

# **Süperkritik Akışkan Ekstraksiyonu ile Bor Minerallerinden Borik Asit Üretimi**

**Program Kodu: 3501**

**Proje No: 111M639**

**Proje Yürütücüsü:  
Yrd. Doç. Dr. Mehmet GÖNEN**

**Araştırmacı:  
Yrd. Doç. Dr. M. Yunus PAMUKOĞLU**

**Danışmanlar:  
Prof. Dr. Devrim BALKÖSE  
Prof. Dr. A. Utku AKÇİL**

**Bursiyerler:  
Ayşe BUDAK  
Sevin LEVENT**

**TEMMUZ 2014  
ISPARTA**

## ÖNSÖZ

Bu projede, süperkritik akışkan ekstraksiyonu ile bor minerallerinden borik asit üretimi araştırılmıştır. Projede ilk olarak, süperkritik etanol kullanarak boraks ve kolemanit minerallerinden borik asit ekstraksiyonu incelenmiştir. Süperkritik etanol ile borakstan borik asit eldesinde belirlenen parametrelerin borik asit ekstraksiyon verimine etkisi Box-Behnken deneysel dizayn yöntemi ile değerlendirilmiş ve ampirik modeller oluşturulmuştur. Ayrıca, safsızlıkların etkisini görmek için süperkritik etanol ile tinkal mineralinden borik asit ekstraksiyonu deneyleri yürütülmüştür. Genleşme kabında elde edilen sıvı fazın, döner buharlaştırıcıda vakum altında borik asit-etanol ayrıştırılması testleri yapılmıştır. Projenin ikinci kısmında, süperkritik karbondioksit ile su ortamında kolemanit mineralinden borik asit ekstraksiyonu araştırılmıştır. Projenin son safhasında ise kolemanit mineralinden geleneksel yöntemle borik asit üretimi ve süperkritik karbondioksit ile borik asit üretim prosesi SuperPro Designer Programı (Sürüm 9.0) kullanılarak teknik ve ekonomik analizler yapılmış; prosesler karşılaştırılmıştır.

Hammaddelerin kırılması, öğütülmesi ve elenmesi sürecinde yardımlarını esirgemeyen *Süleyman Demirel Üniversitesi, Jeotermal Enerji, Yeraltı Suyu ve Mineral Kaynakları Araştırma ve Uygulama Merkezi'ne* teşekkür ederiz. Ayrıca, hammaddelerin ve deneyler neticesinde elde edilen ürünlerin karakterizasyonlarını yapan *Süleyman Demirel Üniversitesi, Deneysel ve Gözlemsel Öğrenci Araştırma ve Uygulama Merkezi'ne; İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü Malzeme Araştırma Merkezi'ne, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'ne ve Süleyman Demirel Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü'ne* teşekkürlerimizi sunarız.

Bu çalışmanın her aşamasında değerli katkılarını esirgemeyen İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Bölümü'nden Prof. Dr. Devrim Balköse'ye; Süleyman Demirel Üniversitesi, Maden Mühendisliği Bölümü'nden Prof. Dr. Ata Utku Akçıl'e ve çalışma sürecinde gerekli olan hammaddeleri sağlayan ve bilgi paylaşımını gerçekleştiren Eti Maden İşletmeleri'ne ve 111M639 No'lu projeyi destekleyen TÜBİTAK'a teşekkür ederiz.

Proje boyunca maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen GÖNEN, PAMUKOĞLU, BUDAK ve LEVENT ailelerine de teşekkür etmeyi bir borç biliriz.

## İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖNSÖZ.....	i
İÇİNDEKİLER.....	ii
TABLolar LİSTESİ.....	iv
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	vi
ÖZET.....	ix
ABSTRACT.....	x
1.0. GİRİŞ.....	1
2.0. BOR MİNERALLERİ.....	4
3.0. BORİK ASİT.....	8
3.1. Borik Asit Üretimi.....	9
3.2. Borik Asitin Buharlaştırılması ile İlgili Çalışmalar.....	17
3.3. Etanol ile Bor Minerallerinden Borik Asit Üretimi.....	19
3.4. CO <sub>2</sub> ile Bor Minerallerinden Borik Asit Üretimi.....	22
4.0. DENEYSEL DİZAYN YÖNTEMİ.....	32
5.0. SÜPERKRİTİK AKIŞKANLAR.....	35
5.1. Süperkritik Akışkan Prosesleri.....	36
5.1.1. Süperkritik Akışkan Kurutma Yöntemi.....	36
5.1.2. Süperkritik Çözeltilerin Hızlı Genleştirilmesi (RESS) Prosesi.....	38
5.1.3. Gaz Anti-Solvent (GAS) Prosesi.....	40
5.1.4. Gaz ile Doymuş Çözeltilerden Parçacık (PGSS) Üretme Prosesi.....	41
5.1.5. Süperkritik Akışkan Ekstraksiyonu (SKAE).....	43
6.0. BOR VE ÇEVRE.....	46
7.0. PROSES MALİYETLERİ.....	48
8.0. DENEYSEL ÇALIŞMA.....	50
8.1. Kullanılan Kimyasallar ve Hammaddeler.....	50
8.2. Kullanılan Cihazlar.....	50
8.3. Süperkritik Etanol ile Borik Asit Ekstraksiyonu.....	51
8.3.1. Süperkritik ve Kritik Altı Şartlarda Etanol İçinde Borik Asitin Çözünürlüğü.....	51
8.3.2. Süperkritik Etanol ile Borakstan Borik Asit Ekstraksiyonu.....	52
8.3.3. Etanol ile Boraks ve Kolemanitten Borik Asit Ekstraksiyonu.....	54
8.3.4. Süperkritik Etanol ile Çinko Nitrat Varlığında Borakstan Borik Asit Ekstraksiyonu.....	54
8.3.5. Süperkritik Etanol ile Tinkalden Borik Asitin Ekstraksiyonu.....	54
8.3.6. Box-Behnken Deneysel Dizaynı.....	55
8.3.7. Ekstrakte edilen Ürünün (Borik asit) Etanolden Ayrıştırılması Testleri.....	58
8.3.8. Etanol İçindeki Suyun Belirlenmesi.....	59
8.4. Süperkritik CO <sub>2</sub> ile Kolemanitten Borik Asit Ekstraksiyonu.....	60
8.5. Hammaddelerin ve Ürünlerin Karakterizasyonu.....	65
8.5.1. Minerallerinin Öğütülmesi ve Karakterizasyonu.....	65
8.5.2. Fonksiyonel Gruplarının FTIR ile Belirlenmesi.....	66
8.5.3. Kristal Yapının Analizi (XRD).....	66
8.5.4. Termal Gravimetrik Analiz (TGA).....	67
8.5.5. XRF Kimyasal Kompozisyon Analizi.....	67
8.5.6. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile Morfoloji ve Yapısal (EDX) Analizi.....	67
9.0. BULGULAR ve TARTIŞMA.....	68
9.1. Hammaddelerin Karakterizasyonu.....	68
9.2. Süperkritik Etanol ile Borakstan Borik Asit Ekstraksiyon Sonuçları.....	72
9.2.1. Süperkritik Etanol İçinde Borik Asit Çözünürlüğü.....	72
9.2.2. Etanol ile Kolemanit ve Borakstan Borik Asit Ekstraksiyonu.....	77

9.2.3. Süperkritik Etanol İle Çinko Nitrat Varlığında Borakstan Borik Asit Ekstraksiyonu Sonuçları .....	84
9.2.4. Deneysel Dizayn İle Borakstan Süperkritik Etanol İle Borik Asit Ekstraksiyonu .....	88
9.2.5. Süperkritik Etanol İle Tinkalden Borik Asit Ekstraksiyonu .....	96
9.2.6. Etanol-Borik Asit Karışımının Ayrıştırılması .....	99
9.3. Süperkritik CO <sub>2</sub> ile Kolemanitten Borik Asit Ekstraksiyon Sonuçları .....	102
9.3.1. Reaksiyon Süresi Etkisi.....	104
9.3.2. Parçacık Boyutunun Etkisi .....	107
9.3.3. Reaksiyon Sıcaklığının Etkisi .....	108
9.3.4. Kolemanit-CO <sub>2</sub> reaksiyonunda CO <sub>2</sub> Basıncının Etkisi.....	109
9.3.5. Kolemanit-Karbondioksit Reaksiyonunda CO <sub>2</sub> 'nin Yakalanması	110
9.3.6. Kolemanit-CO <sub>2</sub> Reaksiyonu Kinetiği .....	111
9.3.7. Kolemanit-CO <sub>2</sub> Reaksiyonundaki Katı Ürünlerin Karakterizasyonları .....	113
9.3.8. Süperkritik CO <sub>2</sub> ile Kolemanitten Borik Asit Üretiminde Kütle Denkliği .....	121
9.4. SuperPro Designer ile Ekonomik Modelleme Çalışması .....	123
9.4.1. Kolemanit-Sülfürik Asit Reaksiyonundan Borik Asit Üretim Prosesi .....	123
9.4.1.1. Geleneksel Proses (Kolemanit-Sülfürik Asit) Üniteleri Kütle Denklikleri.....	126
9.4.2. Kolemanit-Karbondioksit Reaksiyonundan Borik Asit Üretim Prosesi .....	131
9.4.2.1. Geliştirilen Proses (Kolemanit-Karbondioksit) Üniteleri Kütle Denklikleri .....	134
9.4.3. Ekonomik Analiz.....	139
10.0. SONUÇLAR .....	142
11.0. GELECEK ÇALIŞMALAR.....	145
KAYNAKLAR.....	147
EKLER.....	154

## TABLULAR LİSTESİ

<b>Tablo 2.1.</b> Ticari öneme sahip bor mineralleri.....	<b>4</b>
<b>Tablo 2.2.</b> Rafine edilmiş bor ürünleri .....	<b>5</b>
<b>Tablo 2.3.</b> Dünya: bor minerallerinin rezervleri (x1000 ton) B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	<b>5</b>
<b>Tablo 2.4.</b> Bor minerallerinin, boratların ve bor bileşiklerinin önemli kullanım alanları .....	<b>6</b>
<b>Tablo 3.1.</b> Borik asitin suda çözünürlüğü .....	<b>8</b>
<b>Tablo 3.2.</b> Borik asitin kademeli dehidrasyonu .....	<b>16</b>
<b>Tablo 3.3.</b> TG terleme tekniği ile borik asitin buhar basınç verileri .....	<b>18</b>
<b>Tablo 3.4.</b> CO <sub>2</sub> ile borik asit üretim deney şartları .....	<b>25</b>
<b>Tablo 3.5.</b> Reaksiyon parametrelerine göre oluşturulan borik karbonat ürününün içeriği.....	<b>27</b>
<b>Tablo 3.6.</b> Deneylelerdeki parametreler ve aralıkları .....	<b>30</b>
<b>Tablo 4.1.</b> Üç faktör için Box Behnken deneysel tasarım .....	<b>33</b>
<b>Tablo 5.1.</b> Yaygınca kullanılan süperkritik akışkanların özellikleri .....	<b>35</b>
<b>Tablo 8.1.</b> CO <sub>2</sub> 'nin kimyasal özellikleri.....	<b>50</b>
<b>Tablo 8.2.</b> Borik asit-etanol etkileşimi deneyleri .....	<b>52</b>
<b>Tablo 8.3.</b> Etanol ekstraksiyonu deney şartları .....	<b>54</b>
<b>Tablo 8.4.</b> Çinko nitrat varlığında SKE ile borakstan borik asit ekstraksiyonu deneysel şartları .....	<b>54</b>
<b>Tablo 8.5.</b> Tinkalden borik asit ekstraksiyonu deneylerinin şartları .....	<b>55</b>
<b>Tablo 8.6.</b> Box Behnken deneysel tasarımı için kodlanmış bağımsız değişkenler .....	<b>56</b>
<b>Tablo 8.7.</b> Box Behnken deneysel tasarımı için gerçek bağımsız değişkenler.....	<b>57</b>
<b>Tablo 8.8.</b> Borik asit etanol ayırma deney şartları .....	<b>59</b>
<b>Tablo 8.9.</b> Kolemanit- karbondioksit reaksiyonu deney şartları .....	<b>61</b>
<b>Tablo 9.1.</b> Kolemanit minerali kompozisyonu .....	<b>70</b>
<b>Tablo 9.2.</b> Tinkal minerali kompozisyonu .....	<b>70</b>
<b>Tablo 9.3.</b> Tinkal ve kolemanit minerallerinde parçacık boyutu ile B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> değişimi.....	<b>71</b>
<b>Tablo 9.4.</b> Borik asit-etanol çözünürlük sonuçları .....	<b>73</b>
<b>Tablo 9.5.</b> Saf borik asitin IR spektrumu pikleri .....	<b>75</b>
<b>Tablo 9.6.</b> SKE ile boraks ve kolemanitten borik asit ekstraksiyon sonuçları .....	<b>78</b>
<b>Tablo 9.7.</b> Süperkritik etanol ile borakstan borik asit ekstraksiyon sonuçları.....	<b>79</b>
<b>Tablo 9.8.</b> Boraksın kızıl ötesi spektrumu.....	<b>80</b>
<b>Tablo 9.9.</b> Çinko nitrat varlığında SKE ekstraksiyon deneyleri.....	<b>84</b>
<b>Tablo 9.10.</b> Model denkliklerindeki uyumluluk analizi .....	<b>89</b>
<b>Tablo 9.11.</b> Kuadratik çözüm modeli için ANOVA ve uyum test sonuçları .....	<b>90</b>
<b>Tablo 9.12.</b> % H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> verimi yanıt fonksiyonu katsayıları .....	<b>90</b>
<b>Tablo 9.13.</b> Deneysel ve model ile tahmin edilen % H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> verilerinin karşılaştırılması .....	<b>91</b>
<b>Tablo 9.14.</b> Tinkal mineralinden etanol ile ekstraksiyon deneylerinin sonuçları .....	<b>96</b>
<b>Tablo 9.15.</b> Etanol-borik asit ayrıştırma deney sonuçları.....	<b>100</b>
<b>Tablo 9.16.</b> Karbondioksit ile kolemanitten borik asit ekstraksiyon sonuçları .....	<b>104</b>

<b>Tablo 9.17.</b> Borik asit ve filtre altı süzüntüden kristalize edilen tozun kızıl ötesi karşılaştırması .....	<b>115</b>
<b>Tablo 9.18.</b> Kolemanit-CO <sub>2</sub> reaksiyonundan elde edilen tozların EDX analizi sonuçları ....	<b>120</b>
<b>Tablo 9.19.</b> Kolemanit-karbondioksit reaksiyonunda kütle dengliği .....	<b>122</b>
<b>Tablo 9.20.</b> Hammadde ve ürünlerin piyasa fiyatları .....	<b>126</b>
<b>Tablo 9.21.</b> Kolemanit-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> prosesi için dizayn edilen reaktörün özellikleri .....	<b>127</b>
<b>Tablo 9.22.</b> Kristalizasyon ünitesinin şartları ve özellikleri.....	<b>129</b>
<b>Tablo 9.23.</b> Kurutma ünitesinin şartları ve özellikleri .....	<b>131</b>
<b>Tablo 9.24.</b> Kolemanit-CO <sub>2</sub> prosesi için dizayn edilen reaktörün özellikleri .....	<b>135</b>
<b>Tablo 9.25.</b> Kristalizasyon ünitesinin şartları ve özellikleri.....	<b>137</b>
<b>Tablo 9.26.</b> Kurutma ünitesinin şartları ve özellikleri .....	<b>139</b>
<b>Tablo 9.27.</b> Tesis doğrudan sabit yatırımında dikkate alınan maliyet faktörleri .....	<b>140</b>
<b>Tablo 9.28.</b> Üretim proseslerinin ekonomik analizi .....	<b>141</b>

## ŞEKİLLER LİSTESİ

<b>Şekil 2.1.</b> 2008 yılında dünyadaki lider üreticilerin tahmini bor mineralleri üretimi, (%B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> içeriği).....	7
<b>Şekil 3.1.</b> Katı borik asitin yapısı.....	9
<b>Şekil 3.2.</b> Borik asit ekstraksiyon prosesi akış diyagramı .....	11
<b>Şekil 3.3.</b> Kolemanitten sülfürik asit ile borik asit üretim prosesi akış diyagramı .....	13
<b>Şekil 3.4.</b> Süperkritik CO <sub>2</sub> ile dengede olan suyun 25°C; 40°C; 50°C; 70°C'lerde ve farklı basınçlardaki pH değişimi.....	22
<b>Şekil 3.5.</b> Su içinde karbondioksitin çözünürlüğü.....	23
<b>Şekil 4.1.</b> Üç faktör için Box Behnken deneysel tasarım .....	33
<b>Şekil 5.1.</b> Saf madde için temsili P-T faz diyagramı.....	36
<b>Şekil 5.2.</b> P-T Faz Diyagramında süperkritik akışkan kurutma işlemi yolu .....	38
<b>Şekil 5.3.</b> RESS Prosesi Akım Şeması.....	39
<b>Şekil 5.4.</b> GAS Prosesi Akım Şeması .....	40
<b>Şekil 5.5.</b> Kesikli PGSS prosesi akım şeması.....	42
<b>Şekil 5.6.</b> Devamlı PGSS prosesi akım şeması.....	42
<b>Şekil 5.7.</b> Süperkritik Akışkan Ekstraksiyon Prosesi (P:Kompresör, E: Ekstraksiyon kabı, V: Genleşme vanası, Sc: Isı değiştirici, G:Antisolvent temini, G/SC:Antisolvent ayırıcı ve süperkritik akışkan (SKA), M: Karıştırıcı girişi .....	44
<b>Şekil 8.1.</b> Süperkritik etanol ekstraksiyon sistemi .....	53
<b>Şekil 8.2.</b> Reaktörde deneysel ve teorik basınç-sıcaklık değişim grafiği .....	53
<b>Şekil 8.3.</b> Borik asit-etanol ayırıştırma sistemi .....	58
<b>Şekil 8.4.</b> Kolemanit-karbondioksit reaksiyonu deney düzeneği.....	62
<b>Şekil 8.5.</b> Katı-sıvı fazları ayırımında kullanılan vakumlu filtrasyon düzeneği .....	63
<b>Şekil 8.6.</b> Kolemanit-karbondioksit reaksiyonu deney düzeneğinde <b>a.</b> sıcaklık ve <b>b.</b> basıncın zamanla değişimi .....	63
<b>Şekil 8.7.</b> Kuru buz üretim süreçleri <b>a.</b> sıvı CO <sub>2</sub> 'nin genleştirilmesi; <b>b.</b> bez içinde toplanan, <b>c.</b> elde edilen kuru buz .....	64
<b>Şekil 8.8.</b> CO <sub>2</sub> faz diyagramında kuru buz üretim adımları .....	65
<b>Şekil 9.1.</b> Kolemanit mineralinin ısıl bozunma eğrisi.....	68
<b>Şekil 9.2.</b> Kolemanitin yapısı.....	68
<b>Şekil 9.3.</b> Tinkal mineralinin ısıl bozunma eğrisi .....	69
<b>Şekil 9.4.</b> Kolemanit mineralinin X ışını kırınım diyagramı.....	71
<b>Şekil 9.5.</b> Tinkal mineralinin X ışını kırınım diyagramı .....	72
<b>Şekil 9.6.</b> Reaktörde zamanla sıcaklık ve basınç değişim grafiği .....	73
<b>Şekil 9.7.</b> Etanol ile taşınan toz ürünün IR spektrumu (D-4).....	74
<b>Şekil 9.8.</b> Etanol ile taşınan toz ürünün X ışını kırınım diyagramı; (D-4) .....	75
<b>Şekil 9.9.</b> IR spektrumları; <b>a.</b> trietil borat <b>b.</b> borik asit-etanol karışımı (D-11), <b>c.</b> saf etanol... 76	
<b>Şekil 9.10.</b> Etanol ile taşınan toz ürünün TG eğrisi (D-5).....	77
<b>Şekil 9.11.</b> SKE ile ekstrakte edilen boraksın IR spektrumları; <b>a.</b> boraks, <b>b.</b> ekstraksiyon sonrası reaktörde kalan ürün, (D-1).....	80

