94	32,71	32,37
16	4	4	1	3	2	91,75	90,53	23,64	23,62	31,05	33,23

4.2. Elde Edilen Borik asitlerin analiz sonuçları

Çözündürme deneylerinden elde edilen çözeltilerden kristallendirme işlemi ile elde edilen borik asidin saflığı ve Ca analizleri yapılmıştır. Bu sonuçlar Çizelge 4.3 ve Çizelge 4.4 da gösterilmiştir.

Çizelge 4.3. Elde Edilen Birinci Ürünlerin Analiz Sonuçları

Deney No	% H_3BO_3 (1)	% H_3BO_3 (2)	%Ca (1)	%Ca (2)	m(g) (1)	m(g) (2)
1	97,63	97,15	0,15	0.16	11,49	11,63
2	97,41	97,3	0,19	0.22	11,73	10,38
3	98,14	98,51	0,29	0.19	11,80	11,18
4	98,24	98,36	0,24	0.17	11,85	11,01
5	98,02	98,06	0,19	0.17	10,7	9,906
6	97,76	98,79	0,17	0.14	8,7	10,76
7	98,05	97,57	0,19	0.19	15,02	14,86
8	97,85	98,54	0,22	0.22	11,85	12,90
9	97,71	97,88	0,19	0.17	12,25	12,40
10	98,29	98,91	0,19	0.17	13,95	14,78
11	98,05	98,7	0,14	0.14	12,63	11,65
12	97,31	97,69	0,19	0.19	13,23	12,50
13	98,25	99,16	0,17	0.14	13,91	15,00
14	98,83	98,7	0,17	0.14	14,39	13,48
15	98,01	98,46	0,19	0.14	11,88	13,94
16	98,53	97,73	0,14	0.14	14,11	13,28

Çizelge 4.4. Elde Edilen İkinci Ürünlerin Analiz Sonuçları

Deney No	% H₃BO₃ (1)	% H₃BO₃ (2)	%Ca (1)	%Ca (2)	m (g) (1)	m(g) (2)
1	97,76	98,21	0,07	0.08	8,25	7,9
2	97,35	97,77	0,12	0.09	6,73	8,6
3	97,45	98,34	0,09	0.09	7,44	5,77
4						
5	98,07	98,66	0,09	0.07	5,7	7,65
6	98,24	97,62	0,07	0.08	7,8	7,4
7		98,61		0,09		9,119
8	97,32	98,43	0,09	0.09	8,42	9,01
9	98,47	97,5	0,07	0.09	8,8	8,98
10	97,98	97,50	0,07	0.09	8,9	9,25
11	97,83	98,29	0,07	0.07	9,35	9,15
12	98	98,08	0,09	0.09	8,907	9,13
13	97,96	98,03	0,07	0.09	8,36	8,41
14	99,46	97,37	0,07	0.09	8,99	9,25
15	97,7	97,09	0,07	0.07	9,48	9,55
16	98,02	98,45	0,04	0.09	9,62	9,75

4.3. Varyans Analizi

Borik asit üretim prosesi üzerine etkili parametreleri görmek ve onların güven aralıklarının tespiti için varyans (ANOVA) analizi yapılmıştır.

$$SS_A = \frac{\sum(A_i^2)}{n} - M, SS_B = \frac{\sum(B_i^2)}{n} - M, \dots, SS = \frac{\sum(F_i^2)}{n} - M \quad (4.1)$$

$$M = \frac{\sum(A_i + B_i + \dots + F_i)^2}{N} \quad (4.2)$$

$$SD_A = A \text{ parametresinin seviye sayısı}^{-1} \quad (4.3)$$

$$MS_A = \frac{SS_A}{SD_A}, MS_B = \frac{SS_B}{SD_B} \quad (4.4)$$

$$SD_{HATA} = SD_T - \sum SD_i \quad (4.5)$$

$$SS_{HATA} = SS_T - \sum (SS_A + SS_B + \dots + SS_F) \quad (4.6)$$

$$SS_T = \sum Y_i^2 - M \quad (4.7)$$

$$MS_{HATA} = \frac{SS_{HATA}}{SD_T} \quad (4.8)$$

$$F_A = \frac{MS_A}{MS_{HATA}} \quad (4.9)$$

Çalışılan aralıkta proses üzerine önemli etkiye sahip olan parametreleri belirlemek için F testi kullanıldı. Prosesteki her bir parametrenin F değeri; sapma hatasının kareler toplamının, hatanın kareler toplamına oranıdır. Genellikle daha büyük F değerine sahip parametrenin proses üzerine etkisi daha büyüktür. Çizelge 4.2’deki çözeltiye geçen B_2O_3 oranları kullanılarak, 4.1- 4.9 eşitlikleri yardımıyla yapılan varyans analiz tablosu Çizelge 4.5’de verilmiştir.