<b>Şekil 9.12.</b> SKE ile ekstrakte edilen boraksın X-Işını kırınım diyagramı; <b>a.</b> boraks, <b>b.</b> ekstraksiyon sonrası reaktörde kalan ürün, (D-1) .....	<b>81</b>
<b>Şekil 9.13.</b> SKE ile ekstrakte edilen borakstan reaktör içinde kalan tozun TG eğrisi (D-1) ...	<b>81</b>
<b>Şekil 9.14.</b> SKE ile ekstrakte edilen borakstan etanol ile taşınan toz ürünün IR spektrumu (D-1) .....	<b>82</b>
<b>Şekil 9.15.</b> SKE ile ekstrakte edilen kolemanitin IR spektrumları <b>a.</b> kolemanit, <b>b.</b> ekstraksiyon sonrası reaktörde kalan ürün, (D-4) .....	<b>83</b>
<b>Şekil 9.16.</b> SKE ile ekstrakte edilen kolemanitten genişleme kabına taşınan tozun IR spektrumu (D-4) .....	<b>83</b>
<b>Şekil 9.17.</b> SKE ile ekstrakte edilen kolemanitin X-Işını kırınım diyagramı <b>a.</b> Kolemanit, <b>b.</b> Ekstraksiyon sonrası reaktörde kalan ürün (D-4) .....	<b>84</b>
<b>Şekil 9.18.</b> Çinko nitrat varlığında SKE ile ekstrakte edilen boraksın <b>a.</b> Çinko nitrat <b>b.</b> Reaktör içinde kalan <b>c.</b> Reaktör çıkışında elde edilen tozların IR spektrumları (D-2) .....	<b>85</b>
<b>Şekil 9.19.</b> Çinko nitrat varlığında SKE ile ekstrakte edilen boraksın reaktör içinde kalan toz ürünün X-ışını kırınım diyagramı (D-2) .....	<b>86</b>
<b>Şekil 9.20.</b> Çinko nitrat varlığında SKE ile ekstrakte edilen boraksın TG eğrisi (D-2) .....	<b>87</b>
<b>Şekil 9.21.</b> Çinko nitrat varlığında SKE ile ekstrakte edilen boraksın X ışını kırınım diyagramları <b>a.</b> reaktör çıkışı toz <b>b.</b> saf borik asit (D-2) .....	<b>88</b>
<b>Şekil 9.22.</b> Farklı bekleme sürelerinde parçacık boyutu ile yüzde $H_3BO_3$ ekstraksiyonunun karşılaştırılması .....	<b>92</b>
<b>Şekil 9.23.</b> Farklı bekleme sürelerinde sıcaklık ile yüzde $H_3BO_3$ ekstraksiyonunun karşılaştırılması .....	<b>93</b>
<b>Şekil 9.24.</b> Farklı katı/sıvı oranlarında sıcaklık ile yüzde $H_3BO_3$ ekstraksiyonunun karşılaştırılması .....	<b>94</b>
<b>Şekil 9.25.</b> Farklı parçacık boyutlarında sıcaklık ile yüzde $H_3BO_3$ ekstraksiyon verimlerinin karşılaştırılması.....	<b>94</b>
<b>Şekil 9.26.</b> Farklı parçacık boyutlarında bekleme süresi ile yüzde $H_3BO_3$ ekstraksiyonunun karşılaştırılması .....	<b>95</b>
<b>Şekil 9.27.</b> Farklı bekleme sürelerinde katı/sıvı oranı ile yüzde $H_3BO_3$ ekstraksiyonunun karşılaştırılması .....	<b>95</b>
<b>Şekil 9.28.</b> SKE ile ekstrakte edilen tinkalin reaktör içinde kalan toz ürünün X- ışını kırınım diyagramı (D-2) .....	<b>97</b>
<b>Şekil 9.29.</b> Kızıl ötesi spektrumları <b>a.</b> hammadde (tinkal), <b>b.</b> SKE ile ekstrakte edilen tinkalden reaktör içinde kalan toz (D-2) .....	<b>97</b>
<b>Şekil 9.30.</b> SKE ile ekstrakte edilen tinkalden etanol ile taşınan toz ürünün kızıl ötesi spektrumu (D-2) .....	<b>98</b>
<b>Şekil 9.31.</b> Tinkal ekstraksiyonunda sisteme giren- sistemden çıkan $H_3BO_3$ karşılaştırma ...	<b>99</b>
<b>Şekil 9.32.</b> Döner buharlaştırıcı kütle denklik şeması .....	<b>100</b>
<b>Şekil 9.33.</b> Borik asitten ayrıştırılan etanolün kızıl ötesi spektrumları .....	<b>101</b>
<b>Şekil 9.34.</b> Etanol-borik asit ayırma işlemi sonuçları .....	<b>101</b>
<b>Şekil 9.35.</b> Kolemanit-karbon dioksit reaksiyonunda reaksiyon süresinin etkisi (Katı/sıvı oranı:0,1 iken) .....	<b>106</b>
<b>Şekil 9.36.</b> Kolemanit-karbon dioksit reaksiyonunda reaksiyon süresinin etkisi (Katı/sıvı oranı:0,2 iken) .....	<b>107</b>



<b>Şekil 9.37.</b> Kolemanit-karbondioksit reaksiyonunda parçacık boyutu etkisi.....	<b>108</b>
<b>Şekil 9.38.</b> Kolemanit-karbondioksit reaksiyonunda sıcaklığın etkisi.....	<b>109</b>
<b>Şekil 9.39.</b> Kolemanit-karbondioksit reaksiyonunda CO <sub>2</sub> basıncının etkisi.....	<b>110</b>
<b>Şekil 9.40.</b> Sulu çözeltiye geçen borik asitin zamanla değişimi (Deney 17 - Deney 14; Deney 6).....	<b>112</b>
<b>Şekil 9.41.</b> Avrami modelinde dönüşüm fonksiyonunun zamanla değişimi .....	<b>113</b>
<b>Şekil 9.42.</b> Kolemanit-karbondioksit reaksiyonunda ana çözeltilerdeki ve yıkama sularındaki borik asit miktarları ve farklı katı sıvı oranı etkisi (K/S=0,2 Deney 9; K/S=0,1 Deney 18) .....	<b>114</b>
<b>Şekil 9.43.</b> Süperkritik karbondioksit ile ekstrakte edilen kolemanitin IR spektrumları <b>a.</b> referans borik asit, <b>b.</b> filtre altı çözeltilerden kristalize edilen toz (Deney 6) .....	<b>115</b>
<b>Şekil 9.44.</b> Süperkritik karbondioksit ile ekstrakte edilen kolemanitin IR spektrumları <b>a.</b> CaCO <sub>3</sub> 'ün ve <b>b.</b> filtre üstünde kalan katı ürünün(Deney 6).....	<b>116</b>
<b>Şekil 9.45.</b> Kolemanit-karbondioksit reaksiyonundaki <b>a.</b> katı ürünün X-ışını kırınım diyagramı (Deney 6); <b>b.</b> Kalsiyum karbonat (JCPDS 5-0586) XRD paterni .....	<b>117</b>
<b>Şekil 9.46.</b> <b>a.</b> Referans borik asitin; <b>b.</b> süperkritik CO <sub>2</sub> -kolemanit reaksiyonunda su içinde çözünen üründen elde edilen tozun XRD diyagramı (Deney 6).....	<b>117</b>
<b>Şekil 9.47.</b> Kolemanit-karbondioksit reaksiyonu süzüntüsünden kristalize edilen tozun TG eğrisi (Deney 6) .....	<b>118</b>
<b>Şekil 9.48.</b> Kolemanit-karbondioksit reaksiyonu filtre üstünde kalan tozun TG eğrisi (Deney 6).....	<b>119</b>
<b>Şekil 9.49.</b> <b>a.</b> Filtre altından kristalize edilen tozun ve <b>b.</b> kolemanit-CO <sub>2</sub> reaksiyonunda kalan katının SEM fotoğrafları (Deney 9) .....	<b>119</b>
<b>Şekil 9.50.</b> Kolemanit-CO <sub>2</sub> reaksiyonundan elde edilen tozlarınEDX spektrumları <b>a.</b> Deney 5 <b>b.</b> Deney 3 .....	<b>121</b>
<b>Şekil 9.51.</b> SuperPro Designer Programı ile oluşturulan geleneksel proses ile borik asit üretimi akım şeması .....	<b>125</b>
<b>Şekil 9.52.</b> Reaktör ünitesi için kütle denklığı.....	<b>126</b>
<b>Şekil 9.53.</b> Filtrasyon ünitesi için kütle denklığı.....	<b>128</b>
<b>Şekil 9.54.</b> Kristalizasyon ünitesi için kütle denklığı .....	<b>129</b>
<b>Şekil 9.55.</b> Santrifüj ünitesi için kütle denklığı .....	<b>130</b>
<b>Şekil 9.56.</b> Kurutma ünitesi için kütle denklığı.....	<b>131</b>
<b>Şekil 9.57.</b> SuperPro Designer Programı ile oluşturulan kolemanit-karbondioksit prosesi akım şeması .....	<b>133</b>
<b>Şekil 9.58.</b> Reaktör ünitesi için kütle denklığı.....	<b>134</b>
<b>Şekil 9.59.</b> Filtrasyon ünitesi için kütle denklığı.....	<b>136</b>
<b>Şekil 9.60.</b> Kristalizasyon ünitesi için kütle denklığı .....	<b>137</b>
<b>Şekil 9.61.</b> Dekantör ünitesi için kütle denklığı.....	<b>138</b>
<b>Şekil 9.62.</b> Kurutma ünitesi için kütle denklığı.....	<b>139</b>

## ÖZET

Borik asit ülkemizde kolemanit minerali ile sülfürik asitin reaksiyonu sonucunda üretilen önemli bir bor kimyasalıdır. Geleneksel borik asit üretim prosesinde oluşan atıklar ve ürün içinde kalan safsızlıklar alternatif yöntemlerin araştırılmasını hızlandırmıştır. Bu çalışmada, süperkritik etanol ve süperkritik karbondioksit kullanılarak tinkal ve kolemanit minerallerinden borik asit ekstraksiyonu araştırılmıştır.

Bu proje üç ana fazda gerçekleştirilmiştir. Birinci fazda, Eti Maden İşletmeleri'nden temin edilen tinkal ve kolemanit mineral örneklerinin detaylı karakterizasyonları yapılmıştır. Projenin ikinci fazında laboratuvar ölçeğinde süperkritik akışkan ekstraksiyon testleri gerçekleştirilmiştir. Bu fazda spesifik olarak; (1) süperkritik akışkan ekstraksiyon aşamasında mineraller için en uygun olan akışkan tespit edilmiş, (2) belirlenen akışkan (etanol) ve minerale (boraks) göre katı/sıvı oranı, parçacık boyutu, sıcaklık ve ekstraksiyon süresi gibi parametrelerin borik asit ekstraksiyon verimine etkisi Box-Behnken deneysel dizayn yöntemi ile değerlendirilmiş ve ampirik modeller oluşturulmuş,(3) kolemanit mineralinden süperkritik etanol ile borik asit ayrıştırılmasında ekstraksiyon verimi düşük olduğundan kolemanit mineralinden borik asit ekstraksiyonunda sulu ortamda süperkritik karbondioksit kullanılmıştır. Su ortamındaki kolemanit-CO<sub>2</sub> reaksiyonunda sıcaklık, CO<sub>2</sub> basıncı, reaksiyon süresi, parçacık boyutu ve katı/sıvı oranının borik asit ekstraksiyonuna etkileri araştırılmıştır. Son ve üçüncü ana fazda ise, kolemanit-CO<sub>2</sub> reaksiyonundan elde edilen tüm laboratuvar verilerini kullanarak SuperPro Designer Programında (Sürüm 9.0) teknik ve ekonomik açıdan uygun bir proses akım şeması geliştirilmiş ve gerçek tesis uygulaması için ön tasarım parametreleri belirlenmiştir.

Proje kapsamında yapılan çalışmalar sonucunda, süperkritik etanol ile tinkal mineralinden %32 verimle borik asit ayrıştırılmış; süperkritik karbondioksit ile su ortamında kolemanit mineralinden %98 verimle borik asit ekstraksiyonu gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, reaksiyon sonunda CO<sub>2</sub>, kalsite (CaCO<sub>3</sub>) dönüştürülerek kararlı halde tutulmuştur. Proje doğal ve öz kaynaklarımızdan temel bor bileşeni (H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>) üretiminde, küresel iklim değişikliğinin nedenlerinden sayılan CO<sub>2</sub>'nin kullanılması yönüyle de önem arz etmektedir.

**Anahtar Kelimeler:** Borik asit, süperkritik etanol, süperkritik karbondioksit, tinkal, kolemanit, süperkritik akışkan ekstraksiyonu, deneysel tasarım

## ABSTRACT

Boric acid is an important boron chemical which is produced from the reaction of colemanite and sulfuric acid in our country. In this conventional process, the formation of wastes and the presence of impurities in the product have accelerated the research of alternative methods. In this study, extraction of boric acid from tincal and colemanite minerals was investigated by using supercritical ethanol and supercritical carbon dioxide.

The project was conducted in three main phases. In the first phase, tincal and colemanite mineral obtained from Eti Maden Inc. were characterized. In the second phase of the project, supercritical fluid extraction tests were performed in laboratory scale. In this phase, specifically;(1) the most suitable fluid was determined for boron minerals in supercritical fluid extraction (2) according to the determined supercritical fluid (ethanol) and boron mineral (borax), the effects of parameters, such as solid/liquid ratio, particle size, temperature, and extraction time on boric acid extraction efficiency were determined by experimental design, and the results were evaluated by Box-Behnken method and empirical models were formed; (3) Since boric acid extraction efficiency from colemanite mineral by supercritical ethanol was low, supercritical carbon dioxide was used in aqueous media for boric acid extraction from colemanite mineral. The effects of parameters e.g., temperature, CO<sub>2</sub> pressure, reaction time, particle size, and solid/liquid ratio on colemanite-CO<sub>2</sub> reaction in aqueous media were investigated. In the last, third phase, the process flowsheet, which was based on optimum economical and technical point of views, was developed by using SuperPro Designer Program (Version 9.0) from the laboratory outputs of colemanite-CO<sub>2</sub> reaction.

In this study it was found that boric acid was extracted from tincal mineral by supercritical ethanol with the efficiency of 32%, (w/w); and boric acid was extracted from colemanite mineral by supercritical carbondioxide in aqueaous phase with the efficiency of 98% (w/w). And CO<sub>2</sub> used in the reaction was converted into calcite (CaCO<sub>3</sub>) and sequestrated in the stable form. This project is also important since it utilizes CO<sub>2</sub> known as responsible for global warming, in the production of basic boron chemical, boric acid, from our natural and own resources.

**Keywords:** Boric acid, supercritical ethanol, supercritical carbon dioxide, tincal, colemanite, supercritical fluid extraction, experimental design

## 1.0 GİRİŞ

Borik asit, bor minerallerinden kolemanitten veya tinkalden üretilen önemli bir bor ara kimyasalıdır ve birçok ticari bor ürünün (bor karbür, bor nitrür, çinko borat, bakır borat, bor esterleri) sentezinde yaygınca kullanılmaktadır. Geleneksel borik asit üretimi yaygın olarak bor minerallerinden (kolemanit, tinkal, üleksit) veya bu minerallerin sulu çözeltilerinden gerçekleştirilmektedir. Kolemanit mineralinden borik asit üretim prosesi, kolemanit minerali ile sülfürik asitin reaksiyonu sonucunda borik asitin sulu ortamda elde edilmesi, yan ürün olan kalsiyum sülfatın kristalizasyonu-filtrasyonu ve sonrasında borik asitin kristalizasyonu-filtrasyonu işlemlerinden oluşmaktadır. Borik asit içinde sülfat tuzlarının kalması ürün kalitesini etkilemekte ve yan ürün olarak ayrılan, bor içeriği yüksek kalsiyum sülfatın su ile süspansiyon olarak çevreye deşarj edilmesi çevresel sorunlara neden olmaktadır Kuskay ve Bulutcu (2011). Literatürde bu problemlerin çözümüne yönelik okzalik asit Zarenezhad ve Garside (2003), nitrik asit Yeşilyurt (2004), asetik asit Ekmekyapar vd. (2008) ve fosforik asit Doğan ve Yartaşı (2009) ile çalışmalar yapılmıştır. Ancak önerilen bu asitlerin sülfürik asitten daha pahalı olmasından ve oluşan yan ürünlerin borik asit çözeltisinden ayrılmasındaki güçlüklerden dolayı önerilen asitler endüstride uygulama şansı bulamamıştır. Kolemanitten borik asit üretiminde asit kullanımının yanısıra karbondioksit ( $CO_2$ ) ve sülfüdioksit ( $SO_2$ ) gazları ile doymuş sulu ortamda çalışılmıştır (Künkül vd., 1997; Ata vd., 2000; Morales vd., 2000; Ekinci vd., 2007). Gazların su içinde çözünürlükleri sıcaklık ile ters orantılı olarak değiştiğinden reaksiyonu hızlandırmak için reaksiyon sıcaklığının artırılması, dolaylı olarak reaksiyona girecek gazların sıvı içindeki çözünürlüklerini ve ortamdaki reaktif madde miktarını azaltmaktadır. Dolayısıyla  $CO_2$  ve  $SO_2$  gazlarının su içinde çözünmesi azaldığından mineral çözündürme verimleri de düşmektedir. Bu noktada, reaksiyonun süperkritik şartlar altında yürütülmesi, reaksiyon ortamında oluşan kütle transferi dirençlerinin ortadan kaldırılmasında önemli bir rol oynayacaktır.

1822 yılında süperkritik akışkan olayı Cagniard de la Tour tarafından keşfedildikten sonra bu alanda birçok gelişme sağlanmıştır. Süperkritik akışkanlara ilişkin gelişmelerin büyük bir kısmı, örneğin süperkritik akışkan ekstraksiyonu, süperkritik şartlarda kurutma, süperkritik şartlarda reaksiyon, kimyasal atıkların süperkritik ortamda parçalanması vb. yenilikler, son 25 yıl zarfında geliştirilmiştir. Günümüzde bu alanda yapılan çalışmalar sürdürülebilir, çevreci yeni proseslerin geliştirilmesi noktasında yoğunlaşmıştır. Süperkritik akışkanların kullanıldığı prosesler genel olarak ilaç, kozmetik, gıda, polimer sanayilerinde kullanılmaktadır. Süperkritik akışkan ekstraksiyonu prosesi ilk olarak kahveden kafein ayırmada Almanya'da kullanılmıştır Peker vd. (1992). Bununla birlikte süperkritik akışkan ekstraksiyon prosesi bitkilerden değerli kimyasalların ayrılmasında, gözenekli katalizör hazırlanmasında, bazı biyolojik örneklerin

yapısını bozmadan ürün içindeki sıvının uzaklaştırılmasında da kullanılmaktadır. Literatürde, süperkritik etanol kurutma tekniği ile çinko borat kurutulmasında ürün yapısındaki borik asitin etanol tarafından ekstraktlandığı belirlenmiştir Gönen vd. (2011). Diğer taraftan fosil yakıtlardan kaynaklı CO<sub>2</sub> salınımının atmosferde tehlikeli sınırlara, 384 ppm, (Metz vd., 2005; Sipilä vd., 2008) ulaşmasından dolayı CO<sub>2</sub> gazının kullanıldığı proseslerin geliştirilmesi önem kazanmıştır. Kolemanit mineralinde borik asit ekstraksiyonu ile birlikte CO<sub>2</sub>'nin kolemanit yapısındaki kalsiyum ile kalsiyum karbonat oluşturması geliştirilen prosesi çevreci ve sürdürülebilir kılacaktır. CO<sub>2</sub>'nin kararlı bir bileşik olan kalsite dönüştürülmesi ile atmosferdeki CO<sub>2</sub> miktarı azaltılabilir ve dolayısı ile küresel iklim değişikliğinin önüne geçmeye yönelik bir proses geliştirilebilir.