Çizelge 4.5. Varyans analizi tablosu

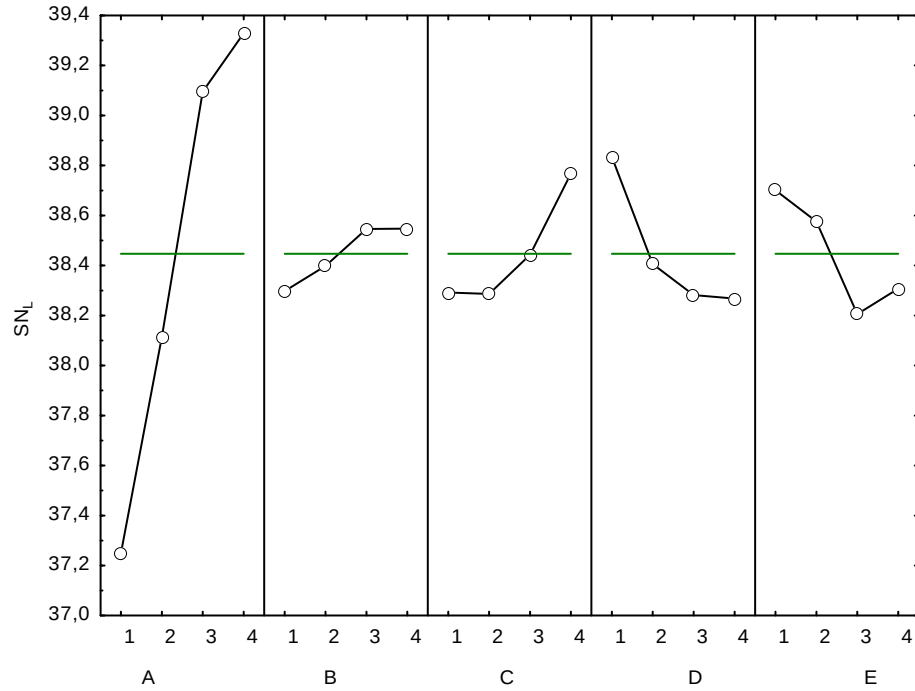
Parametreler	SS	Df	MS	F	p
Katı/Sıvı Oranı	11,48757	3	3,829190	70,21056	0,002813
Basınç	0,16362	3			
Sıcaklık	0,61029	3	0,203430	3,73002	0,154128
Zaman	0,85240	3	0,284135	5,20979	0,104244
Tane Boyutu	0,64340	3	0,214465	3,93235	0,145180
Hata	0,16362	3	0,054539		

SS; Kareler toplamı, df; serbestlik derecesi, MS; kareler ortalaması F; etkinlik değeri

Varyans analizinin etkisi görülmediğinden dolayı, yüzde katkısı en düşük olan parametrenin kareler toplamı ve kareler ortalaması hatanın ortalamalarına eklenir. Deneyde yüzde katkısı en az olan basınç olarak belirlenmiştir. Varyans analizi Basınç pool edildikten sonra yapılmıştır. Kolemanitin çözünmesi üzerine parametrelerin etkinlik sırası; katı/sıvı oranı, zaman, tane boyutu, sıcaklık ve basınç olduğu Şekil 4.1 ve Çizelge 4.5’den görülmektedir.

4.4. Optimum Parametre Seviyelerinin Belirlenmesi

Kolemanit cevherinin çözünmesini maksimum yapan parametre seviyelerinin tespit edilmesinde “daha büyük daha iyi”(SN_L) performans kriteri kullanılmıştır. Kolemanitin sulu CO_2 çözeltileri içinde çözünmesini maksimum yapan parametre seviyelerini tespit etmek için SN_L değerleri bulunmuştur.



Şekil 4.1. Parametre seviyelerine göre SN_L değerleri

Parametrelerin performans kriteri üzerine etkileri Şekil 4.1’de grafik olarak gösterilmiştir. Şekil 4.1’de SN_L değerini maksimum yapan parametre seviyeleri optimum şartları göstermektedir. Şekil 4.1’e göre optimum şartlar; A4, B4, C4, D1, E1 şeklinde alınabilir. Bu değerlere karşılık gelen parametre seviyeleri Çizelge 4.6’da verilmiştir.