Bu çalışmada, süperkritik akışkan ekstraksiyonu ile bor minerallerinden (tinkal ve kolemanit) borik asit üretimi araştırılmıştır. İlk olarak, Eti Maden İşletmeleri'nden temin edilen bor minerallerinin öğütülmesi ve elenmesi ile deneylerde kullanılacak olan hammadde stokları hazırlanması ve hammadde stoklarının karakterizasyon işlemleri gerçekleştirilmiştir. Bununla birlikte etanol içinde borik asitin çözünürlüğü de araştırılmıştır. Daha sonra, boraks ve kolemanit minerallerinden borik asit üretiminde, süperkritik akışkan olarak etanol denenmiştir. Boraks mineralinden süperkritik etanol ile borik asit ekstraksiyon verimleri, Box-Behnken deneysel dizayn metodu kullanılarak değerlendirilmiştir. Borik asit ekstraksiyon verimine safsızlıkların etkisini incelemek için, boraks mineralindeki ekstraksiyon veriminin yüksek olduğu deney koşullarında tinkal minerali ile de çalışmalar yapılmıştır. Genleşme kabından elde edilen sıvı faz için borik asit-etanol ayrıştırılması testleri gerçekleştirilmiştir. Süperkritik etanol ile kolemanit mineralinden borik asit ekstraksiyon verimi düşük olduğundan, bu mineralde süperkritik akışkan olarak karbondioksit kullanımı su varlığında araştırılmıştır.

Süperkritik karbondioksit ile kolemanit arasındaki reaksiyon su ortamında CO<sub>2</sub>'nin kritik basınç ve sıcaklığının ( $P_c = 73,8$  bar;  $T_c = 31,1^\circ\text{C}$ ) üzerindeki değerlerde çalışılmıştır. Reaksiyona etki eden; kritik sıcaklığın üzerindeki farklı sıcaklıkların, katı/sıvı oranının, parçacık boyutunun, karbondioksit basıncının ve farklı reaksiyon sürelerinin etkileri incelenmiştir. Reaksiyonda kullanılan katı/sıvı oranı, mineral yapısındaki borik asit miktarının tamamının ekstraktlandığı durumdaki çözünürlük değerleri dikkate alınarak belirlenmiştir. Reaksiyon sonunda elde edilen katı ve sıvı fazlar, vakum filtrasyonu ile ayrılmış ve katı faz ısıtılmış deiyonize su ile içinde çözünmüş maddeleri uzaklaştırmak için yıkanarak, tekrar filtre edilmiştir. Sıvı faz içindeki çözünmüş olan maddeler suyun buharlaştırılması ile konsantre hale getirilerek kristalize edilmiştir. Bu yöntem kapsamında, başlangıçtaki hammadde ve işlemler sonunda elde edilen sıvı ve katı fazlar karakterize edilmiştir.

Hammaddeler ve elde edilen ürünler, FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy), XRD (X-Ray Diffraction), TGA (Thermal Gravimetric Analysis) ve XRF (X-Ray Fluorescence) ile karakterize edilmiştir. Süperkritik etanol ile borakstan borik asit üretimi deneylerinde genleşme genleşme kabından elde edilen borik asit-etanol karışımının su içeriği, UV spektrofotometre ile tespit edilmiş ve bu sıvı faz ATR (Attenuated Total Reflectance) ile de incelenmiştir. Ayrıca, hammaddelerin ve elde edilen ürünlerin %B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içerikleri analitik yöntem ile belirlenmiş, süperkritik karbondioksit reaksiyonu sonunda elde edilen ürünler taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve EDX analizi ile de araştırılmıştır.

Kolemanit mineralinden geleneksel yöntem ile borik asit üretimi ve süperkritik karbondioksit ekstraksiyonu ile borik asit üretim prosesleri SuperPro Designer (Sürüm 9.0) programı kullanılarak teknik ve ekonomik açıdan karşılaştırılmıştır.

## 2.0 BOR MİNERALLERİ

Bor elementi doğada saf olarak bulunmadığından dolayı, başta oksijen ile bileşikler oluşturmuş ve bu bileşiklerde farklı metaller ile tuzlara dönüşmüştür. Yeryüzünde 200'den fazla bor minerali olmasına rağmen, bunlardan sadece kalsiyum boratlar (kolemanit ve üleksit) ve sodyum boratlar (tinkal ve kernit) ticari öneme sahiptir ve bu mineraller yaklaşık var olan rezervlerin %90'ını oluşturmaktadırlar Roskill (2010). Ticari öneme sahip diğer bor mineralleri Tablo 2.1'de özetlenmiştir. Kalsiyum boratlardan olan kolemanit minerali monoklinik kristal yapıya sahiptir, yoğunluğu 2,40 g/cm<sup>3</sup>tür ve 2CaO·3B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O oksit formülüne sahiptir. Diğer taraftan, sodyum boratlar grubunda yer alan tinkal de, monoklinik bir yapıya sahiptir ve yoğunluğu 1,73 g/cm<sup>3</sup>tür.

**Tablo 2.1.** Ticari öneme sahip bor mineralleri (Kaynak: Roskill (2010))

Tür	Mineral	Formül	%B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , (kütle)
Hidrojen Borat	Sasolit (Doğal borik asit)	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	56,3
	Tinkal (Doğal boraks)	Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> ·10H <sub>2</sub> O	36,5
Sodyum Boratlar	Tinkalkonit (Mohavit)	Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> ·5H <sub>2</sub> O	47,8
	Kernit (Rasorit)	Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> ·4H <sub>2</sub> O	51,0
Sodyum-kalsiyum boratlar	Üleksit (Boronatrokalsit)	NaCaB <sub>5</sub> O <sub>9</sub> ·8H <sub>2</sub> O	43,0
	Probertit (Kramerit)	NaCaB <sub>3</sub> O <sub>9</sub> ·5H <sub>2</sub> O	49,6
Kalsiyum Boratlar	Kolemanit	Ca <sub>2</sub> B <sub>6</sub> O <sub>11</sub> ·5H <sub>2</sub> O	50,8
	Preseit (Pandermit)	CaB <sub>10</sub> O <sub>19</sub> ·7H <sub>2</sub> O	49,8
Kalsiyum Borasilikat	Datolit	CaBSiO <sub>4</sub> OH	24,9
	Hydroborosit	CaMgB <sub>6</sub> O <sub>11</sub> ·6H <sub>2</sub> O	50,5
Magnezyum Boratlar	Szaibelyit (Askarit)	MgBO <sub>2</sub> OH	41,4
	Borosit (Stassfurit)	Mg <sub>3</sub> B <sub>7</sub> O <sub>13</sub> Cl	62,2
	Kurnakovit	Mg <sub>2</sub> B <sub>6</sub> O <sub>11</sub> ·15H <sub>2</sub> O	37,3
	Pinnoit	Mg <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ·3H <sub>2</sub> O	42,5

Günümüzde borik asit üretimi alkali, toprak alkali metal boratların (örneğin, tinkal, kolemanit, üleksit ve kernit) konsantre mineral asitler ile reaksiyonu sonucunda kristalizasyon, filtreleme ve kurutma işlemleri ile yapılmaktadır Taylan vd. (2007). Borik asit üretiminde kullanılan minerallerden tinkal ile kernit su içinde çözünür olduklarından ilk önce barındırdıkları safsızlıklar (kalsit, dolomit, sodyum karbonat ve kuvars) uzaklaştırılır ve daha sonra borik asit eldesi için asit ile reaksiyona tabi tutulurlar. Ayrıca doğal olarak göllerde çözelti halinde bulunan borat iyonları ekstraksiyon işlemi ile çözülden ayrılmaktadır. Diğer taraftan, kolemanit ile

üleksit su içinde çözünmediklerinden direk olarak asit liç yöntemi ile işlenirler. Rafine edilmiş bor ürünleri, kimyasal formülleri ve %B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içerikleri Tablo 2.2'de verilmiştir.

**Tablo 2.2.** Rafine edilmiş bor ürünleri (Kaynak: Roskill (2010))

Bileşen	Formül	%B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , (kütle)
Boraks pentaborat (Disodyum tetraborat pentahidrat)	Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> ·5H <sub>2</sub> O	47,8
Borik asit	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·3H <sub>2</sub> O / (H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> )	56,2
Boraks dekahidrat (Disodyum tetraborat dekahidrat)	Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> ·10H <sub>2</sub> O	36,5
Susuz boraks (Susuz sodyum tetraborat)	Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	69,2

Dünyadaki bor rezervlerinin büyük bir kısmı Türkiye'de bulunmaktadır. 2010 yılındaki verilere göre Türkiye'deki kesinleşmiş rezerv 363.000 ton ve olası tahmini rezervde 522.000 ton (B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> olarak) rapor edilmiştir. Diğer ülkelerdeki rezervler Tablo 2.3'te verilmiştir. Bu rakamlardan anlaşılacağı üzere Türkiye dünyadaki bor rezervlerinin yaklaşık %70'ine sahiptir.

**Tablo 2.3.** Dünya: bor minerallerinin rezervleri (x1000 t ) B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Kaynak: Roskill (2010))

Ülke	Kanıtlanmış Rezervler	Muhtemel Rezervler	Toplam Rezerv
Arjantin	2.000	7.000	9.000
Bolivya	4.000	15.000	19.000
Şili	8.000	33.000	41.000
Çin	25.000	22.000	47.000
İran	1.000	-	1.000
Kazakistan	...	...	102.000
Peru	4.000	18.000	22.000
Rusya	25.100	9.900	35.000
Sırbistan	...	...	...
Türkiye	363.000	522.000	885.000
ABD	40.000	40.000	80.000
Toplam	...	...	1.241.000

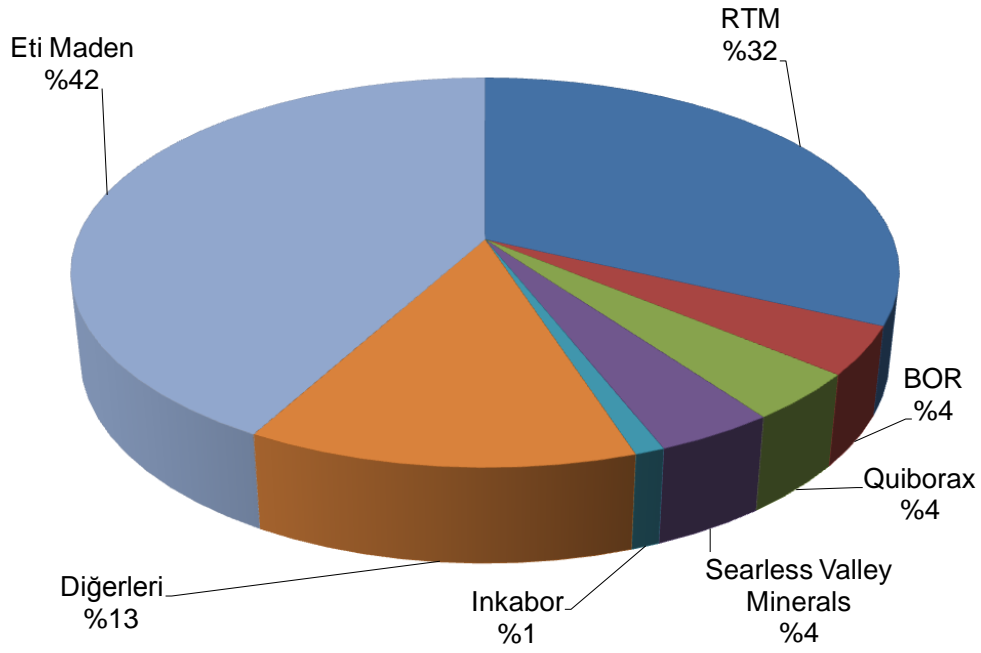
Bor mineralleri bazı endüstri dallarında direk olarak kullanılabilirdiği gibi, bu minerallerin saflaştırılmasından elde edilen ürünler ve diğer bor kimyasalları çok farklı alanlarda kullanılmaktadır. Tablo 2.4'te bor ürünlerinin endüstrideki önemli kullanım alanları verilmiştir.



**Tablo 2.4.** Bor minerallerinin, boratların ve bor bileşiklerinin önemli kullanım alanları (Kaynak: Roskill (2010))

<b>Kullanım Alanları</b>	<b>Başlıca Kullanım Alanları</b>
Tarım	- Bitkiler için mikro besleyici
Deterjanlar ve Sabunlar	- pH tamponlayıcı - Su yumuşatma - Diğer katkıların çözünürlüklerini artırıcı - Yıpratmayan kuvvetli ağartıcı
Seramik Sırları ve Emaye Yapımı	- İyi eriyik özellikleri sağlamak - Renk verici katkı için çözünme ortamı oluşturmak
Yalıtım Cam Yünü	- Liflerin oluşumunda sıcaklığı azaltmak - Cam liflerinin dayanıklılığını arttırmak - Erimiş camın viskozitesini azaltmak
Ahşap Koruma	- Bakteri yayılmasının kontrolü ve önlenmesi - Korozyon önleyici - Alev geciktirici
Alev Geciktirici	- Alüminyum trihidratın etkinliğini arttırmak - Etkili alev geciktirici
Nükleer Güç İstasyonları	- Nötron tutucu - Nükleer reaktörlerin kontrol edilmesi - Nükleer ışımaya karşı kalkan
Kozmetik ve Tıp	- Yağ asitlerini nötralize etmek - Kremlerde emülgatör olarak - Tahriş etmeyen antiseptik özellikler verme
Metalurji	- Oksitlenmeyi önleyici tabaka oluşturmak - İstenmeyen metal oksitleri çözmek ve cüruf uzaklaştırmak
Diğer	- Cam - Fiber optik - Mıknatıslar - Yapıştırıcı - Fotoğrafçılık

2008 yılında  $B_2O_3$  içeriğine göre dünyadaki üretimin %42'sini (800.000 ton) Türkiye, %36'sını da (685.000 ton) Amerika gerçekleştirmiştir Roskill (2010). Dünyadaki ana üreticiler bazında tahmini bor mineralleri üretimi Şekil 2.1'de verilmiştir. *Rio Tinto Mineral (RTM)* firması ile *Eti Maden İşletmeleri* dünyadaki üretimin yaklaşık olarak %74'ini elinde tutmaktadır.



**Şekil 2.1.** 2008 yılında dünyadaki lider üreticilerin tahmini bor mineralleri üretimi, (% $B_2O_3$  içeriği) (Kaynak: Roskill (2010))

Türkiye özellikle son yıllarda bor kimyasalları üretiminde önemli bir atılım yapmıştır. Bununla birlikte bor minerallerinden değerli bor kimyasallarının üretimi sürecinde ise ciddi miktarlarda yan ürünler ve atıklar oluşmaktadır. Türkiye'deki tınkalden boraks üretimi yapan tesislerde her yıl 400.000 ton boraks atığının oluştuğu belirtilmektedir Özdemir ve Kıpçak (2010). Özdemir ve Kıpçak yapmış oldukları çalışmada Eti Maden İşletmeleri'nin Kırka Boraks tesisinden aldıkları boraks atığının kompozisyonunu, %19,44  $B_2O_3$ ; %16,85  $CaO$ ; %13,01  $MgO$ ; %9,82  $SiO_2$ ; %10,3  $Na_2O$  ve geri kalanı da  $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$  ve su olarak rapor etmişlerdir. Bu değerlerden de anlaşılacağı üzere atık ciddi miktarda bor içermektedir. Bu değerler, hem geri kazanmak için hem de çevre kirliliğini önleme açılarından değerlendirildiğinde dikkate alınması gereken sonuçlardır.

### 3.0. BORİK ASİT

Borik asit ( $H_3BO_3$ ), ticari öneme sahip önemli bir bor kimyasalıdır. Kendisi direk olarak birçok alanda (cam yünü, ısıya dayanıklı bor cam, izolasyon camı, seramik) kullanılabildiği gibi diğer bazı bor ürünlerinin (çinko borat, bor esterleri, bor karbür, bor nitrür, bakır borat) üretiminde de hammadde olarak kullanılmaktadır. Ayrıca borik asit gargara, göz damlalarında ve kremlerde antiseptik ajan olarak; ahşap ürünlerinin böceklerle karşı korunmasında, hidrokarbon oksidasyonunda katalizör olarak; selüloz temelli izolasyon ürünlerinde alev geciktirici olarak; nikel kaplama banyolarında ve atık sularda asit analizinde tampon ajanı olarak kullanılmaktadır Patnaik (2002). Tabakalı kristal yapıya sahip borik asitin 0,2-40  $\mu m$  aralığındaki parçacık boyutlarında makine yağları ve greslerde katkı olarak eklenmesi ile sürtünme katsayısının önemli miktarda azaldığı gösterilmiştir Erdemir (1995). Borik asit beyaz, granül veya toz haldedir. Yoğunluğu  $1,435 g/cm^3$ 'tür.  $20^\circ C$ 'de su içinde çözünürlüğü 4,7 g borik asit/100 g çözeltilidir Patnaik (2002). Farklı sıcaklıklardaki su içindeki çözünürlüğü Tablo 3.1'de verilmiştir.

**Tablo 3.1.** Borik asitin suda çözünürlüğü (Kaynak: Seidell (1965))

Sıcaklık, $^\circ C$	Doygun Çözeltide % $H_3BO_3$
25	5,43
30	6,34
35	7,19
40	8,17
45	9,32
50	10,23
55	11,54
60	12,96
65	14,2
70	15,75
80	19,06
90	23,27
100	27,52
103,3 (Kaynama Noktası)	31,00

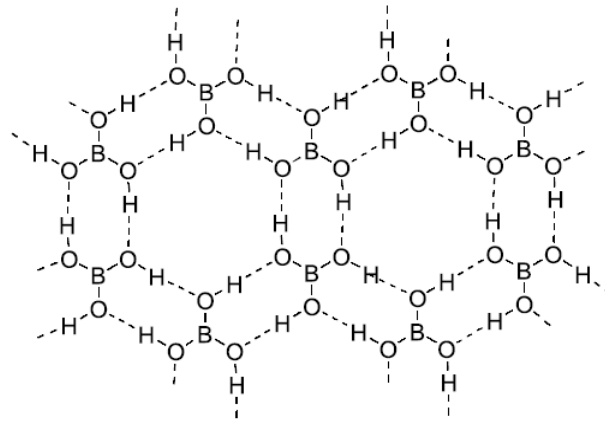
Borik asitin normal erime noktası  $170^\circ C$ 'dir. Ancak yavaş ısıtılması sonucunda  $100-130^\circ C$  arasında suyunu kaybederek metaborik asite ( $HBO_2$ ) daha yüksek sıcaklıklara ısıtılması ile  $160^\circ C$ 'de diboron trioksite ( $B_2O_3$ ) dönüşür Othmer (1994). Borik asitin bozunma reaksiyonları aşağıda verilmiştir (Denklem 3.1 ve 3.2). Jacobs ve arkadaşları 1994 yılında borik asitin farklı bir yöntem olan  $220-270^\circ C$  arasında ısıtılması ile %85-92 arasında bir saflıkta  $B_2O_3$  üretilebileceğini belirtmişlerdir. Endüstride susuz borik asit ( $B_2O_3$ ) üretiminin  $800-900^\circ C$  sıcaklıklara ısıtılarak yapıldığı düşünüldüğünde; bu yöntemin enerji tüketiminde önemli bir tasarruf sağlayacağı ve ürün içindeki safsızlıklarında (Na) düştüğü vurgulanmıştır Jacobs vd. (1994).



Borik asit birçok organik çözücü içinde çözünür. Bu çözücülerden bazıları metanol, etanol, gliserol, asetik asit, manitol'dür. Borik asit seyreltik sulu çözeltilerinde dissosiyeye olmamış monomerik borik asit molekülleri,  $\text{B(OH)}_3$ , olarak bulunur. Borik asitin asitlik özelliği Lewis asitlerinde olduğu gibi ortama  $\text{H}^+$  protonu vermesinden ziyade ortamdaki bazları ( $\text{OH}^-$ ) kabul etmesinden kaynaklanır (Denklem 3.3).



Denklem 3.3'teki reaksiyon için denge sabiti,  $K$ ,  $5,80 \times 10^{-10}$  olarak bulunmuştur Othmer (1994). Konsantrasyonun yükselmesine bağlı olarak ortamdaki anyonlar ve borik asit kondenzasyon reaksiyonu ile poliboratlari oluşturmaktadır. Katı haldeki borik asitin kristal yapısı birbirlerine hidrojen bağları ile bağlı olan trigonal yapıdaki  $\text{H}_3\text{BO}_3$  moleküllerinden oluşmaktadır (Şekil 3.1). Bu yapılar tabakalar halindedir ve tabakalar arası uzaklık  $3,18 \text{ \AA}$ 'dur Schubert (2003).



**Şekil 3.1.** Katı borik asitin yapısı (Kaynak: Schubert (2003))

Doğada sasolit minerali olarak az miktarda bulunan borik asit, genellikle diğer bor minerallerinin (kolemanit, üleksit, kernit, tinkal) kimyasal yollar ile işlenmesinden elde edilir. Borik asit, ülkemizde kolemanit mineralinden sülfürik asit kullanılarak üretilmektedir.