Çizelge 4.6. H_3BO_3 üretimi için optimum çalışma koşulları

Parametreler		Parametre Seviyeleri	Parametre Değerleri
A	Katı/Sıvı Oranı(g/ml)	4	0,171
B	Basınç (bar)	4	30
C	Sıcaklık ($^{\circ}C$)	4	140
D	Zaman (dak)	1	90
E	Tane Boyutu (mesh)	1	-60

4.5. Optimum Şartlarda Yapılan Deney Sonuçları

Taguchi metodu ile belirlenen optimum deney şartlarında yapılan deneylerde çözünen B_2O_3 değerleri Çizelge 4.7’de, üründeki borik asit oranları da Çizelge 4.8’de verilmiştir.

Çizelge 4.7. Optimum şartlarda hesaplanan ve gözlenen B_2O_3 çözünme değeri

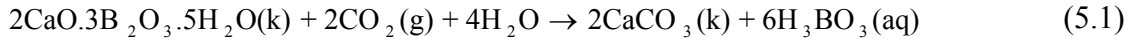
Deney şartları	Hesaplanan Çözünen % B_2O_3	Gözlenen Çözünen % B_2O_3	Güven Aralığı
Katı/Sıvı Oranı:0,171, Basınç: 30 Bar, Sıcaklık: 140 °C, Zaman: 90 dk, Tane Boyutu: -60 mesh	96,95	90,22(1) 92,14(2)	90,66-100

Çizelge 4.8. Ürün borik asit ve analiz sonuçları

Deney Şartları	Ürün 1 % H_3BO_3	Ürün 2 % H_3BO_3	Ürün1 % Ca	Ürün 2 % Ca	Ürün 1 Miktarı (g)	Ürün 2 Miktarı (g)
Katı/Sıvı Oranı:0,171, Basınç: 30 Bar, Sıcaklık: 140 °C, Zaman: 90 dk, Tane Boyutu: -60 mesh	98,16(1) 97,85(2)	98,16(1) 97,85(2)	0,17(1) 0,17(2)	0,07(1) 0,07(2)	16,13(1) 12,24(2)	7,46(1) 11,61(2)

5. TARTIŞMA ve SONUÇ

Kolemanit ve CO₂ gazı arasında gerçekleşen reaksiyonun aşağıdaki gibi olduğu düşünülmektedir.



Mineral karbonizasyon ürünlerinin termodinamik olarak kararlılığı ve çevreye zararlı etkisinin olmaması nedeniyle en avantajlı CO₂ tutma metodu olarak görülmektedir. Çözünmeyen karbonat bileşikleri oluşturabilecek alkali metal bileşikleri mineral karbonizasyon için uygun bileşikleridir.

5.1. Parametrelerin Değerlendirilmesi

Bu denemeler sonunda B₂O₃ çözünmesine göre çizilen performans istatistiği grafiği Şekil 4.1 de verilmiştir. Ayrıca bir PC yardımıyla yapılan istatistiksel değerlendirme sonucu elde edilen B₂O₃ çözünmesi için ANOVA tablosu Çizelge 4.5'te verilmiştir. Bu deneysel veriler incelendiğinde B₂O₃ çözünmesinde en etkin parametrenin katı/sıvı oranı olduğu görülmektedir. Çalışma aralığı içinde diğer parametreler önemli bir etkiye sahip değildir. Şekil 4.1 incelendiğinde çözünme denemelerinde katı/sıvı oranı azaldıkça, basınç arttıkça ve sıcaklık arttıkça çözünmenin arttığı görülmektedir. Zaman arttıkça, tane boyutu küçüldükçe çözünmenin az miktarda da olsa azaldığı görülmektedir.

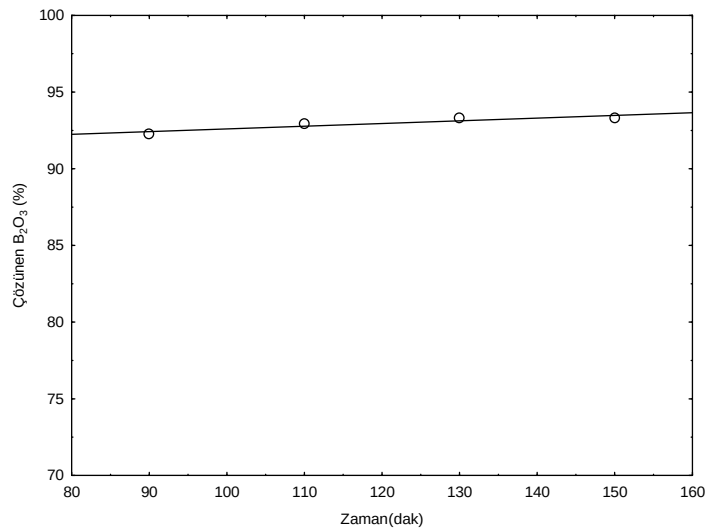
Bu çalışmada görülen tane boyutunun küçüldükçe ve zamanın arttıkça çözünmenin azalması beklenen bir sonuç değildir. Ayrıca optimum şartlarda beklenen çözünme değerine ulaşamamıştır. Bu durumun zaman ve tane boyutu parametrelerin etkisiz olması, sıcaklık ve CO₂ sudaki çözünürlüğünün düşmesinden kaynaklandığı düşünülmüş ve bu parametreler tek başına incelenmiştir.

5.1.1. Zamanın çözünmeye etkisi

Zamanın B_2O_3 çözünmesini incelemek için 0,171 katı/sıvı oranında; 30 bar basınçta; $140^{\circ}C$ sıcaklıkta; -60 mesh tane boyutunda sabit tutulup 90, 110, 130, 150 dak. incelenmiştir. Bu etki Şekil 5.1’de ve Çizelge 5.1’de gösterilmiştir. Şekil 5.1 incelendiğinde zamanın 90 dak dan 150 dak çıkarılması ile çözünmenin $\sim\%1$ arttığı ve zamanın etkili bir parametre olmadığı görülmektedir. Maksimum çözünme değerine 130 dak da ulaşılmıştır.

Çizelge 5.1. Zamanın etkisi için yapılan denemeleri Analiz Sonuçları

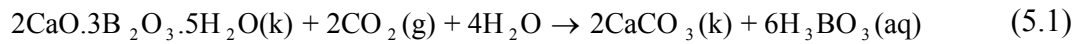
Zaman(dak)	% B_2O_3 Çözünme	%Ca	m (g)
90	92,27	23,75	32,70
110	92.91	21,20	31,73
130	93,32	22,61	32,64
150	93,31	22,63	32,15



Şekil 5.1. Zamanın B_2O_3 çözünmesine etkisi

5.1.2. Sıcaklığın çözünmeye etkisi

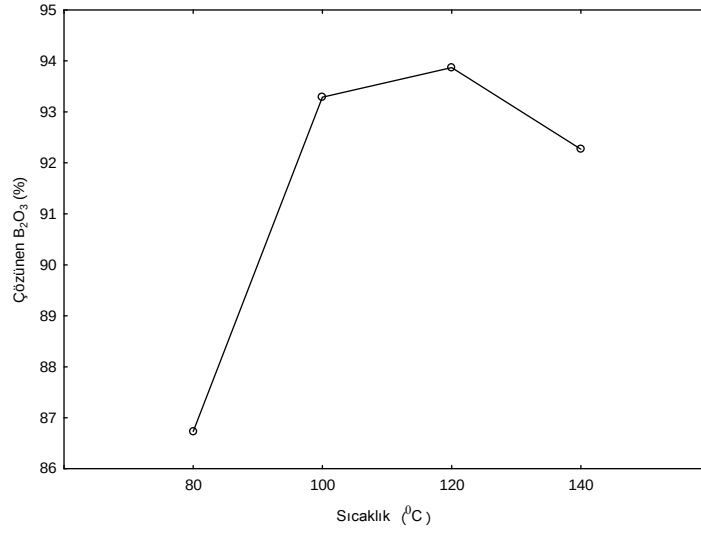
Kolemanit ve CO₂ gazı arasında gerçekleşen reaksiyonun aşağıdaki gibi olduğu kabul edilirse reaksiyon üzerine CO₂ gazının çözünürlüğü ve sıcaklık reaksiyon üzerine etkili parametrelerdir.



Sıcaklığın B₂O₃ çözünmesine etkisini incelemek için katı/sıvı oranı: 0,171 g/ml; basınç 30 bar; süre: 90 dak. ve tane boyutu -60 mesh sabit alınarak 80, 100, 120, 140⁰C sıcaklığında denemeler yapılmıştır. Sonuçlar Şekil 5.2’de ve Çizelge 5.2’de verilmiştir. B₂O₃ çözünmesi 120⁰C ye kadar yükselmiş 120⁰C den sonra düşmüştür. Bu durum sıcaklık artışı ile B₂O₃ çözünmesinin arttığını ancak 120 ⁰C’den sonra CO₂ nin sudaki çözünmesinin azalmasının daha etkin olduğunu göstermektedir.