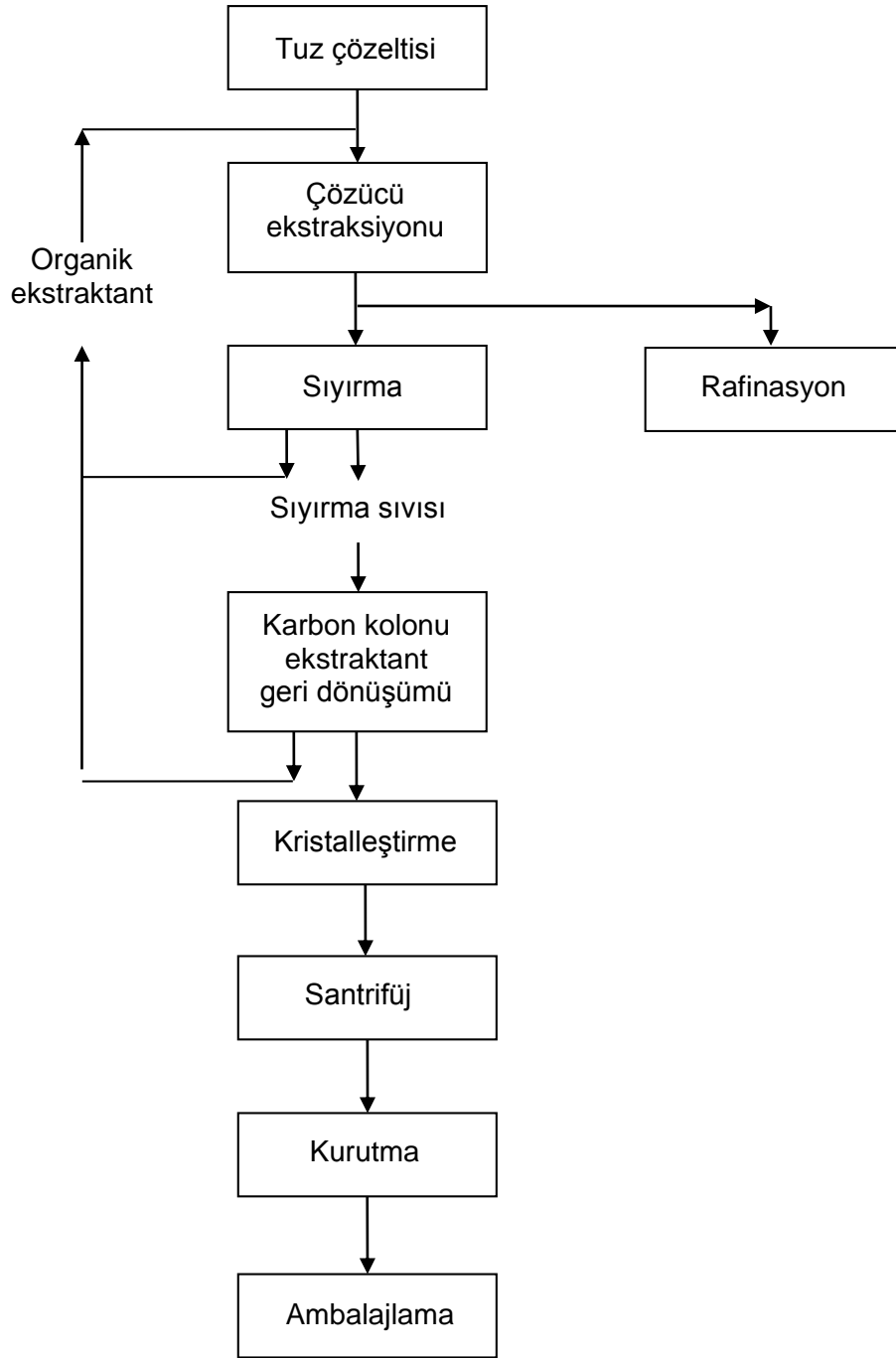
Borik asit üretimindeki yöntemler ve prosesler, borik asitin süblimleşmesi ve buharlaşması, süperkritik akışkan ekstraksiyonu ve süperkritik şartlarda borik asit etkileşimleri konularında literatür taraması yapılmış ve ilgili araştırmalar özetlenmiştir.

### 3.1 Borik Asit Üretimi

Literatürde bor minerallerinden borik asit üretimi ile ilgili çok sayıda çalışma vardır. Bu çalışmalarda genel olarak mineral yapısından borik asiti liç etmek için farklı asitler

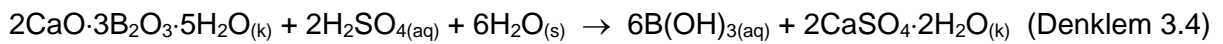
kullanılmıştır. Bununla birlikte borik asit verimini arttırmak için mikro dalga, ultrasonik etki kullanımına kadar birçok yöntem araştırılmıştır. Borik asit, bor tuzları ve sülfürik asitin sulu ortamdaki reaksiyonu ile üretilmektedir. Genelde, borik asit üretiminde sodyum ve kalsiyum boratlar kullanılmaktadır.

Ayrıca Searles Gölü'nde (Trona, Kaliforniya, ABD) sodyum borat çözeltisinden sıvı-sıvı ekstraksiyonu ile borik asit üretimi yapılmaktadır. Prosesin akış diyagramı Şekil 3.2'de verilmiştir Roskill (2010). Bu proseste, boraks su içinde çözünmeyen gazyağı çözücüsü içine borat iyonu ile kompleks oluşturan aromatik poliol (3-kloro-2-hidroksi-5-izooktilbenzenmetanol) kullanılarak ekstrakte edilir. Daha sonra organik faz sulu çözeltiden ayrılır ve sülfürik asit ile işleme sokulur, borik asit ve sodyum sülfat çözeltisi elde edilir. Daha sonra evaporasyon ile çözelti konsantre hale getirilir ve soğutma ile de borik asit kristallendirilir Ullmann (2002).

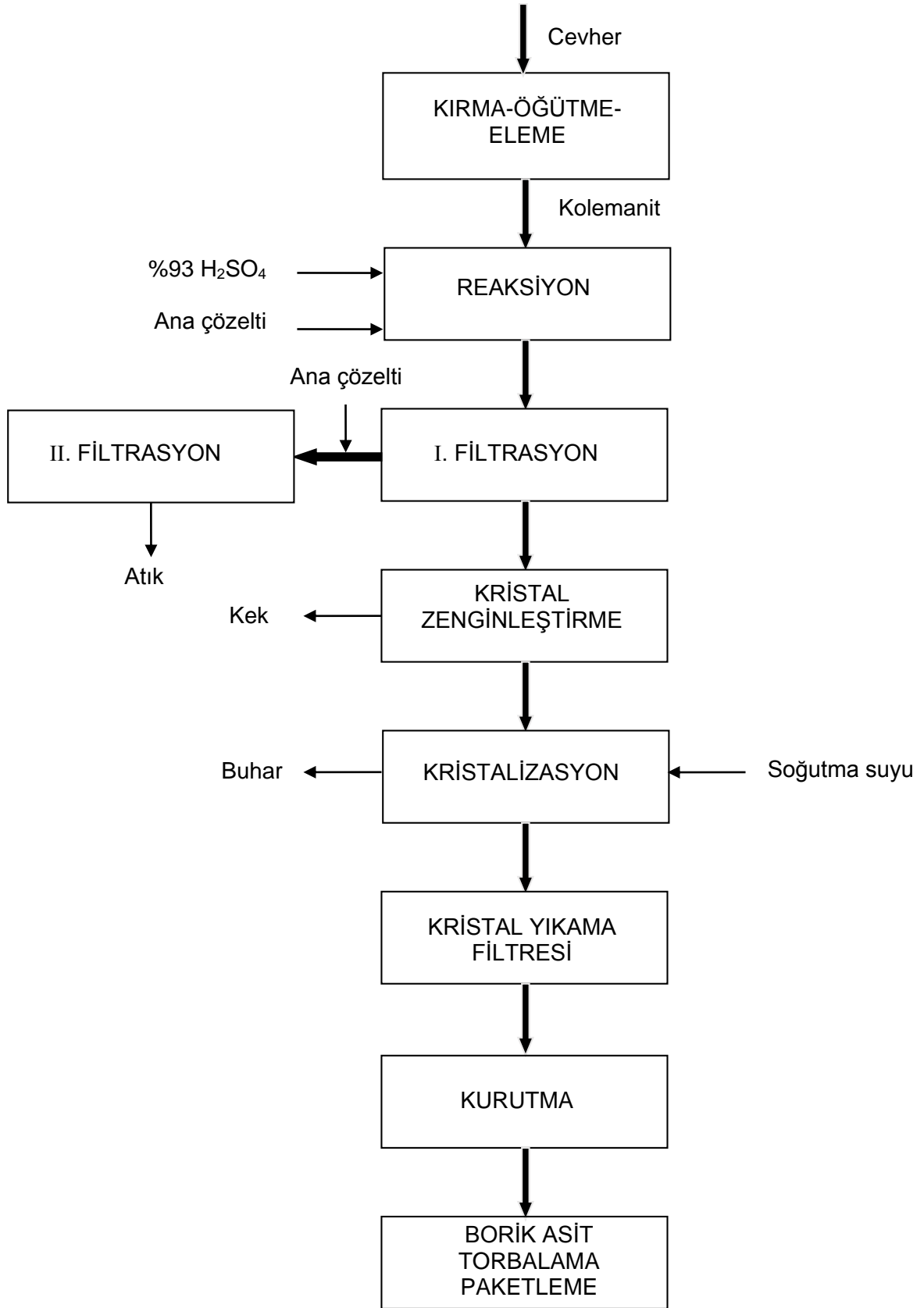


**Şekil 3.2.** Borik asit ekstraksiyon prosesi akış diyagramı, (Kaynak: Roskill (2010))

Ülkemizde borik asit üretimi kolemanit minerali ile sülfürik asitin heterojen reaksiyonu sonucunda oluşan ürünlerin kristalizasyonu, filtrasyonu işlemleri ile yapılmaktadır Mergen vd. (2003). Kolemanit ile sülfürik asit arasındaki katı-sıvı faz reaksiyonu aşağıdaki gibidir (Denklem 3.4):



Bu proseste, parçacık boyutu 150 µm altında olan kolemanit minerali ile derişik sülfürik asit (%93) yaklaşık 88-90°C'de reaksiyona girerek 3-4 saatlik bir reaksiyon süresinde kalsiyum sülfatı ve borik asiti oluşturur. Mineral içindeki safsızlıkların bir kısmı asit ile parçalanırken kil veya silisyum içeren diğer bileşikler bu ortamda bozunmazlar. Ana çözeltide borik asit ağırlıkça %7 civarındadır. Bu orandan da anlaşılacağı üzere proseste ciddi bir su tüketimi mevcuttur. Oluşan kalsiyum sülfatın bu sıcaklıkta çözünürlüğü düşük olduğundan dolayı kristallenir ve reaksiyona girmeyen diğer katılar ile beraber çözeltiden filtrasyon ile ayrılarak çözeltide borik asit miktarı zenginleştirilir (kütlece %18'e gelir). Ayrılan katı faz, bor içeriğini azaltmak için yıkama-filtre işlemine tabi tutulduktan sonra su içinde süspansiyon olarak atık havuzuna gönderilir. Borik asit kristalizasyonu çözünürlük değerleri göz önünde bulundurularak 3 aşamalı olarak (65°C, 50°C ve 35°C) gerçekleştirilir (Akçıl vd., 2009; Kuskay vd., 2011). Elde edilen ıslak ürün akışkan yataklı kurutucudan geçirilerek toz haline getirilir. Geleneksel yöntem ile borik asit üretim prosesi Şekil 3.3'te verilmiştir.



**Şekil 3.3.** Kolemanitten sülfürik asit ile borik asit üretim prosesi akış diyagramı



Bu geleneksel prosesin bazı dezavantajları bulunmaktadır. Bunlar, ürün içinde sülfat tuzlarının kalması, proseste katma değeri düşük ürün olan kalsiyum sülfat (jips), ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), oluşması, atıksu miktarının yüksek olması olarak sayılabilir. Ayrıca, sülfürik asitin korozif olmasından dolayı reaktör üzerinde kullanılan ekipmanların ömürleri kısa olmakta ve dolayısıyla ekstra maliyetler içermektedir. Özellikle oluşan jipsin su içinde süspansiyon halinde çevreye deşarj edilmesi sonucunda içeriğindeki borik asitten dolayı toprağın ve dolayısıyla yer altı sularının da kirlenmesine neden olabilmektedir (Özmetin vd., 1996; Temur vd., 2000; Taylan vd., 2007; Ekinci vd., 2007). Eti Maden firmasından alınan verilere göre kolemanit mineralinden sülfürik asit kullanılarak 1 ton borik asit üretiminde yaklaşık 9 m<sup>3</sup> yumuşak su ve 0,01 m<sup>3</sup> demineralize su kullanılmakta, buna karşın yaklaşık 10 ton sıvı atık ve 1,5 ton da katı atık oluşmaktadır. En önemli zenginliğimiz bor minerallerinden katma değeri yüksek olan hammaddeler üretmede kullanılan teknikteki sorunlardan dolayı uzun vadede ülkemizin yeraltı sularının ve topraklarının kirlenmesi kaçınılmaz olacaktır. Çünkü bor elementinin tüm yaşayan canlılar için ihtiyaç duyulan miktarı kritiktir, bu miktarın aşılması birçok probleme neden olmaktadır. Avrupa Birliği içme sularında kabul edilebilir bor elementi miktarını 1 mg/L olarak belirtirken bu değer Dünya Sağlık Örgütü (WHO) tarafından en çok 0,5 mg/L olarak belirtilmiştir Weinthal vd. (2005). Ayrıca bitkiler için bor miktarının kritik değeri bitkinin türüne göre 0,3 mg/L ile 4 mg/L arasında değişmektedir Parks ve Edwards (2005). Bor kirliliğine yönelik yapılan ilk çalışmalardan biri Okay ve arkadaşları tarafından 1985 yılında yapılmıştır. Bu çalışmada, Simav nehrindeki bor içeriğinin bor tesisleri bölgesinde 4 mg/L çıktığı belirtilmiştir. Bu kirliliği gidermek için  $\alpha$ -sellüloz, MgO, ve Amberlit reçenesi kullanılarak adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. MgO ile en iyi sonuçlar alınmasına rağmen kullanılacak olan MgO miktarının fazla olması prosesi ekonomik yapmamıştır Okay vd. (1985). Bu çalışmadan anlaşılacağı üzere üretim esnasında oluşan bor kirliliğinin üretim prosesinin kaynağında kontrol edilmesi daha mantıklıdır.

Borik asit üretimi ile ilgili dünya çapında bilimsel çevrelerde yoğun çalışmalar sürdürülmektedir. Yapılan çalışmalardan elde edilen bilgiler ışığında borik asit üretiminde kullanılan sülfürik asitin problemlere yol açtığı belirlenmiştir. Bu asit yerine farklı asit türlerinin bu proseslerde kullanımı önerilmektedir. Örneğin, üleksitten borik asit üretiminde fosforik asit Doğan ve Yartaşı (2009); asetik asit Ekmekyapar vd. (2008) borakstan borik asit üretiminde okzalik asit Zarenezhad ve Garside (2003); kolemanitten borik asit üretiminde nitrik asit Yeşilyurt (2004) kullanımları araştırılmıştır. Önerilen asitlerin (hidroklorik asit ve nitrik asit) sülfürik asitten daha pahalı olmasından dolayı bu asitler sanayide kullanılamamaktadır. Bu proseste kullanılan bor minerali ile asit türü, oluşan yan ürünlerin türlerini belirlemede önemlidir. Türkiye'de yaygın olarak borik asit üretimi kolemanit mineralinden sülfürik asit kullanılarak yapılmaktadır. Kolemanitten borik

asit üretiminde asit kullanımının yanında karbondioksit ve sülfürdioksit gazları sulu ortamda çalışılmıştır (Ata vd., 2000; Morales vd., 2000).

Ülkemiz dünyadaki bor rezervlerinin yaklaşık %70'ine (Tablo 2.3) sahip olduğundan dünyada kullanılmakta olan bor ara ürünlerinin büyük bir bölümü ülkemizde üretilmektedir Roskill (2010). Borik asit ülkemizde Eti Maden İşletmeleri tarafından 1967 yılından bu yana 95.000 ton/yıl kapasiteli Bandırma tesisinde yapılmaktadır. Dünyadaki talebi karşılamak ve ekonomik ömrünü tamamlayan Bandırma tesisine ilave olarak Eti Maden İşletmeleri 2002 yılında 100.000 ton/yıl kapasiteli Emet tesisini de devreye almıştır Sapmaz ve Aygören (2006). Bu tesiste sülfürik asit üretimi yapılmadığından Bandırma'dan sülfürik asit Emet'e taşınmakta ve bu ürünün karayolu ile taşınması ciddi riskler oluşturmaktadır. Ülkemizde kullanılmakta olan borik asit üretim tekniğinde ortaya çıkan sorunlar yukarıda özetlenmiştir. Ayrıca bor minerallerinin susuzlaştırılmasına ve ürün içindeki safsızlıkların azaltılmasına yönelik çalışmalar da mevcuttur.

Yılmaz ve arkadaşları tinkalin kalsinasyon yoluyla kil, dolomit gibi safsızlık oluşturan minerallerden ayrılarak zenginleştirilmesiyle yüksek tenörlü kalsine tinkal üretilmesinin yanında düşük  $B_2O_3$  içerikli ve kuru atık elde ederek, atık göleti ve çevresel etki problemlerinin en az düzeye indirilmesi için bir çalışma yapmışlardır. Birinci aşamada, döner fırınlarda tüvenan tinkalin ısı işleme tabi tutulması ile su kaybından dolayı yapıda bir sertleşme meydana gelmiştir. Fırın girişinde havanın sıcaklığı 300-550°C arasında rapor edilmiştir. Böylece, tinkal cevheri suyunu ve nemini kaybettiği için kırılgan ve gözenekli yapıya dönüşür ve kendiliğinden parçalanır. Kullanılan sıcak hava yoluyla yüksek oranda kil, dolomit vs. gibi safsızlıklarından yoğunluk farkından dolayı ayrılmış ve yüksek tenörlü mikronize kalsine tinkal ürünü elde edilmiştir. Mikron boyutlu kalsine edilmiş tinkalin yığın yoğunluğu 0,15-0,30 arasında olduğundan sıcak hava içinde akışkan hale gelmiş ve diğer safsızlıklarından ayrılmıştır. İkinci aşamada, basınç altında düşük yoğunluklu mikronize kalsine tinkalin, artan kütle yoğunluğu ile kompaktlanmış mikronize kalsine tinkal ürünü üretilmiştir. Bu çalışma sonucunda tek kademede kalsinasyon-öğütme ve ayırma yöntemi uygulanarak 'Mikronize Kalsine Tinkal' ürünü üretilmiştir. Mikronize kalsine tinkal ürününe kompaktlama yöntemi uygulanarak 'Kompaktlanmış Kalsine Tinkal' ürünü elde edilmiştir. İkinci aşamanın sonunda kompaktlanmış kalsine tinkal, %45-62 arasında  $B_2O_3$  içermektedir Yılmaz vd. (2011).

Bor oksitin endüstriyel üretimi, 550-1000°C'de borik asitin ergitilmesi yoluyla yapılır. Cam gibi ergitilmiş olan bor oksit katı hale gelene kadar soğutulduktan sonra parçalanır, öğütülür ve parçacık büyüklüğü ve dağılımına göre sınıflandırmak için elenir. Borik asitin suyunun uzaklaştırılarak sıvı hale getirilmesi yüksek enerji tüketiminden dolayı pahalı bir süreçtir ve

oluşan ürün, bor oksit, çeliğe ve refraktöre karşı büyük oranda koroziftir. Kocakuşak ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, yukarıda verilen diğer işlemler gibi borik asitten ergitilmeksizin ticari olarak kaliteli, susuz, kristal bor oksit üretimini gerçekleştirmişlerdir. 250°C'ye kadar olan yatak sıcaklığında tek kademe bir artışla akışkan yatakta borik asitin susuzlaştırılmasıyla yapılmıştır. Bu işlem esnasında yatak sıcaklığı giderek artırılmıştır. Erime veya yapışmayı engellemek için belli bir değer altında susuzlaştırma oranının muhafaza edilmesine ve ürünün istenen kütle yoğunluğunu sağlamak için özellikle dikkat edilmiştir. Bu çalışma için 14 cm çapında, 40 cm yüksekliğinde akışkan bir yatak kullanılmıştır. Girişteki havanın hızı, basıncı, sıcaklığı ve nem muhtevası sürekli olarak ölçülmüş ve kaydedilmiştir. Hava, 4500 watt'lık bir elektrikli bir ısıtıcı ile ısıtılmıştır. Her deneyde hava giriş debisi (8 m<sup>3</sup>/saat) sabit tutulmuştur. Susuzlaştırma deneyleri 500 g numune ile yürütülmüştür. Susuzlaştırmanın tamamlanıp tamamlanmadığı, ürünün kimyasal analizleri yapılarak belirlenmiştir. 250°C'ye kadar borik asitin kademeli dehidrasyonu Tablo 3.2'de verilmiştir.

Borik asit örnekleri 6 saat bekleme süresince kademeli dehidrasyon yoluyla veya 0,7 g/cm<sup>3</sup> uygun kütle yoğunluğu ile kristal formda, devamlı olarak 3 saat civarında akışkan yatakta %99,5 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'e susuzlaştırılması belirlenmiştir. Üretilen bor oksit, amorf yapıda, kolay akan ve çok sert tanelidir Kocakuşak vd. (1996).

**Tablo 3.2.** Borik asitin kademeli dehidrasyonu (*Kaynak: Kocakuşak vd.(1996)*)

Özellikler	Beslenen H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	Kademe 1 80-130°C	Kademe 2 130-180°C	Kademe 3 230-250°C
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> içeriği (%)	56,36	0	96,70	99,60
Kütle yoğunluğu (g/cm <sup>3</sup> )	0,95	0,59	0,63	0,69
Ortalama parçacık boyutu ( µm)	315	397	416	405

Borik asit üretiminde yaygın olarak kullanılan asit ile liç yönteminde borik asit kristalizasyonu sonrasındaki çözelti içinde borik asit ile birlikte kullanılan mineralden kaynaklanan safsızlıkların bulunması nedeni ile prosese geri beslenememektedir. Bu konuda Bertocci ve arkadaşları bir çalışma yapmıştır. Çalışmalarında borik asit kristalizasyonu sonucunda ortaya çıkan çözeltiyi katyonik ve anyonik reçineler içinden geçirerek sulu çözeltide asit tarafından çözünen safsızlıklar tutulmuş ve sonra borik asit içeren çözelti prosesin ilk adımına geri beslenmiştir. Katyonik reçine, divinilbenzen ile çapraz bağlanmış polisitiren matrisi üzerindeki sülfonik asit gruplarından oluşurken (ticari ürünler: Dowex 50, Lewatit S100); anyonik reçine ise metilol bileşiklerinin primer veya sekonder amin bileşikleriyle çapraz bağlanmış stiren kopolimeri veya aminlerle kondenzasyonu sonucu oluşan katı ürünlerdir (ticari ürünler: Amberlite IR-45, Amberlite IR-4B vb.). Bu işlem boru tip sabit yataklı bir kolonda 45-50°C'de gerçekleştirilmiştir.

Bu yöntemde üretilen borik asit %99,99 saflıkta ve içindeki toplam safsızlıkların da 100 ppm'nin altında olduğu rapor edilmiştir Bertocci vd. (1992).

### 3.2. Borik Asitin Buharlaşması ile İlgili Çalışmalar

Borik asitin buharlaşması üzerine ilk çalışmalardan biri Stackelberg ve arkadaşları tarafından yapılmıştır. Çalışmalarında, katı borik asit üzerinden 1 atm basınçta, farklı sıcaklıklarda (382-453K) ve bu sıcaklıklardaki basınç aralıklarında ( $1,33 \times 10^4$ - $1,01 \times 10^5$  Pa) buhar geçirerek sıcaklığın ve basıncın fonksiyonu olarak geçen borik asit miktarı üzerinde çalışmışlardır. 1 atm basınçtaki buhar akışı altında ortoborik asitin 413K ve üzerindeki sıcaklıklarda metaborik asite dönüştüğünü bulmuşlardır. Ayrıca,  $1,20 \times 10^4$ - $1,01 \times 10^5$  Pa basınç aralığındaki su buharının ortoborik asitin buharlaşma hızı üzerinde bir etkisinin olmadığını ancak metaborik asitten boron buharlaşma hızını lineer bir şekilde arttırdığını belirtmişlerdir. Ayrıca 382-453K sıcaklık aralığında borik asitin süblimleşme entalpisi  $102 \pm 2,5$  kJ/mol olarak rapor edilmiştir Stackelberg vd. (1937)

Alkali metal boratlardan sülfürik asit kullanarak borik asit üretiminde kızgın buhar ile borik asitin ekstraksiyonu 1972 yılında Shiloff tarafından çalışılmıştır. %96'lık sülfürik asit ile reaksiyona sokulan metal boratlar (razorit ve kernit) 150-250°C aralığındaki kızgın buhar ile 3,5 saat süre ile direk temas ettirilerek borik asitin gaz fazına geçmesi sağlanmıştır. Daha sonra bu akım soğutularak borik asit sulu çözeltisi elde edilmiş ve kristalizasyon işlemi ile ürün katı hale getirilmiştir Shiloff (1972).

Borat ve poliborat anyonlarının gazlaşması Attina ve arkadaşları tarafından çalışılmıştır. 20-100°C arasında katı borik asitten yayılan buharların borik asit ile su buharı karışımı şeklinde olduğu belirtilmiştir. 20°C'deki borik asitin kısmi buhar basıncı yaklaşık  $10^{-7}$  Torr iken 80°C'de buhar basıncı  $3 \times 10^{-5}$  Torr olarak ölçülmüştür. Buharlaşma sonrası kalan ürünün genelde bozunmamış borik asit olduğu bunda yüzeyin buharlaşmayan metaborik asit ( $HBO_2$ ) tarafından kaplanmış olmasından kaynaklandığı rapor edilmiştir Attina vd. (1992).

Pankajavalli ve arkadaşları 326-373K aralığında borik asitin buhar basıncını ticari bir termogravimetrik cihazda terleme tekniği ile belirlemişlerdir. Borik asitin süblimleşme enerjisi 345K ortalama sıcaklık değerinde  $174,1 \pm 4,7$  kJ/mol olarak rapor edilmiştir. Ayrıca borik asit buhar basıncının sıcaklık ile olan bağıntısı  $\log(P/Pa) = 26,83(\pm 0,09) - 9094(\pm 246)/T$  (K) şeklinde verilmiştir. Tablo 3.3'te terleme tekniğindeki deneysel veriler gösterilmiştir. Bu verilerden anlaşılacağı üzere artan sıcaklık ile borik asitin buharlaşma hızı da artmıştır ve 363K'de kütle kaybı 20,94 mg olmuştur. Bu değerde yaklaşık %59,83'lük bir kütle kaybına karşılık gelmektedir Pankajavalli vd. (2007).

**Tablo 3.3.** TG terleme tekniği ile borik asitin buhar basıncı verileri (Kaynak: Pankajavalli vd. (2007))

Deney No	Sıcaklık, K	Kütle Kaybı, µg	V <sub>c</sub> , dm <sup>3</sup>	Basıncı, Pa
1	326	28	10,909	0,103
2	326	32	12,414	0,1034
3	326	36	15,00	0,963
4	326	44	18,00	0,981
5	331	64	12,414	0,2069
6	333	120	12,414	0,379
7	340	284	12,414	0,918
8	341	454	10,99	1,670
9	341	342	12,414	1,1055
10	344	668	12,414	2,1592
11	347	1.950	12414	6,3032
12	351	2.028	10,909	7,4597
13	355	4.880	10,909	17,950
14	363	20.940	12,414	67,686

*Başlangıçtaki örnek miktarı=35 mg*

Son olarak, borik asitin buharlaşması Balasubramanian ve arkadaşları tarafından 2008 yılında termogravimetrik cihaz ve Knudson efüzyon kütle spektrofotometresi (KEMS) kullanılarak araştırılmıştır. Buhar taşınması ve borik asitin buhar basıncının belirlenmesinde taşıyıcı gaz olarak argon gazı termogravimetrik analiz ölçümlerinde 315-352K sıcaklık aralığında kullanılmıştır. Borik asitin süblimleşme enerjisini 298K'de  $98,3 \pm 9,5$  kJ/mol olarak hesaplamışlardır. KEMS yöntemi ve terleme tekniği yöntemi ile Stackelberg'in çalışmasındaki verilere göre borik asitin buhar basıncını 295-413K sıcaklık aralığında  $\log[P(\text{H}_3\text{BO}_3)/\text{Pa}] = -(5199 \pm 74)(T/K) + (15,65 \pm 0,23)$  olarak rapor edilmiştir. Bu çalışmadaki veriler Stackelberg ve arkadaşlarının çalışması ile uyumlu iken Pankajavalli ve arkadaşlarının çalışmasındaki sonuçlar ile örtüşmemektedir Balasubramanian vd. (2008).

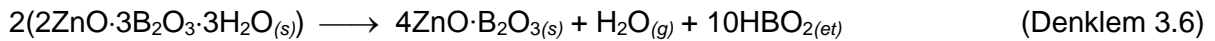
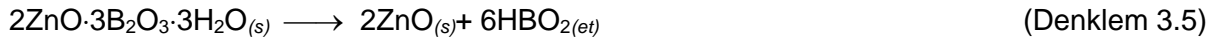
Borik asitten üretilen bir diğer üründe bor oksittir ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ). Bor oksit genellikle 700-950°C de borik asitin susuzlaştırılması ile endüstriyel ölçekte üretilir. Ergitilmiş yapıdaki bor oksit katılaştırılır, parçalanır ve sonra istenen parçacık büyüklüğüne göre elenir. Ürün yüksek saflıkta, amorf ve katıdır. Ancak hidrokopik olması, tekrar su almaya eğilimi, normal kullanımı ve depolanması durumunda kekleşme sorunu meydana getirir. Dahası, bor oksit üretimi prosesi yüksek sıcaklıkta elde edildiğinden dolayı enerji gereksinimi fazla olan bir prosestir. Yukarıdaki bor oksit üretimi prosesine alternatif olarak Jacobs ve arkadaşları (1995) tarafından daha düşük sıcaklıklarda bor oksit üretimi prosesinin geliştirilmesi çalışılmıştır. %85-92 oranında  $\text{B}_2\text{O}_3$  içeren amorf yapıdaki bor oksit 275°C'ye kadar ısıtılarak ergitilmiş ve sonrada hızla soğutularak camsı yapıda bir ürüne dönüştürülmüştür. Burada ısıtma rejimi ve süresi

B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içeriğini etkileyen parametrelerdendir. Amorf yapıdaki katı ürün kırma-eleme işlemlerinden geçirilerek istenilen parçacık boyutuna getirilmiştir Jacobs vd. (1995).

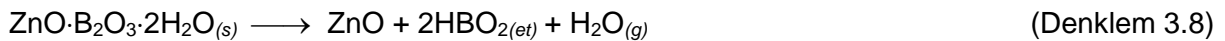
### 3.3. Etanol ile Bor Minerallerinden Borik Asit Üretimi

Alkol ile borik asitin nükleer reaktörlerdeki katı ürünlerden ayrıştırılması Lahoda tarafından çalışılmıştır. Su içinde çözünen borik asitin sudan ve diğer katılardan ayrıştırılmasında esterleşme reaksiyonu kullanılmıştır Lahoda (1985). Bu çalışmada, borik asit ve radyoaktif katıları içeren suyun içinden borik asiti ayırma ve geri kazanma prosesi geliştirilmiştir. İlk adımda, su katıdan buharlaştırma yoluyla 130°F'nin altındaki sıcaklıklarda ayrılmıştır. İkinci adımda ise metanol, etanol, propanol, izopropanol içeren gruptan alkol seçilmiş ve kalan katının üzerine en az 1,4 katı olacak şekilde eklenmiştir. Bu oran borik asitin alkol ile reaksiyona girerek bor alkoksit ve su oluşturması için gerekli olan stokiyometrik ihtiyacın %100 fazlasıdır. Üçüncü adımda, uçucu olan bor alkoksit buharlaştırılarak kalan katıdan ayrılmıştır. Dördüncü adımda, buharlaştırılarak ayrılan bor alkoksit su eklenerek borik asit ve alkol oluşturması sağlanmıştır. Sonuç olarak, oluşan karışımdaki alkol, borik asitten alkolün buharlaştırılmasıyla ayrılmıştır.

Süperkritik etanol kurutma tekniğinde çinko borat (2ZnO·3B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O) yapısındaki borik asitin etanol tarafından ekstraktlandığı tespit edilmiştir Gönen (2009). Çinko borat 300°C sıcaklığa kadar kararlılığını koruyabilmesine karşın süperkritik etanol kurutma işlemi (6,5 MPa, 250°C) daha düşük sıcaklıklarda kısmi olarak bozunmuş ve yapıdan ayrılan borik asit genleşme kabında etanol ile birlikte ayrılmıştır. Farklı yapıdaki çinko borat türü (ZnO·B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O) ise tamamen bozunmuş yapısındaki borik asitin daha düşük sıcaklıklarda ayrıldığı belirlenmiştir. Kısmi bozunan çinko borat (2ZnO·3B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O) için bozunma reaksiyonları aşağıda verilmiştir (Denklem 3.5 ve Denklem 3.6).

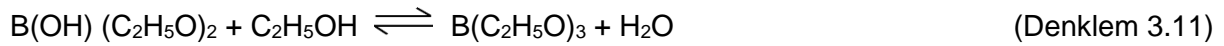
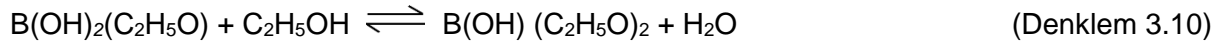


Diğer taraftan tamamen bozunan çinko borat (ZnO·B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O) için bozunma reaksiyonu aşağıda verilmiştir (Denklem 3.8).



Her iki durumda da bozunma sonucu oluşan metaboratlar ortamdaki su ile denklem 3.7'deki gibi reaksiyona girerek ortoborik asite dönüşmektedir. Bozunma sonucunda ortaya çıkan su, etanol ile borik asit arasında ester oluşum reaksiyonunu engellemektedir. Oluşan borik asit de

etanol içinde çözünmektedir. Bir miktar borik asit-etanol karışımının petri kapları içinde alkolünün uzaklaştırılması sonucunda da borik asit elde edilmiştir Gönen vd. (2011). Dolayısı ile etanol geri kazanma sürecinde borat esterleri, ortamda su bulunması durumunda denge reaksiyonunun izin verdiği oranda oluşabilir. Borik asit ile etanol arasındaki trietil borat esterini oluşturan esterleşme reaksiyonları birer denge reaksiyonudur aşağıda belirtildiği gibi üç adımda gerçekleşmektedir (Denklem 3.9-Denklem 3.11).



Oldukça yavaş olan esterleştirme reaksiyonlarında homojen katalizör olarak genelde mineral asitlerden HCl ve H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> kullanılırken heterojen katalizörlerden katyon değiştirici reçineler (Amberlyst 15, Purolite CT179) kullanılmaktadır Kulkarni vd. (2007). Ayrıca endüstride, reaksiyonu hızlandırmanın bir diğer yolu olarak da ortamda oluşan suyun azeotropik distilasyon ile alkolden ayrılarak daha zengin alkolün reaksiyon ortamına geri beslenmesidir. Pişkin ve Yılmaz (2011) borik asit, metanol ve sülfürik asitten metil borat eldesinde saflaştırmayı kalsiyum klorürle kurutma ve azeotropik distilasyon ile yapmıştır. Azeotropik ürünlerdeki metil borat derişimini IR spektrumundaki 1337 cm<sup>-1</sup> bandının şiddetinden nicel olarak saptanmış ve derişimin 90 dakikalık reaksiyon süresi içinde yaklaşık %5'den %20'ye yükseldiği belirlenmiştir Pişkin ve Yılmaz (2012).

Yukarıdaki denge reaksiyonlarında ortaya çıkan su ileri reaksiyonunun oluşumunu engellemekte ve ester hidrolizine neden olmaktadır. Bor mineralleri yapısındaki diboron trioksit süperkritik etanol ekstraksiyonu ile ayrıldıktan sonra etanol ile ester oluşturabilir. Ancak bor minerallerinin yapısında bulunan su bozunma sonucunda serbest haldedir ve ester oluşumunu kısmi olarak engellemektedir. Süperkritik etanol ekstraksiyonu sıcaklığı etil borat oluşumu için uygunsa da süresi yeterli değildir. Etil borat oluşumu kuvvetli asit katalizörlüğünde gerçekleşen yavaş bir reaksiyondur.

Bu noktadan yola çıkarak bor minerallerinden (kolemanit, üleksit ve tinkal) süperkritik etanol ile borik asitin ekstrakte edilebileceği öngörülmüştür. Bu minerallerin yapıları incelendiğinde, metal boratlar grubundan olan çinko borata benzediği görülmüştür. Kolemanit, üleksit ve tinkal minerallerinin ısı kararlılıkları sırasıyla 363°C, 137°C ve 102°C olarak belirtilmiştir Waclawska (1998). Bu çalışmada kolemanit ve tinkalden borik asitin süperkritik etanol ekstraksiyonu ile ayrılması araştırılmıştır. Bor minerali olan tinkal (Na<sub>2</sub>O·2B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·10H<sub>2</sub>O) ve kolemanit (2CaO·3B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O) incelendiğinde yapılarındaki su, ekstraksiyon sırasında serbest halde

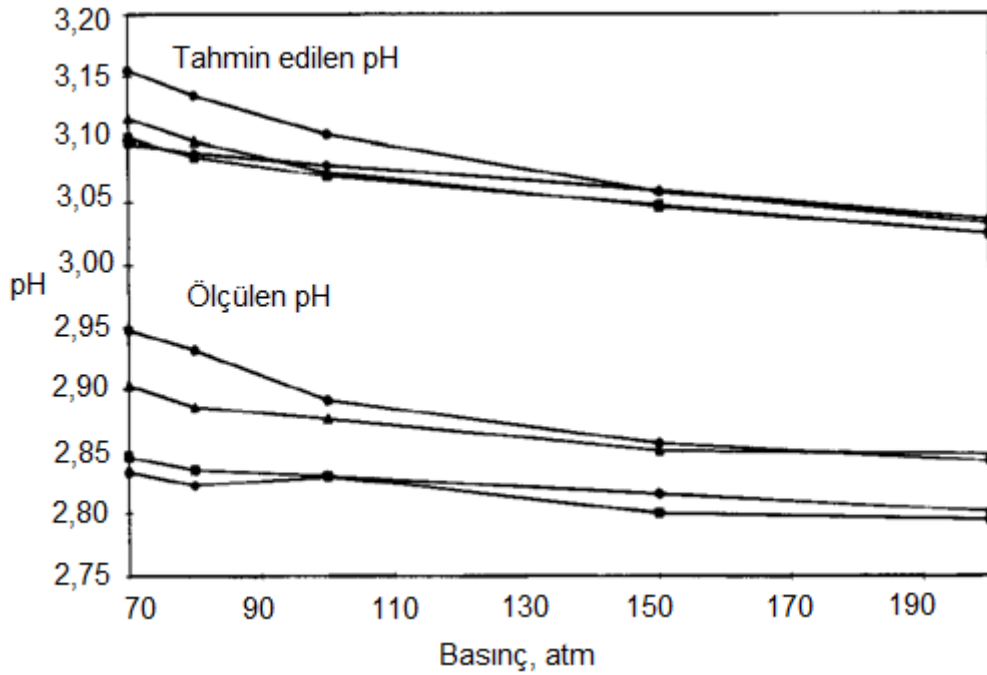
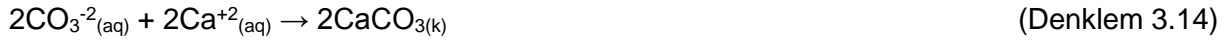
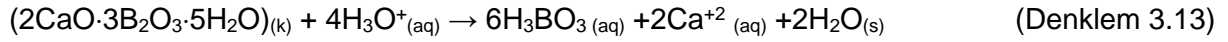
kalacaktır. Ortamda su bulunması ise ekstraksiyon sırasında bir esterleştirme reaksiyonu oluşumunu da sınırlayacaktır.