Çizelge 5.2. Sıcaklığın Etkisi için yapılan denemelerin analiz sonuçları

Sıcaklık(⁰ C)	%B ₂ O ₃ Çözünme	%Ca	m (g)
80	86,73	21,25	32,08
100	93,29	21,16	31,09
120	93,87	22,50	31,11
140	92,27	23,75	32,70



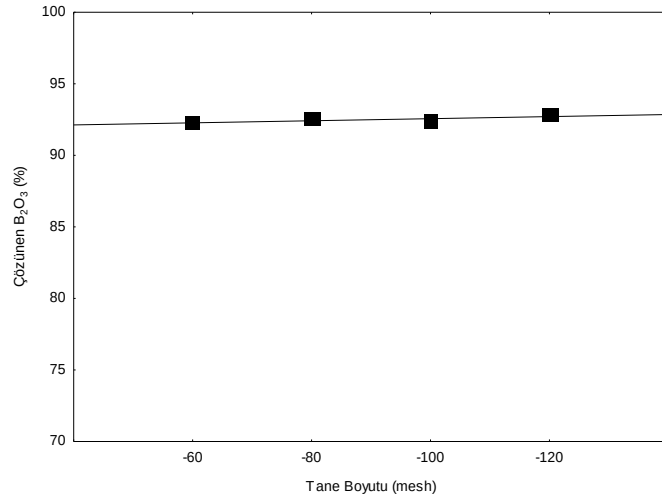
Şekil 5.2. Sıcaklığın Çözünmeye Etkisi

5.1.3. Tane boyutunun çözünmeye etkisi

Tane boyutunun B₂O₃ çözünmesine etkisini incelemek için katı/sıvı oranı: 0,171 g/ml; basınç 30 bar; süre: 90 dak. ve tane boyutu 140⁰C sabit alınarak -60, -80, -100 ve -120 mesh tane boyutunda denemeler yapılmıştır. Deney sonuçları Şekil 5.3’de ve Çizelge 5.3’de gösterilmiştir. Çalışma aralığında boyutunun değişmesinin B₂O₃ çözünmesi üzerine etkin olmadığı görülmüş ve en iyi çözünmenin -120 mesh tane boyutunda olduğu tespit edilmiştir.

Çizelge 5.3. Tane Boyutunun etkisi için yapılan deneylerin analiz sonuçları

Tane Boyutu	%B ₂ O ₃ Çözünme	%Ca	m (g)
-60	92,27	23,75	32,70
-80	92,51	22,50	32,13
-100	92,49	23,72	32,53
-120	92,75	21,25	33,02



Şekil 5.3. Tane Boyutunun çözünmeye etkisi

Şekil 4.1 ve 5.1-5.3 göz önüne alındığında maksimum çözünmeyi sağlayan şartlar A4 B4 C3 D3 ve E4 dür.

Şekil 4.1 incelendiğinde 25 bar ve 30 bar CO₂ basıncı arasında önemli bir farkın olmadığı görülmektedir. Dolayısıyla optimum şart olarak 25 bar da alınabilir. Optimum çalışma şartları, bu şartlara alternatif olabilecek çalışma şartları ve bu şartlarda yapılan deneylerin sonuçları Çizelge 5.4 de verilmiştir.

Yapılan bu denemeler sonunda bulunan optimum şartlar altında deney yapılmıştır ve deney sonunda B₂O₃ ve Ca analizleri yapılmıştır.

Çizelge 5.4. Optimum ve alternatif çalışma şartlarında yapılan deneylerin analiz sonuçları

No	A	B	C	D	E	Çözünen B ₂ O ₃ (%)	Katıdaki %Ca	Katı Miktarı (g)
1*	4	4	3	4	4	95,33	22,50	35,53
2	4	4	4	1	1	91,18	21,87	30,54
3	4	2	3	1	4	94,54	22,31	31,43
4	4	3	2	4	1	92,54	24,93	32,54
5	4	4	1	3	2	91,14	23,63	32,14

* Optimum şartlar

Çizelge 5.5. Optimum çalışma şartlarında yapılan deneyde elde edilen ürün borik asit analiz sonuçları

Deney Şartları	Ürün 1 %H ₃ BO ₃	Ürün 2 %H ₃ BO ₃	Ürün 1 % Ca	Ürün 2 % Ca	Ürün 1 Miktarı (g)	Ürün 2 Miktarı (g)
Katı/SıvıOranı:0,171g/ ml, Basınç: 30 Bar, Sıcaklık: 120 °C, Zaman: 130 dk, Tane Boyutu: -120 mesh	99,08	98,85	0,17	0,07	17,64	9,59

5.2. Döngü Denemeleri

Çözündürme deneylerinden elde edilen çözeltilerden borik asit kristallendirildikten sonra elde edilen çözelti tekrar çözündürme işlemlerinde kullanılarak iki deney yapılmıştır. Döngü denemelerinin birinde kullanılan katı miktarı belirlenirken optimum şartlarda çözündürme işleminde reaktör muhtevası içerisinde bulunan B₂O₃(26.4 g)

sabit olacak şekilde 38 g kolemanit ve içerisinde 9.73 g B_2O_3 ihtiva eden 350 ml çözelti kullanılmıştır. Döngü denemelerinin ikincisinde ise $70^{\circ}C$ de 350 ml suyun çözebileceği borik asit reaktör muhtevasında olacak kadar kolemanit(55 g) kullanılmış ve diğer şartlar Şekil 4.1 e göre belirlenen optimum şartlar alınmıştır. Deney sonunda elde edilen çözeltide ve kristallendirilen borik asitte Ca ve H_3BO_3 analizi yapılmıştır. Deney sonuçları Çizelge 5.6 da verilmiştir.