Süperkritik etanol ekstraksiyonu mineral yapılarındaki suyun uzaklaştırılmasında da alternatif bir yöntem olarak çalışılabilir. Çünkü kolemanit ve tinkalin susuz ve düşük oranda su içeren formlarının fiyatı daha yüksektir. Toz halinde susuz veya düşük oranda su içeren kalsiyum borat ve sodyum borat üretimi üzerine literatürde çalışmalar mevcuttur (Kocakuşak vd., 1996; Şahin ve Bulutçu, 2002). Borakstan ısı işlem ile suyun uzaklaştırılması ile oluşan ürünün yapısı soğutma rejimine bağlıdır, genelde blok halinde ürünler oluştuğundan toz ürünler üretiminde atomizör kullanımı önerilmektedir Bıyıköglü ve Yeksan (2008). Konvansiyonel termal yöntemlerde sıcaklık 500-600°C'de iken süperkritik etanol işleminde 250°C'de yapıdaki su uzaklaştırılacak ve toz halinde ürünler elde edilecektir.



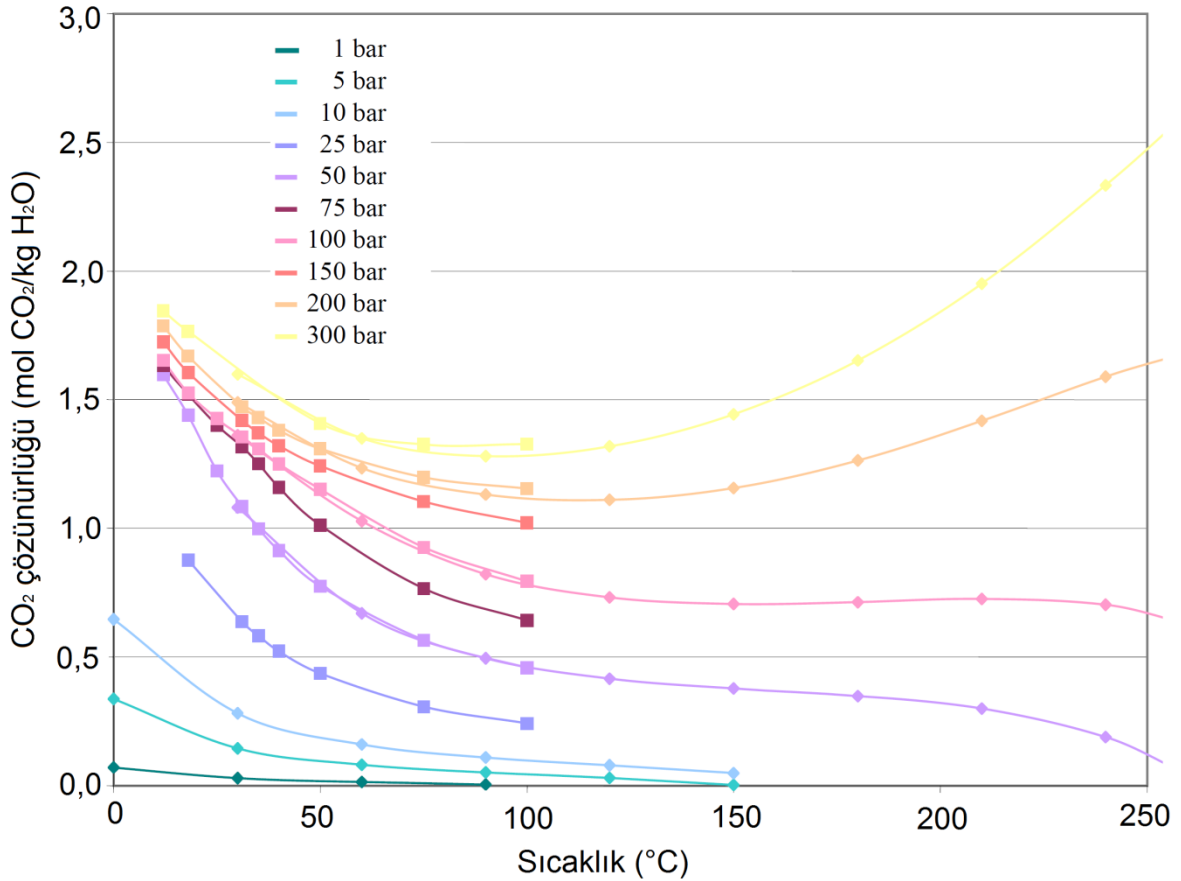
### 3.4. CO<sub>2</sub> ile Bor Minerallerinden Borik Asit Üretimi

Karbondioksit sulu ortamlarda aşağıdaki reaksiyona göre (Denklem 3.12) çözünmekte ve ortamı asidik yapmaktadır. Gazların çözünürlüğü basınç ile doğru orantılı; sıcaklık ile ters orantılı olarak değişmektedir. Denge reaksiyonunda ortamdaki karbondioksitin kısmi basıncı arttırıldığında reaksiyon ürünler yönüne doğru kayacak ve ortamın asitliği artacaktır. Oda sıcaklığında su içinde 1 atm kısmi basınçta CO<sub>2</sub> gazının oluşturacağı asitlik pH 4,0 civarındadır. Ancak yüksek basınçlarda, örneğin 70 atm'de pH 2,85'e düşmektedir Toews vd. (1995). Şekil 3.4'te görüleceği üzere ölçülen değerler teorik olarak tahmin edilen değerlerden daha düşüktür. Teorik olarak bulunan değerler **Henry Kanunu** kullanılarak hesaplanmıştır. Bu kanunun düşük basınç değerlerinde geçerli olmasından dolayı yüksek CO<sub>2</sub> kısmi basıncında sapmalar göstermektedir. Ortamda oluşan H<sup>+</sup> protonu kolemanit yapısına saldırmakta ve yapıyı parçalamaktadır. Ortamın asitliği arttıkça Denklem 3.13'deki reaksiyon da hızlanacaktır. Parçalanmış kolemanit yapısındaki B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ortamdaki su ile reaksiyona girerek borik asite dönüşmekte (Denklem 3.13) ve kalsiyum katyonları da karbonat anyonu ile kalsiyum karbonata dönüşmektedir (Denklem 3.14). Süperkritik şartlarda kütle transferindeki dirençlerin ortadan kalkması beklenmektedir.



Şekil 3.4. Süperkritik CO<sub>2</sub> ile dengede olan suyun ♦25°C; ■ 40°C; ▲ 50°C; ● 70°C'lerde ve farklı basınçlardaki pH değişimi (Kaynak: Toews vd. (1995))

Literatürde karbondioksitin su içinde çözünürlüğüne ilişkin yapılan bir araştırmada 25 atm basınçta ve 35°C'de CO<sub>2</sub>'nin 1 g H<sub>2</sub>O içinde çözünen miktarı standart sıcaklık ve basınçta (STP) 12,95 cm<sup>3</sup> olarak rapor edilmiştir. Artan basınç ile birlikte CO<sub>2</sub>'nin çözünen miktarı artarken; sıcaklığın yükseltilmesi ile çözünürlük beklendiği üzere azalmaktadır. 200 atm'deki su içindeki CO<sub>2</sub>'nin çözünürlüğü STP'de 30,52 cm<sup>3</sup>'tür Wiebe ve Gaddy (1940). Bu konuda daha güncel veri Avrupa Birliği FP7 çerçevesinde CO<sub>2</sub>'nin mineralizasyonu üzerine yapılan çalışmada derlenmiştir ve Şekil 3.5'te verilmiştir. 1-300 bar arasındaki basınçlarda CO<sub>2</sub>'nin su içindeki çözünürlüğünün sıcaklık ile değişimi verilmiştir. Şekil 3.5'te görüleceği üzere sabit sıcaklıkta artan basınç ile CO<sub>2</sub>'nin su içindeki çözünürlüğü (1,7 mol CO<sub>2</sub>/kg H<sub>2</sub>O) artmıştır. Ancak 75 bar civarından sonra basınç ile artış sınırlı kalmıştır. Dolayısıyla çözünürlük değerinin 75 bar civarında limitlenmesinde kritik basıncın (P<sub>c</sub>) etkisi olduğu düşünülmüştür. Aynı şekilde artan sıcaklık ile birlikte CO<sub>2</sub>'nin su içindeki çözünürlüğü düşük basınçlarda azalırken yüksek basınçlarda artmaktadır.



**Şekil 3.5.** Su içinde karbondioksitin çözünürlüğü (Kaynak: Hangx (2005))

Türkiye'de kolemanit mineralinin doğada kalsite dönüşmesi üzerine ilk çalışmalar Gülensoy ve Kocakerim tarafından yapılmıştır. Kolemanit yataklarında su içinde çözünmüş karbondioksit gazı ile kolemanitin reaksiyona girmesi sonucunda kalsitin oluşumu öngörülmüştür. Bu teori,

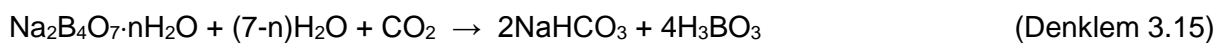
su ile süspansiyon halindeki kolemanit üzerine CO<sub>2</sub> gazı gönderilerek test edilmiştir. Sıvı fazda kalsiyum ve borik asit miktarları belirlenerek kolemanit ile CO<sub>2</sub> arasındaki reaksiyon incelenmiştir Gülensoy ve Kocakerim (1978). CO<sub>2</sub> içeren sulu çözelti içinde oda sıcaklığında ve 1 saatlik reaksiyon süresinde kolemanitin %22,50'si çözünürken sıcaklık 50°C'ye getirildiğinde çözünme miktarı %30,0 çıkmaktadır. Diğer taraftan kalsine edilmiş kolemanit mineralinde ise artan kalsinasyon sıcaklığı ile birlikte çözeltiliye geçen borik asit miktarı da (600°C'de %B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> miktarı 94,18) artmaktadır.

Bor minerallerinden borik asit üretimi konusunda proses geliştirme çabaları 20. yüzyılın başlarına dayanmaktadır. Bu konuda ilk çalışmalardan biri de Nies ve arkadaşlarının CO<sub>2</sub> kullanarak borakstan borik asit eldesi çalışmasıdır Nies vd. (1962).

Bilindiği üzere, boraks çözeltileri karbondioksiti absorbe edecek ve sodyum bikarbonat, karbondioksit eklenmesiyle sodyum karbonat ve boraks içeren tuz çözeltilerinden kristalize edilebilecektir. Nies ve arkadaşları, uygun bir konsantrasyonda sodyum borat çözeltisine uygulanan sıcaklık ve karbondioksit basıncını kontrol etmiş ve böylece sodyum bikarbonat ve borik asiti ana çözeltiden ardışık olarak kristalize edilebilmiştir.

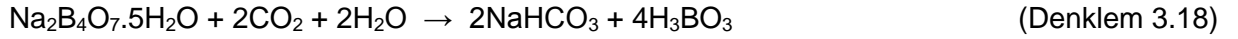
Çalışmalarında, 0,30-0,38 Na<sub>2</sub>O:B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mol oranına sahip sulu bir çözelti içinde sodyum borat ve karbon dioksitten borik asit üretiminin döngüsel eldesi açıklanmıştır. Çözelti ilk önce 25°C-75°C aralığında seçilen önceden belirlenmiş bir değere ısıtılır. Önceden belirlenmiş bir ilk basınçta bahsedilen çözeltiliye CO<sub>2</sub> uygulanır. Çözeltiye sodyum borat eklenir. İlk sıcaklık ve ilk CO<sub>2</sub> basıncı, ikinci bir sıcaklık ve ikinci bir CO<sub>2</sub> basıncına değiştirilir. Sözü geçen çözeltiden ilk kristalize edilen ürün filtrasyon ile ayrılır. Sistemin sıcaklık ve basıncı ilk değerlere getirilir ve bu şartlarda kristalize olan ürün ayrılır. Sözü edilen ilk ürün, sodyum bikarbonat ve daha sonra ikinci bahsedilen ürün ise borik asittir. Kristalizasyon işlemlerinden sonra kalan çözelti ana çözeltiliye geri beslenir. Oluşan ürünlerin ortamdan ayrıştırılması oluşan ürünlerin sulu ortamda çözünürlük değerleri ile ilgilidir. Sıcaklık ve ortamın asitlik değerine göre oluşan sodyum bikarbonat kristalizasyon işlemi ile ayrıştırılmaktadır.

Sulu ortamdaki sodyum borat ve CO<sub>2</sub> arasındaki reaksiyon aşağıda verilmiştir. Bu reaksiyondaki n katsayısı 7 olabilir veya buharlaşmayı azaltmak için daha az olmalıdır (Denklem 3.15-Denklem 3.17).



Boraks çözeltileri baziktir ve konsantrasyona bağlı olarak pH 9-10 arasında değişmektedir Hosten ve Çırak (2012). Diğer taraftan su içinde çözünen CO<sub>2</sub>, karbonik asite dönüşmektedir. Bu denge reaksiyonunda oluşan protonlar boraks yapısını parçalamakta ve Na<sup>+</sup> katyonları ile bikarbonat anyonları sodyum bikarbonatı oluşturmaktadır. Sıcaklık ve çözünürlük parametreleri kullanılarak ilk önce sulu çözeltiden sodyum bikarbonat ayrılmış, daha sonra ise borik asit kristalize edilmiştir.

Reaksiyonda boraks dekahidrat yerine sodyum tetraborat pentahidrat kullanılırsa reaksiyon aşağıdaki denkleme (Denklem 3.18) göre yürür:



2 mol su stokiyometrik olarak gereklidir. Bu miktarda su ana çözeltiliye ilave edilebilir veya 7 mol su oluşturacak şekilde 5 mol ve 10 mol içeren sodyum borat hidratların karışımı kullanılarak da ilave edilebilir. Süreç içinde sodyum borat, su buharlaştırma gereksiniminden kaçınmak için borik asit ana çözeltisine ilave edilir.

Bu çalışmada farklı hammadde oranları, sıcaklık ve CO<sub>2</sub> basınçlarında borik asit üretimi çalışılmıştır. Çalışılan parametreler ve borik asit verimleri aşağıdaki Tablo 3.4'te verilmiştir. Buna göre her bir döngüdeki en uygun sıcaklık ve basınç değerleri birinci basamakta 35°C, 3,6 atm ve ikinci basamakta 45°C, 40,46 atm olarak rapor edilmiştir. Her bir döngüde 45 kg ana çözeltiden yaklaşık 3 kg borik asit üretimi gerçekleştirilmiştir.

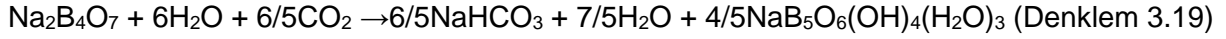
**Tablo 3.4.** CO<sub>2</sub> ile borik asit üretim deney şartları (Kaynak: Nies vd. (1962))

İlk Sıcaklık (°C)	Na <sub>2</sub> O (kg)	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (kg)	İlk CO <sub>2</sub> basıncı (atm)	Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> ·5H <sub>2</sub> O (kg)	İlk Sıcaklık (°C)	CO <sub>2</sub> basıncı (atm)	Yıkama Suyu Miktarı (kg)	Verim (Borik Asit kg/45 kg ana çözelti)
32	1,7	5,36	3,16	1,89	45,7	40,46	0,118	1,61
26	1,4	3,86	2,10	0,88	35	14,14	0,054	0,75
35	1,9	3,64	3,62	1,40	45	40,46	0,086	1,19
32	1,7	3,73	3,16	2,85	45,7	39,48	0,118	2,99

Nies ve arkadaşlarının çalışmasından yola çıkarak Yılmaz ve arkadaşları, kritik altı basınçlarda CO<sub>2</sub> ile boraks çözeltilerinden borik-karbonat adını verdikleri ürünü üretmek için bir çalışma yapmışlardır Yılmaz vd. (2010). Bu çalışmalarında, sodyum karbonat ve bor içeren ürünü üretmek için sodyum borat çözeltisine CO<sub>2</sub> gazı göndererek çalışmışlardır. Deneyler, yüksek sıcaklık ve basınç reaktöründe (20-75°C'de; 20-800 psi CO<sub>2</sub> basıncında ve 60-420 dk. reaksiyon süresinde); atmosferik basınç ceketli reaktörde (50-60°C'de ve 12 saatlik reaksiyon süresinde) ve dolgulu kolon reaktörde (1 bar CO<sub>2</sub> basıncında, 45-70°C'de) olmak üzere üç farklı grupta gerçekleştirilmiştir.

- **Otoklav Sisteminde Borik Karbonat Üretimi**

Deneyler, 500°C sıcaklığa çıkabilen, 300 atmosfer basınca dayanıklı, 1500 dev/dk. karıştırma hızına ulaşabilen ve 1 L kapasiteli bir otoklavda gerçekleştirilmiştir. Boraks çözeltisi ile karbondioksit denklem 3.18'a göre reaksiyon vererek borik asit ve sodyum bikarbonatı oluştururken, aşağıdaki denkleme (Denklem 3.19) göre sodyum bikarbonat ile yan ürün sborgitin oluştuğu rapor edilmiştir.



Deneyler için seçilen parametreler ve deney aralıkları aşağıdaki gibi belirlenmiştir:

- Reaksiyon süresi : 60-420 (dk.)
- CO<sub>2</sub> gazı basıncı : 20-800 (psi)
- Karıştırma hızı : 550 (dev/dk.)
- Reaksiyon sıcaklığı : 20-75 (°C).

Elde edilen ürünlerin sodyum bikarbonat içeriği %2-80 arasında değişirken B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içeriği de %10-44 arasında değişmiştir. Bu ürünler, 60-420 dk. reaksiyon süresinde (tercih edilen süre 120 dk.), 20-800 psi CO<sub>2</sub> gaz basıncı aralığında, 550 dev/dk. karıştırma hızında (tercihen %12,7 Na<sub>2</sub>O içeren) ve 20-75°C sıcaklıkta (tercih edilen sıcaklık 60°C) elde edilmiştir. Üretilen ürünün %Na<sub>2</sub>O içeriğine bağlı olarak hazırlanan sodyum borat çözeltileri, otoklav içinde yukarıda belirtilen sıcaklık, basınç ve süre boyunca reaksiyona tabi tutulmuştur. Reaksiyon sonunda elde edilen tortulu madde, 52-54°C sıcaklıkta otoklavın drenaj vanasına monte edilmiş bir hortum yardımıyla basınçlı filtrasyon ünitesine gönderilmiştir. Çalışma basıncında filtre edilmiş ürün, daha sonra tekrar CO<sub>2</sub> gazı ile basınçlandırılarak ve vakum altında filtre edilmiştir. %7 nem içeren filtre keki 30-40°C sıcaklıktaki etüvde kurutulmuştur. Bu şekilde elde edilen borik karbonat ürününün, reaksiyona girmeyen sodyum borat içerdiği belirlenmiştir. Sistem kesikli olmasına rağmen elde edilen çözelti reaktörde tekrar kullanılmıştır. Bu sistemde reaksiyona girmeyen sodyum borat ve sborgit (NaB<sub>5</sub>O<sub>6</sub>(OH)<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O) karışımı yan ürün olarak elde edilmiştir. Sodyum borat çözeltisinde %Na<sub>2</sub>O oranının artmasıyla elde edilen ürün içinde %B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> miktarında artmıştır. Ayrıca CO<sub>2</sub> gazının basıncının artırılması ürün içindeki %B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> miktarını yükseltmiştir.

- **Ceketli Reaktör Sisteminde Borik Karbonat Üretimi**

CO<sub>2</sub> gazı, ceketli reaktör içine monte edilmiş bir hat vasıtasıyla, %4,6-4,8 Na<sub>2</sub>O (ağırlıkça) içerecek şekilde hazırlanan 0,44 ve 0,88 molar sodyum borat çözeltilerine beslenmiştir. Reaksiyon sıcaklığı ceketli reaktöre bağlanan kriyostat ile ayarlanmıştır. Karıştırma hızı 500

dev/dk., atmosfer basıncı altında, 12 saat reaksiyon süresinde ve 50-60°C sıcaklıkta yapılan bu çalışmada, ağırlıkça %4,6-4,8 Na<sub>2</sub>O ile hazırlanan sodyum borat çözeltisinden elde edilen kristaller, 5-50°C'de vakum filtre ile filtrasyona tabi tutulmuş ve 30-40°C'de etüvde kurutulmuştur. Elde edilen ürünün %5-12'sinin sodyum bikarbonat ve sodyum boratın B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içeriğinin %32-37 olduğu tespit edilmiştir. Bu şekilde elde edilen borik karbonat ürünü reaksiyona girmediğinden sodyum borat içerir. Bu sistemde reaksiyona girmeyen sodyum borat ve NaB<sub>5</sub>O<sub>6</sub>(OH)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub> karışımı yan ürün olarak elde edilmiştir. Çalışmaların özeti Tablo 3.5'te gösterilmiştir.