Çizelge 5.6 Döngü denemelerinde elde edilen katının analiz sonuçları

Deney Şartları	Çözünen B_2O_3 (%)	Katıdaki Ca (%)	Katı Miktarı (g)
Katı/SıvıOranı:38 g/350 ml çözelti Basınç: 30 Bar, Sıcaklık: $120^{\circ}C$, Zaman: 130 dk, Tane Boyutu: - 120mesh	90,18	23,75	24,01
Katı/Sıvı Oranı:55 g /350 ml çözelti, Basınç: 30 Bar, Sıcaklık: $140^{\circ}C$, Zaman: 90 dk, Tane Boyutu: -60 mesh	82,49	21,25	33,50

Çizelge 5.7 Döngü denemelerinde elde edilen ürün borik asit analiz sonuçları

Deney Şartları	Ürün1 H_3BO_3 (%)	Ürün2 H_3BO_3 (%)	Ürün1 Ca (%)	Ürün2 Ca (%)	Ürün1 Miktarı (g)	Ürün2 Miktarı (g)
Katı/SıvıOranı:38 g/350 ml çözelti Basınç: 30 Bar, Sıcaklık: $120^{\circ}C$, Zaman: 130 dk, Tane Boyutu: -120 mesh	98,63	98,33	0,17	0,09	18,58	7,99
Katı/Sıvı Oranı:55 g/350 ml çözelti Basınç: 30 Bar, Sıcaklık: $140^{\circ}C$, Zaman: 90 dk, Tane Boyutu: -60 mesh	98,08	98,68	0,17	0,09	19,26	12,54

5.3. Sonuç

Basınç altında CO₂ ile kolemanitten borik asit üretiminin optimum şartlarının belirlenmesi için yapılan bu çalışmada aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

1. Basınçlı bir reaktörde kolemanitin CO₂ gazı kullanılarak çözündürülmesinin optimum şartları belirlenmiştir ve bu şartlar katı/sıvı oranı 0,171 g/ml, basınç 30 bar, sıcaklık 120⁰C, zaman 130 dk ve tane boyutu -120 mesh olarak bulunmuştur. Bu şartlarda B₂O₃ ün %95,33 çözeltiye alınmıştır.
2. Optimum şartlara alternatif deney şartları da belirlenmiştir. Deney şartları 0.171 g/ml katı sıvı oranı, basınç 20 bar, sıcaklık 120⁰C, 90 dak, tane boyutu -120 mesh alınarak ~%94 lük bir çözünme elde edilmiştir.
3. Çözündürme deneyleri sonucunda katı/sıvı oranının en etkin parametre olduğu ve diğer parametrelerin etkisinin düşük olduğu tespit edilmiştir.
4. Optimum çalışma şartlarında elde edilen çözeltiden kristallendirme ile %99 saflıkta H₃BO₃ elde edilmiştir.
5. Optimum şartlarda elde edilen çözelti kristallendirme işlemine tabi tutulduktan sonra optimum şartlardaki reaktör muhtevastaki B₂O₃ içeriği sağlanarak çözme işleminde kullanılmış ve %90 lık bir B₂O₃ çözünmesi sağlanmıştır.
6. CO₂ gazı kolemanitten borik asit üretiminde kullanılarak CaCO₃ şeklinde tutulmuştur. Bu çalışmanın endüstriyel uygulanması ile sera etkisi üzerine olumlu etkisinin olacağı beklenir.