**Tablo 3.5.** Reaksiyon parametrelerine göre oluşturulan borik karbonat ürününün içeriği  
(Kaynak: Yılmaz vd. (2010))

Na <sub>2</sub> O/Çözelti (% Ağırlıkça)	Sıcaklık, (°C)	Reaksiyon Süresi, (dk.)	NaHCO <sub>3</sub> , (%)	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , (%)
4,63	60	720	12,14	32
4,76	50	360	5,00	37

- **Gaz Absorpsiyon Kolon Sisteminde Borik Karbonat Üretimi**

Gaz sıvı reaksiyonunda yüzey alanını arttırmak için dolgulu kolon kullanılmıştır. Çalışma sıcaklığına göre hazırlanan, pH>9 olan ve Na<sub>2</sub>O/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oranı 0,44 mol ve 0,88 mol içeriğe sahip doymun sodyum borat çözeltisi, doldurulmuş gaz absorpsiyon kolonu besleme tankında hazırlanmıştır. Besleme tankındaki çözelti 45-70°C'ye ısıtılmıştır (ısıtıcı vasıtasıyla tercihen 60°C'ye ısıtılmıştır). Çözelti, 400-1500 mL/dk. arasındaki debide (tercihen 1000 mL/dk.) peristaltik pompa ile çözelti tankından gaz absorpsiyon kolonunun üst kısmına beslenmiştir. Çözelti, dolgulu kolondan aşağı doğru akmış ve CO<sub>2</sub> gazını absorbe etmiştir. Alt kısımdan çözeltinin geri dönüşümü sağlanmıştır ve 0,5-1 bar aralığında CO<sub>2</sub> gazı ile hava karışımı absorpsiyon kolonunun alt kısmından ters yönde yukarı doğru gönderilmiştir. Bu döngü, pH>8 şartını sağlamak amacıyla sisteme sodyum borat çözeltisi eklenerek 240-480 dakika kadar devam etmiştir. Reaksiyon süresi sonunda elde edilen çözelti ceket reaktöre taşınmıştır ve 5-50°C sıcaklık aralığında kristalizasyona maruz kalmıştır. Çözeltide oluşan kristaller filtre ünitesinde vakumlanmıştır ve filtrasyon uygulanmıştır. Elde edilen ürün kristalleri etüvde 30-40°C sıcaklık aralığında kurutulmuştur. Reaksiyon şartları;

- Reaksiyon sıcaklığı : 45-70 (°C)
- Çözelti pH : 7,6-9,5
- CO<sub>2</sub> gazı : 0,5-1 (bar)
- Reaksiyon süresi : 240-480 (dk.)
- Na<sub>2</sub>O/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oranı : %0,44-0,88 olarak belirlenmiştir.

Elde edilen borik karbonat, %30-37 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içeren sodyum borattan ve %3-25 oranında sodyum bikarbonattan oluşmaktadır. Bu sistemde reaksiyona girmeyen sodyum borat ve NaB<sub>5</sub>O<sub>6</sub>(OH)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub> karışımı bir yan ürün olarak elde edilmiştir. Elde edilen karışımdan borik asitin metanol ekstraksiyonu ile ayrılacağı ve %99 saflıkta sodyum bikarbonat elde edileceği belirtilmiştir. Araştırmalarında, reaksiyon sıcaklığı CO<sub>2</sub>'nin kritik sıcaklığının (T<sub>c</sub>=31,1°C) üzerinde seçilirken basınç en fazla 55 bar basınçta çalışılmıştır. Dolayısıyla süperkritik bölgeye ulaşılmadığından dolayı süperkritik akışkan özelliklerinin reaksiyon ortamındaki etkileri görülememiştir.

Ata ve arkadaşları CO<sub>2</sub> gazı ile doymuş sulu ortam içinde kolemanit cevherinden borik asit ekstraksiyonu için en uygun koşulların belirlenmesini *Taguchi* yöntemi kullanarak araştırmıştır. Ekstraksiyon verimine etki eden parametreler belirlendikten sonra, deney serisi iki aşamalı olarak yürütülmüştür. Deneylerin ilk serisi için seçilen deneysel parametreleri ve aralıkları aşağıdaki gibi belirlemiştir:

- Reaksiyon sıcaklığı : 25-70 (°C)
- Katı-sıvı oranı : 0,091-0,333
- Gaz akış debisi : 66,70-711 (mL/dk.)
- Ortalama parçacık boyutu : 10-100 (mesh)
- Karıştırma hızı : 200-600 (dev/dk.)
- Reaksiyon süresi : 10-90 (dk.).

Yukarıdaki aralıklarda yapılan deneyler sonucunda borik asit ekstraksiyon veriminin en yüksek olduğu koşullar aşağıdaki gibi bulunmuştur:

- Reaksiyon sıcaklığı : 70 (°C)
- Katı-sıvı oranı : 0,091
- Gaz akış debisi : 711 (mL/dk.)
- Parçacık boyutu : 100(mesh)
- Karıştırma hızı : 500 (dev/dk.)
- Reaksiyon süresi : 90 (dk.).

Ekstraksiyon deneylerinin ilk serisinde hacimce 250 mL'lik cam bir reaktör kullanılmıştır. Reaktöre 200 mL su eklenmiştir. Yukarıda verilen akış debisine göre CO<sub>2</sub> gaz sisteme devamlı olarak beslenmiştir. Reaksiyon sonunda filtrasyon yapılmış ve filtre edilen çözeltinin borik asit muhtevası volumetrik analiz ile belirlenmiştir. Bu koşullar altında, kolemanit içeriğinden borik

asit ekstraksiyon verimi yaklaşık %54 olarak hesaplanmıştır. Deneylerin ikinci serisi için seçilen deneysel parametreler ve aralıklar aşağıdaki gibi belirlenmiştir:

- Reaksiyon sıcaklığı : 60-80 (°C)
- Katı-sıvı oranı : 0,100-0,167
- Gaz basıncı : 151,99-273,58 (kPa)
- Reaksiyon süresi : 45-120 (dk.).

Borik asit ekstraksiyon veriminin en yüksek olduğu koşullar aşağıdaki gibi bulunmuştur:

- Reaksiyon sıcaklığı : 70 (°C)
- Katı-sıvı oranı : 0,1
- Gaz basıncı : 273,58 (kPa)
- Reaksiyon süresi : 120 (dk.).

Ekstraksiyon deneylerinin ikinci serisi hacimce 500 mL'lik cam reaktörde gerçekleştirilmiştir.  $\pm 0,005$  atm basınç kontrolü ile CO<sub>2</sub> sisteme yukarıdaki gaz basınçlarında (151,99-273,58 kPa) kesikli olarak beslenmiştir. Bu şartlar altında kolemanit cevherinden borik asit ekstraksiyon verimi yaklaşık %75 olarak hesaplanmıştır. Bu çalışmada, kalsine kolemanit cevherinden de borik asit ekstraksiyon verimi yaklaşık %99,55 olarak rapor edilmiştir Ata vd. (2000). Kalsine kolemanitten borik asit ekstraksiyon veriminin yüksek olmasının nedeni mineralin içindeki uçucu bileşenlerin uzaklaştırılması ve mineralin reaktif hale getirilmesidir. Ayrıca kalsinasyon işleminde çok büyük bir enerji tüketimi söz konusudur. Dolayısıyla bu yöntemin endüstriyel uygulama olasılığı çok düşüktür.

Künkül ve arkadaşları karbondioksit ile doymuş sulu amonyak çözeltilerindeki üleksitin çözünme kinetiğini incelemiştir. Çözünürlük hızına etkisi olduğu düşünülen parametreler sırasıyla verilmiştir: sıcaklık, amonyak konsantrasyonu, parçacık boyutu, katı/sıvı oranı, karıştırma hızı ve gaz akış debisi (Tablo 3.6). Deneyler, mekanik karıştırıcılı, reaksiyon sıcaklığını kontrol etmek için termostatlı ve buharlaşma ile çözelti kaybını önlemek için soğutuculu 500 mL'lik cam küre reaktörde kesikli olarak yürütülmüştür. Reaksiyon kabına belirli bir konsantrasyonda 225 mL amonyak çözeltisi konulduktan sonra, karbondioksit gazı çözeltiden geçirilmiştir ve karbondioksitin doymuluk değerine ulaşmak için istenilen bir sıcaklığa kadar ısıtılmıştır. Tepkime kabının içindekiler karıştırılırken, çözeltiyi doymuş tutmak için CO<sub>2</sub> kabarcıklandırılarak verilmiş ve belirli bir miktar mineral ilave edilmiştir. Süreç biter bitmez karışım filtre edilmiş ve çözelti içindeki B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> miktarı analiz edilmiştir.



**Tablo 3.6.** Deneylelerdeki parametreler ve aralıkları (Kaynak: Künkül vd.,(1997))

Parametreler	Değerler
Parçacık Boyutu, (mm)	1,500; 0,713; 0,338; 0,215 <sup>a</sup> ; 0,165; 0,075
Amonyak Konsantrasyonu, (mol.L <sup>-1</sup> )	0,1; 0,5; 1,0; 2,0 <sup>a</sup>
Sıcaklık, (°C)	15,0; 25,0 <sup>a</sup> ; 32,0; 40,0
Katı/Sıvı Oranı	0,005; 0,01 <sup>a</sup> ; 0,02; 0,04
Karıştırma Hızı, (s <sup>-1</sup> )	26,18; 36,65; 47,12 <sup>a</sup> ; 57,60
Gaz Akış Debisi, (mL.s <sup>-1</sup> )	2,5; 5,0; 7,5 <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Değeri diğer parametrelerin etkisi araştırıldığında kullanılır.

Üleksit atmosferik koşullar altında, karbonik asit çözeltilerinde tamamen çözünebilmektedir. Amonyak konsantrasyonunun, reaksiyon sıcaklığının ve kalsinasyon sıcaklığının artırılması ile ve parçacık boyutunun ve katı/sıvı oranının azaltılması ile çözünme hızının arttığı tespit edilmiştir. Karbondioksitin akış debisinin ve karıştırma hızının, mineralin çözünme hızı üzerinde hemen hemen hiç etkisinin olmadığı rapor edilmiştir. Bu sonuç, sulu ortamdaki katı-sıvı fazı reaksiyonunda reaksiyon çözeltilisine gönderilen CO<sub>2</sub> gazının su içindeki çözünürlüğünün belirleyici olduğunu ortaya koymuştur. Diğer taraftan karıştırma işleminin de bir etkisinin olmaması CO<sub>2</sub>'nin su içindeki çözünürlüğü ile ilişkilidir. Üleksitin çözünme hızının, birinci dereceden bir sözde homojen reaksiyon modeli ve geliştirilmiş proses için ampirik bir denklem (Denklem 3.20) ile tarif edilebilir olduğu tespit edilmiştir.

$$-\ln(1-X) = 1.0 \times 10^5 (C_A)^{0,22} (d)^{-0,92} (S/L)^{-0,54} \exp(-6600/T)xt \quad (\text{Denklem 3.20})$$

Bu denklemde C<sub>A</sub>, amonyak konsantrasyonunu, d, başlangıç parçacık boyutunu ve S/L, katı/sıvı oranını göstermektedir Proses için aktivasyon enerjisi yaklaşık 55 kJ.mol<sup>-1</sup> olarak bulunmuştur Künkül vd. (1997). Künkül ve arkadaşlarının yapmış olduğu üleksitin çözünme hızı ile ilgili çalışmada reaksiyon sıcaklığının artması ve parçacık boyutu ile katı/sıvı oranının azaltılması çözünme hızını arttırmıştır. Sonuç kısmında yer alan kolemanit-karbondioksit deneysel şartlarına baktığımızda Künkül ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada, reaksiyon sıcaklığı ve bekleme süresinin artması ile B(OH)<sub>3</sub> veriminin arttığı görülmüştür.

Çinko borat örneklerinin (2ZnO·3B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O ve 2ZnO·3B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·7H<sub>2</sub>O) süperkritik karbondioksit ile kurutulması daha önce araştırılmıştır Gönen vd. (2009). Deneylelerde çinko borat örnekleri 40°C'de ve 10 MPa basınç altında devamlı bir CO<sub>2</sub> akışı (2,5-3,0 g/dk.) ile farklı kurutma sürelerinde kurutulmuştur. Yapısında kristal suyu barındıran çinko borat türü (2ZnO·3B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·7H<sub>2</sub>O) CO<sub>2</sub> ile etkileşerek karbonat oluştururken yapısındaki su, hidroksil grupları şeklinde bulunan çinko borat (2ZnO·3B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O) CO<sub>2</sub> ile bir etkileşme göstermemiştir. Karbondioksitin çinko borat yapısındaki kristal suyu ile karbonik asiti oluşturması neticesinde oluşan karbonik asit çinko borat yapısına saldırmış ve daha zayıf bir asit olan borik asitle yer değiştirmiştir. Bu mekanizmadan yola çıkarak kolemanit minerali kararlı bir yapıya sahiptir,

dolayısıyla sadece mineral süperkritik CO<sub>2</sub> ile bir etkileşme vermezken ortamda serbest su bulunması halinde CO<sub>2</sub> su içinde çözünerek karbonik asiti oluşturacak ve minerali çözecektir. Mineral yapısındaki kalsiyum borat (Ca<sub>2</sub>(B<sub>6</sub>O<sub>8</sub>(OH)<sub>6</sub>) · 2H<sub>2</sub>O), 30-1000°C aralığında iki adımda bozunmaktadır. Kalsiyum boratın bozunmasındaki birinci adımda, yapısındaki hidroksil grupları kondenzasyon reaksiyonu vererek su oluşturmakta ve oluşan su yapıdan ayrılmaktadır. Bu adım 300°C civarında başlamakta ve 390°C'de maksimum değerine ulaşmaktadır. İkinci adımda, yapı içindeki kristal suyu 650-750°C arasında yapıdan uzaklaşmaktadır Waclawska (1998).

Fosil yakıtlar yakan enerji santrallerinden salınan karbondioksitin yakalanması için potasyum karbonat çözeltisi kullanılmaktadır. Thee ve arkadaşları potasyum karbonat çözeltisine borat katkısı ile karbondioksit absorpsiyonu üzerine bir çalışma yapmışlardır Thee vd. (2012). Reaksiyon kinetiğinin yavaş olmasından dolayı karbondioksit ile çözücü arasındaki reaksiyon hızını arttırmak için hızlandırıcı bir madde kullanımı gereklidir. Bu çalışmada, ıslak duvarlı kolon kullanarak potasyum karbonat çözeltisi içinde katkısız ve ağırlıkça %30 borat katkılı, karbondioksitin reaksiyon kinetikleri incelenmiştir. Deneyler, 40-80°C ve 90 kPa karbondioksitin kısmi basıncında yürütülmüştür. Sonuçlardan, 80°C'de az miktarlarda borik asit eklenmesi (0,2 M, 0,6 M ve 1,5 M) karbonat çözücüsünde karbondioksitin absorpsiyon prosesini sırasıyla %3, %10 ve %29 oranlarında hızlandırdığı görülmüştür.

CO<sub>2</sub> + OH<sup>-</sup> ve CO<sub>2</sub> + B(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup> reaksiyonları için Arrhenius ifadesi:

$$k_{OH} [M^{-1}.s^{-1}] = 2,53 \cdot 10^{11} \exp(-4311/T[K])$$

$$k_{borat} [M^{-1}.s^{-1}] = 5,5 \cdot 10^{11} \exp(-6927/T[K]) \text{ olarak belirlenmiştir.}$$

Bu reaksiyonlardaki aktivasyon enerjileri sırasıyla 35,8 kJ.mol<sup>-1</sup> ve 57,6 kJ.mol<sup>-1</sup>'dir. Bu projede de karbondioksitin kolemanit mineralinden borik asit eldesinde kullanılacak olması CO<sub>2</sub> emisyonlarının azaltılması noktasında bir avantajdır. Bilindiği üzere fosil yakıtların kullanımına paralel olarak atmosferdeki CO<sub>2</sub> oranı artmaktadır. CO<sub>2</sub>'nin kimyasal reaksiyonlarda hammadde olarak kullanılması ve daha sonra katı ürün formunda depolanması ile atmosferdeki CO<sub>2</sub> miktarının azaltılması noktasında faydası olacaktır.

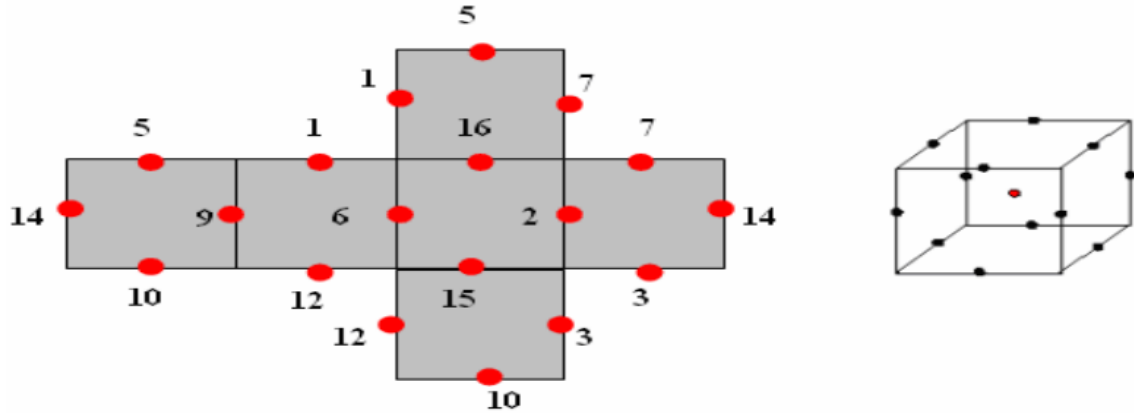
#### 4.0. DENEYSEL DİZAYN YÖNTEMİ

İkinci derece model parametrelerinin tahmin edilmesinde kullanılan üç seviyeli tamamlanmamış çok etkenli tasarımlardan, dönersel tasarımların bir çeşidi olan Box-Behnken tasarımları 1960 yılında Box ve Behnken tarafından geliştirilmiştir. Box-Behnken tasarımlarında her bir etken üç düzeye sahiptir. Box-Behnken tasarımları merkezsiz bileşik tasarımlara kıyasla daha ekonomik bir tasarım sınıfıdır Köksoy (2001). Box-Behnken tasarımlarının avantajlarından bir tanesi küresel bir tasarım olması ve sadece üç düzeyde verilere sahip olmasıdır. Box-Behnken tasarımları, tamamlanmamış bir blok tasarımının uygun bir şekilde iki düzeyli çok etkenli bir tasarımla birleştirilmesi sonucunda ortaya çıkar Şehirlioğlu (1997).

Deneysel dizayn yöntemleri için birçok özel tasarımlar üzerinde araştırmalar yapılmıştır. Bu tasarımlar diklik ve dönersellik özellikleri taşımaları durumunda cevap yüzeyi problemlerinin çözümünde daha sağlıklı çözümler üretmektedirler. Merkezi bileşik tasarımlar ve Box-Behnken tasarımları en çok başvurulan ve dönersellik özelliğini sağlayan önemli deneysel dizayn yöntemlerindedir Box ve Draper (1987).

Box-Behnken deneysel dizayn metodu için deneme noktasının sayısı  $N = 2k(k - 1) + n_c$  eşitliği ile belirlenmektedir. Bu eşitlikte  $k$  etken sayısını  $n_c$  merkezi deneme sayısını göstermektedir. Box-Behnken dizaynında tüm etkenler için maksimum ve minimum sınırlar aynı anda hiçbir zaman kapsamayacağından dolayı, uç değerlerin yaratacağı mantıklı olmayan sonuçlar da elimine edilmiş olur. Sonuç olarak Box-Behnken deneysel dizayn tasarımlarının diğer tasarımlara göre bazı avantajları bulunmaktadır. Bunlar arasında; ikinci dereceden modellerin tahminine, ardışık tasarımların kurulumuna, modelin güven eksikliğini analizine izin vermesi gibi özellikleri sayılabilir Farooq vd. (1997).