KAYNAKLAR

- Abalı, Y. and Arga, A., 2006. Kolemanitin asetik asit çözeltilerinde çözünmesinin optimizasyonu. C.B.U. Journal of Science, 2.2, 89-97.
- Acarkan, N., 2002. Bor ürün çeşitleri ve kullanım alanları. 1. Uluslararası Bor Sempozyumu Kitabı, s 1-3.
- Alkan, M. and Dogan, M., 2004. Dissolution kinetics of colemanite in oxalic acid solutions. Chem. Eng. Process, 43, 867.
- Alsaran, A., 2001. Dupleks Yüzey İşlemi Uygulanmış Isı 5140 Çeliğinin Yapısal, Mekanik ve Tribolojik Özelliklerinin Belirlenmesi. Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Atatürk Üniversitesi, Makine Mühendisliği Anabilim Dalı, Erzurum.
- Anonim, 1973. TMMOB Kimya Mühendisleri Odası, Kimya Mühendisliği, Cilt: 6, Sayı: 60, 21 Ağustos, Ankara.
- Arer, P., 1956. On Natural Pandemit, Rev.Fac.Scr., İstanbul., 21, 131-55
- Aydın O.A, Gülensoy H., Akıcıoğlu A., Sakarya A, 2003. Kolemanitlerdeki Arseniğin Borik Asit Ve Boraks Üretimine Etkisi. BAÜ Fen Bil. Enst. Dergisi, 5.1.
- Bayrak, D., Bozbeyoğlu, F., Çağlan, D., Cengiz, İ ve Çelebi A., 2001. Özelleştirmenin odağındaki bor. TMMOB Jeoloji Mühendisleri Odası, 77 s.
- Balkan, A., Sayın I., Kalafatoğlu E., B. Kayası N., Karakale B., Tolun, R., 1979. Tinkal Konsantresinden Sodyum Nitrat ve Borik Asit Üretimi Prosesi. Tübitak Ön Raporu.
- Bedri, D.E. ve Tolun, R., 1979. Tinkal konsantresinden borik asit ve sodyum sülfat üretimi. Tübitak Raporu.
- Bor Araştırma ve Uygulama Merkezi web sayfası <http://bor.balikesir.edu.tr>
- Büyükyıldız, E., 2007. Emet Borik Asit Fabrikası Atıklarından Bor'un Kazanılması. Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Dumlupınar Üniversitesi, Kimya Anabilim Dalı, Kütahya.
- Constable F.H., Tuğtepe M., 1952. On The Velocity of Dissolution of Natural Pandemit. Rev. Fac. Sci. Üniv. İstanbul, Vol. 17, No. 3, pp. 191-194.
- Çelik, C., 1996. Tasarımda Yönlendirilmiş Deney Teknikleri. Endüstri Mühendisliği, Cilt 7, (6), 14-20.
- Çengel, Y. A., Boles, M. A., 2006. Thermodynamics An Engineering Approach. McGraw-Hill, 5th baskı.
- Demircioğlu, A., 1973. Boron Minerals of Türkiye. Bulletin of Minerals Research and Exploration Inst. of Türkiye, 80, 104-117.
- DPT, 1995. VII. Bes yıllık kalkınma planı madencilik özel ihtisas komisyonu endüstriyel hammaddeler alt komisyonu kimya sanayi hammaddeleri çalışma grubu raporu. Ankara, 215 s.
- DPT, 2001. 8. Beş Yıllık Kalkınma Planı Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu, Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu, Kimya Sanayi Hammaddeleri, DPT: 2608-ÖİK:619 2: 5-40.
- Ekinci, Z., Beşe, A.V, Ata, O.N and Şayan, E., 2007. 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.
- Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü web sayfası <http://www.etimaden.gov.tr> (2007)

- Garrett, D., 1998, Borates: Handbook of Deposits, Processing, Properties and Use. San Diego Academic Press.
- Girgin, T. and Ayabak, M., 2004. Dissolution Behaviour of Colemanite in HCl-H₂O, HCl-C₂H₅OH-H₂O and HCl-C₂H₅OH Solvent Systems. Uluslararası Bor Sempozyumu, Eskişehir, Türkiye.
- Grayson, D., 1983. Encyclopedia of Chemical Technology (Kirk-Othmer). 4, John Wiley & Sons, New York, 62-70.
- Helvacı, C., 2003. Türkiye borat yatakları jeolojik konumu, ekonomik önemi ve bor politikası. Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 5, 1, 4-41.
- Imamutdinova, V.M. and Bikchurova, A.Kh., 1967. Kinetics of dissolution of borates in HNO₃ solutions, Zh.Prikladnoi Khimii, 40(7), 1616-1618
- IPCC, 2001. Climate Change 2001 The Scientific Bases, A Report of Working Group I of The IPCC-Summary for Policymakers. TYech.Rep., Intergovernmental Panel on Climate Change.
- Karakaya, E., Özçağ, M., 2003. Türkiye Açısından Kyoto Protokolü'nün Değerlendirilmesi Ve Ayırıştırma (Decomposition) Yöntemi İle CO₂ Emisyonu Belirleyicilerinin Analizi. VII. ODTÜ Ekonomi Konferansı.
- Kayadeniz İ., Gülensoy H., Yusufoglu İ., 1979. Arsenikli Kolemanit Cevherlerindeki Arseniğin Vakum Kalsinasyon Yöntemi ile Giderilmesi. TÜBİTAK, Mühendislik Araştırma Grubu, Proje No. 198, İstanbul.
- Kılıç B., 2005. Borik Asit Üretimi Bitirme Ödevi. Yıldız Teknik Üniversitesi, Kimya Metalurji Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü, İstanbul.
- Kılıç, A., M., 2004, Bor madeninin Türkiye açısından önemi ve gelecekteki yeri, II. Uluslar arası Bor Sempozyumu Bildiriler Kitabı, 31-41.
- Kocakuşak S., Yalaz N., Kalfatoğlu E., 1998. Bor Mineralleri ve İnorganik Bor Bileşikleri. TÜBİTAK.
- Kocakerim, M.M., Çolak, S., Davies, T. and Alkan, M., 1993, Dissolution Kinetics of Ulexite in CO₂-Saturated water. Canadian Metallurgical Quarterly, 32 (4), 393-396
- Küçük, Ö., 2003. Uleksitten Monosodyum Pentaborat Üretimi. Doktora tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, ERZURUM.
- Küçük, Ö., Kocakerim, M. M., Çopur, M. and Yartaşı, A. 2005. Optimization of dissolution of ulexite in (NH₄)₂SO₄ solution, Canadian Metallurgical Quarterly, 44(1), 53.
- Künkül, A., Yapıcı, S., Kocakerim, M.M. and Çopur, M., 1977, Dissolution kinetics of Ulexite in Ammonia Solutions Saturated with CO₂. Hydrometallurgy, 44, 135-145s.
- Lagowski, J., 1997. Mcmillan encyclopedia of chemistry. Mcmillan, Newyork, 1. 366.p.
- Maden Tetkik Arama Enstitüsü web sayfası <http://www.mta.gov.tr> (2010).
- Mergen, A., Demirhan, H., Bilen, M., Cebi, H., Gündüz, M., 2001. Tinkalden Borik Asit Üretimi, Türkiye 17. Uluslararası Madencilik Kongresi ve Sergisi.
- Moseman, R.F., 1994. Chemical disposition of Boron in animals and humans. Environmental Health Perspect, 102, 113-117.
- Newman, A., 1932. Process of preparing boric acid. ABD Patenti (1,888,391).
- Önal, G., 2001. Ders Notları. İTÜ Maden Fakültesi, İstanbul.
- Roskill, A., 1995. The Economics of Boron. 8th edition, 150.

- Sarız, K ve Nuhoglu, İ., 1992. Endüstriyel Hammadde yatakları ve Madenciliği. Anadolu Üniversitesi, Eskişehir, 452s.
- Sertkaya G., 2007. Kolemanit Atıktan Biyoliç Yöntemi İle Borik Asit Eldesi. Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çukurova Üniversitesi Biyoteknoloji Anabilimdalı, Adana.
- Şirvancı, M., 1997. Kalite için Deney Tasarımı. Literatür Yayınları, 13-18, İstanbul.
- Taylor, D.S., 1953. Production and separation of anhydrous alkali metal sulfate and boric acid. *ABD Patenti* (2,637,626).
- Taylor, D.S., 1956. Production of boric acid and anhydrous sodium sulfate. *ABD Patenti* (2,746,841).
- Tolun, R., Emir B. D., Kalafatoğlu, E., Kocakuşak, E., Yalaz, N., 1981. Tinkal konsantresinden elektroliz yöntemiyle sodyum hidroksit ve borik asit üretimi. Tübitak Raporu.
- Ulusal Bor Araştırma Enstitüsü web sayfası <http://www.boren.gov.tr/expin.htm> (2005).
- Yeşilyurt, M., 2004. Determination of the optimum conditions for the boric acid extraction from colemanite ore in HNO₃ solutions. *Chemical Engineering and Processing*, 43, 1189–1194.
- Zdanovskii, A.B., and Imamutdinova, V.M., 1966. Effect of Temperature of the Rate of Dissolution of Borates. *Zh.Fiz.Khim.* 40(1), pp 12-15; *Chem. Abs.*, 64. 119337b.
- Zdanovskii, A.S. and Imamutdinova, V.M., 1963. Rate of Solution of Natural Borates in HCl Solutions, *Zh.Prikladnoi Khimii*, 36(8), 1675-1680

ÖZGEÇMİŞ

1986 yılında Erzurum’da doğdu. İlkokul, ortaokul ve lise öğrenimini Erzurum’da tamamladı. 2005 yılında Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümünü kazandı ve 2009 de bu bölümden mezun oldu. Aynı yıl Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde yüksek lisans eğitimine başladı ve halen devam etmektedir.