3 faktör ve ikinci seviyeden terimlerin söz konusu olduğu sistemlerin değerlendirileceği durumlar için bazı özel deneysel tasarım düzenleri vardır. Box Behnken Deneysel Tasarım yaklaşımı da bunlardan biridir Myers ve Montgomery (1995). Bu özel tasarım üç faktör ve merkez noktaları ile beraber eşit aralıklı üç seviyeyi incelediği için deney noktalarını Şekil 4.1'de gösterildiği gibi bir küpün üzerinde göstermek mümkündür. Bu şekilde de görüldüğü gibi Box Behnken 'köşesiz' bir tasarımdır, yani faktörlerin kombinasyonunda ortaya çıkan köşe noktalarında deney yapılması gerekmemektedir. Ayrıca, tüm deneylerde en az bir faktör orta seviyesinde bulunmaktadır Taptık ve Keleş (1998).



**Şekil 4.1.** Üç faktör için Box Behnken deneysel tasarım (Kaynak: Myers ve Montgomery (1995))

Tablo 4.1’de aynı tasarım için yapılması gereken 16 deneyin, deney noktaları verilmektedir. Bu tablodaki deney numaraları Şekil 4.1’de gösterilen deney noktalarını ifade etmektedir ve her sütunda ilgili deneyde o faktör için söz konusu olan seviye verilmektedir.

**Tablo 4.1.** Üç faktör için Box Behnken deneysel tasarım (Kaynak: Myers ve Montgomery (1995))

Deney No	a	b	c
1	-1	0	1
2	1	-1	0
3	1	0	-1
4	0	0	0
5	0	1	1
6	-1	-1	0
7	1	0	1
8	0	0	0
9	-1	1	0
10	0	1	-1
11	0	0	0
12	-1	0	-1
13	0	0	0
14	1	1	0
15	0	-1	-1
16	0	-1	1

Söz konusu faktörlerin ölçümleri yapılırken bu faktörler kodlanarak işlemler kolaylaştırılır. Kodlama işlemi aşağıdaki (Denklem 4.1) eşitliğine göre yapılmaktadır (Bates ve Watts, 1997; Neter vd. 1999; Kuehl, 2000):

$$X_i = \frac{P_i - P_{i0}}{r_i} \quad (\text{Denklem 4.1})$$

Burada,  $X_i$  parametrenin kodlanmış seviye değeri;  $P_i$  parametrenin çalışma değeri;  $P_{i0}$ , parametrenin merkez nokta değeri;  $r_i$  parametrenin çalışma aralığının seviye aralığına eşit olarak bölünmesiyle bulunan değerdir.

Box-Behnken dizaynı bütün noktaların yarıçapı  $\sqrt{2}$  olan bir küre üzerinde olduğu küresel bir dizayndır. Kübik bölge her bir değişkenin alt ve üst sınırları tarafından oluşturulur. Küpün içindeki noktalar, prosesin fiziksel kısıtlamalarından dolayı uygulanması imkânsız veya çok yüksek maliyetli olan faktör-seviye kombinasyonlarını ifade ettiğinde avantajlı bir yöntemdir.

Bu dizayn oluşturulurken bağımsız değişkenlerin belirlenen bir noktası merkez seçilir ve bu nokta dizaynda 0 noktasını temsil eder. Bu değerden eşit uzaklıkta (+5 ve -5 veya +10 ve -10 aralığı) bulunan noktalar ise +1 ve -1 değerleri ile belirtilir. Sistemin döndürülebilir olması için de genellikle üç veya beş tane deney merkez noktasında gerçekleştirilir. Bu deneylere merkez deneyleri adı verilir. Bu dizayn cevap yüzey yöntemiyle birlikte kullanılacaksa, genel prosedür cevap yüzey yönteminin ilk aşamasında belirlenen üç parametrenin optimum bölgesini üreten değerlerinin merkez nokta olarak seçilmesi ve deneyi yapan kişinin öngörüsüne bağlı olarak aralığı belirlemesidir.

Box Behnken ve merkezi bileşik tasarımların genel olarak kullanıldığı alanlar çok çeşitlidir. Bu alanlar arasında; biyo teknoloji, kimya, kimya mühendisliği, çevre, gıda teknolojileri, imalat ve eczacılık sayılabilir Tania ve Deborah (2002).

Süperkritik akışkan ekstraksiyonu ile yağlı tohum bitkilerinden olan aspiden yağ elde etmek için farklı çözücü akış hızları (1, 2, 3 mL/dk.); 3 mL/dk. sabit akış hızında 30 ile 60 MPa basınçlarda, 323, 333, 337K sıcaklıklarda ve değişen ekstraksiyon sürelerinde (20, 40, 60, 70 dk.) deneysel çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmada uygulanan deneysel dizayn sonucunda optimum koşullar 337K sıcaklık, 50 MPa, basınç, 3 mL/dk. çözücü akış hızı ve 70 dk. ekstraksiyon süresi olarak tespit edilmiştir. Bu şartlarda elde edilen yağın kuru madde bazında verimi %36,90 olarak bulunmuştur Yılmaz (2009).

Bu çalışmada Box-Behnken deneysel tasarım metodu borakstan süperkritik etanol ile borik asit ekstraksiyonunda parametrelerin etkinliklerinin belirlenmesinde kullanılmıştır.

## 5.0. SÜPERKRİTİK AKIŞKANLAR

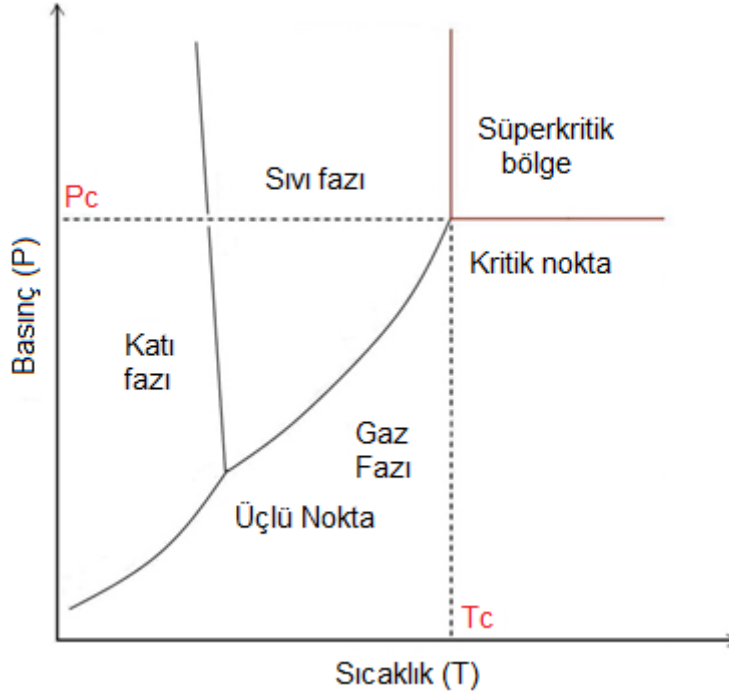
Kritik sıcaklık ve basınç değerlerinin üzerindeki bir akışkan, **süperkritik akışkan (SKA)** olarak adlandırılır. Bir başka ifade ile şöyle açıklanabilir: Gaz halindeki bir madde belirli bir basınca sıkıştırıldığında sıvı hale geçer. Aynı maddenin sıcaklığı belirli bir değeri aştıktan sonra sıkıştırma basıncı ne kadar arttırılırsa arttırılsın artık, malzeme tekrar sıvı hale geçemez. İşte belirli olan bu sıcaklık sınırı, kritik sıcaklık ( $T_c$ ) ve bu sıcaklıktaki denge basıncı kritik basınç ( $P_c$ ) olarak tanımlanır. Bu sıcaklık ve basınç değerlerinin üzerindeki madde süperkritik akışkandır. Süperkritik bölge Şekil 5.1'deki P-T faz diyagramında gösterilmiştir. Süperkritik akışkanlar hem gazların hem de sıvıların özelliklerine sahiptirler. Viskozite ve difüzyon değerleri gazlara yakın iken yoğunlukları sıvılara yakındır. Süperkritik akışkanların birçok fiziksel ve kimyasal özellikleri basınç ve sıcaklıktaki küçük değişimler ile kolayca ayarlanabilmektedir. Kritik noktanın ötesinde sıvı ve gaz ara-yüzeyi ortadan kalktığından dolayı yüzey gerilimi de ortadan kalkar Cansell ve Aymonier (2009). Reaksiyonların süperkritik akışkanlar içinde yapılması reaksiyon ortamında birçok parametrenin (örneğin, yüzey gerilimi ( $\sigma$ ), viskozite ( $\mu$ ), yayılma hızı ( $D_{AB}$ ) gibi) basınç ve sıcaklık değerleri ile kontrol edilmesine olanak sağlar. Bu sayede hammaddelerin çözünürlükleri arttırılabilir, reaksiyon hızları üzerindeki kütle ve ısı transfer dirençleri ortadan kaldırılır Holmes vd. (2003). Süperkritik akışkanların bu özellikleri toksik çözücülerin kullanımını azaltmış, bilimsel ve endüstriyel çevrelerin ilgisini bu alana çekmiştir. Günümüzde, süperkritik akışkan prosesleri reaksiyon, ekstraksiyon, kurutma ve malzeme işleme (nano malzemeler ve tozlar, ince filmler, kaplamalar) gibi geniş bir alanda çalışılmaktadır. Yaygın olarak kullanılan süperkritik akışkanların belirleyici özellikleri Tablo 5.1'de verilmiştir.

**Tablo 5.1.** Yaygınca kullanılan süperkritik akışkanların özellikleri (Kaynak: Smith vd. (1996))

Akışkan	Normal Kaynama Noktası (°C)	Kritik Sabitler		
		Basınç (bar)	Sıcaklık (°C)	Yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> )
Karbondioksit	-78,5	73,8	31,1	0,468
Etanol	78,5	61,4	240,8	0,276
Etilen	-103,7	50,4	9,3	0,20
Propan	-44,5	42,5	96,7	0,220
Propilen	-47,7	46,2	91,9	0,23
Benzen	80,1	48,9	289,0	0,302
Toluen	110,0	41,1	318,6	0,29
Amonyak	-33,4	112,8	132,5	0,240
Su	100,0	220,5	374,2	0,272

Bor ürünleri üretiminde süperkritik akışkan kullanımına yönelik literatürde fazla çalışma yoktur. Süperkritik ve kritik altı değerlerdeki su içinde borik asit dengesi Wofford ve ark. tarafından çalışılmıştır Wofford vd. (1998). Oluşan borat anyonunun,  $B(OH)_4^-$ , 350°C'de kuvvetli baz

özelliği gösterdiği rapor edilmiştir. Bilindiği üzere borik asit, su içinde çözüdüğünde asitlik özelliği veren bir Lewis asitidir. Borik asitin hidroksil gruplarına karşı büyük bir ilgisi vardır ve OH grupları içeren kimyasallarda çözünlüğü bir hayli yüksektir.



**Şekil 5.1.** Saf madde için temsili P-T faz diyagramı

## 5.1. Süperkritik Akışkan Prosesleri

Süperkritik akışkanlar sağladıkları üstün özelliklerden dolayı birçok yeni prosesin geliştirilmesine olanak sağlamış ve geleneksel proseslerin yerini almıştır. Çoğu durumda süperkritik akışkan kullanımı, öğütme ile elde edilemeyen mikron ve mikron altı boyutlu partikülleri elde etmeyi amaçlamaktadır. Bu ince parçacıkların üretilmesi için farklı prosesler geliştirilmiştir. Bu prosesler aşağıda özetlenmiştir Marr ve Gamse (2000).

### 5.1.1. Süperkritik Akışkan Kurutma Yöntemi

Süperkritik akışkan kurutma yöntemi ilk olarak bu alanda öncü çalışmalar yapmış olan Kistler tarafından önerilmiştir Kistler (1941). Bu yöntemde ilk olarak silika aerojel üretiminde çalışılmıştır.

Süperkritik akışkan kurutma prosesi son yıllarda nano parçacık üretiminde, sıcaklığa duyarlı ilaç aktif maddelerinin parçacık boyutunun düşürülmesinde ve biyolojik örneklerin zarar verilmeden kurutulmasında kullanılmaktadır. Geleneksel kurutma sırasında kılcal kuvvetlerden dolayı kurutulan örneğin yapısında büzüşme, ve parçacıklarda topaklanma meydana

gelmektedir. Örnek yapısında bulunan sıvı, kritik basınç ( $P_c$ ) ve kritik sıcaklık ( $T_c$ ) değerinin üzerindeki değerlerde malzemenin yapısından uzaklaştırılırsa yukarıda bahsedilen problemler ortadan kalkmaktadır. Şekil 5.2'de gösterildiği gibi süperkritik bölgede maddenin buhar ve sıvı yoğunlukları birbirine eşit olduğundan maddenin sıvı ve buhar halleri arasında bir arayüzey yoktur ve tek bir faz vardır. Gözenekli bir yapıda sıvı ve buhar fazları arasında oluşan kılcal basınç kuvveti ( $P$ ) Denklem 5.1 ile ifade edilebilir Ward ve Ko (1995).

$$P = \left( \frac{2\sigma \cos(\theta)}{r} \right) \quad (\text{Denklem 5.1})$$

Bu denklemdeki  $\sigma$  yüzey gerilim kuvveti,  $\theta$  sıvı ile katı arasındaki temas açısı ve  $r$  gözenek yarıçapıdır.

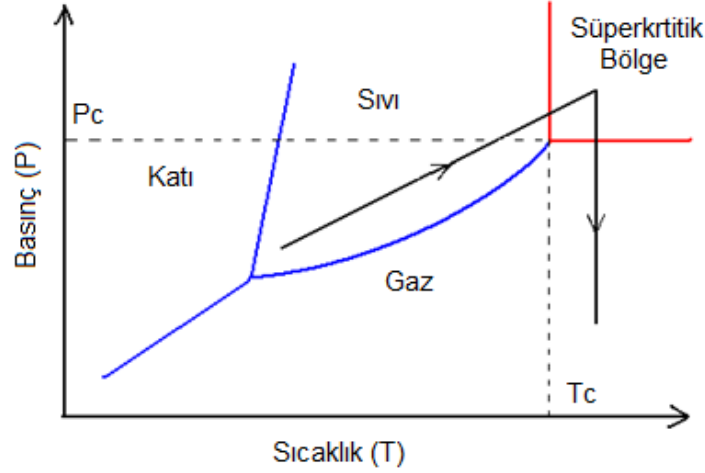
Süperkritik akışkan prosesleri genelde gıda ve ilaç sanayi tarafından günümüzde sanayide uygulama alanı bulmaktadır. Bunun yanında yeni ürünlerin geliştirilmesinde sanayi ve araştırma kurumları tarafından bir çok proses önerilmiştir. Bu proseslerden bazıları şöyle sıralanabilir: Süperkritik çözeltilerin hızlı geliştirilmesi (RESS), süperkritik antisolvent sistemi (SAS), süperkritik kurutma prosesi (SDP) Vemavarapu vd. (2005). Tüm bu proseslerde süperkritik akışkanların öne çıkan özellikleri (viskozite, difüzyon katsayısı) prosesleri önemli kılmaktadır. Süperkritik kurutma işlemi genellikle aerojel üretiminde, gözenekli katalizör hazırlanmasında, bazı biyolojik örneklerin yapısını bozmadan kurutulmasında yaygınca kullanılmaktadır.

Süperkritik akışkan kurutma prosesinde, çözelti veya jel yüksek basınç kabına yerleştirilir ve Şekil 5.2'de oklarla gösterilen yol doğrultusunda akışkan ısıtılır. Bu işlem sırasında otoklavda istenilen basınç, sıcaklık artışı ile sağlanır. Ayrıca, sıcaklık ve basınç arttırılırken sıvı ile gaz fazı arasındaki ara faz bölgesinin ihlal edilmemesine dikkat edilir. Süperkritik bölgeye ulaşıldığında kritik sıcaklık değerinin üzerindeki bir sıcaklık değerinde akışkan tahliye edilir Brinker ve Scherer (1990). Bu yöntem üzerinde bazı modifikasyonlar yapılmıştır. Bunlardan biri de sistemde soygaz kullanımınıdır. Kurutma sırasında sıcaklık arttırılırken olası bir sıvı-gaz arayüzeyi oluşumunu önlemeye yönelik bir uygulamadır. Genellikle azot gazı sistem ısıtılmaya başlanmadan önce sisteme basılır ve daha sonra sıcaklık arttırılarak sistem kritik bölgeye getirilir.

Süperkritik akışkanın özellikleri bu teknikte son derece önemlidir. Örneğin, etanol kullanımında kritik basınç değerine sistemin sıcaklığı arttırılarak ulaşılır. Bu noktada kap hacmi için etanol miktarı kritik spesifik hacim kullanılarak hesaplanır. Akışkan olarak karbondioksit



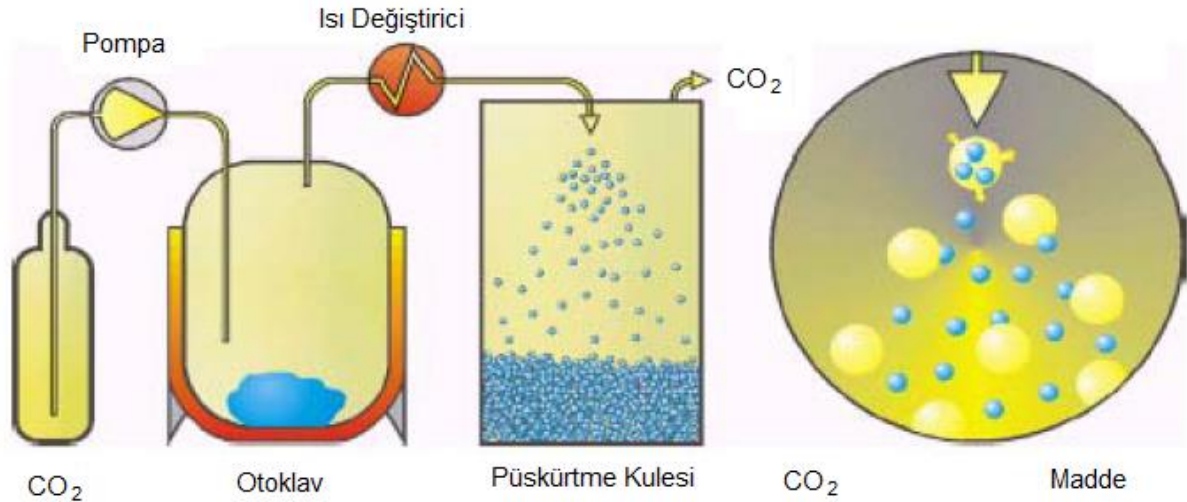
kullanıldığında ise sistemde ilk önce soğutma eşliğinde CO<sub>2</sub> sıvı hale getirilir ve basınç artırılır, daha sonra CO<sub>2</sub> ısıtılarak akışkan kritik sıcaklığa getirilir. Süperkritik basınç ve sıcaklıkta karbondioksitin sistemden tahliyesinde faz değişiminden dolayı vanada buzlanma görülür. Bu buzlanma vana malzemesinde özelliklerin değişimine neden olarak vanaya zarar verebilir. Bu durumun vana ısıtılarak önlenmesi gerekmektedir. Bu türden tedbirler süperkritik akışkan kurutma işleminde dikkat edilmesi gereken önemli noktalardır.



**Şekil 5.2.** P-T faz diyagramında süperkritik akışkan kurutma işlemi yolu

### 5.1.2. Süperkritik Çözeltinin Hızlı Genleştirilmesi (RESS) Prosesi

RESS prosesinin (Şekil 5.3) temel ilkesi, toz haline getirilecek maddenin süperkritik bir akışkan içinde çözünebilir olmasıdır. Süperkritik akışkan ve çözünen maddeden oluşan karışım daha sonra atmosferik basınçta veya vakum altındaki bir hazneye nozül yardımı ile genleştirilir. Bu ani basınç düşürülmesi akışkanın çözme gücünü önemli ölçüde azaltır ve akışkan içinde çözülmüş olan madde küçük parçacıklar halinde çöker. Nozül dizaynına, karışımın nozülden önceki ve nozül içindeki sıcaklığına, genleşme kabındaki basınca göre farklı yapılarda (ince tozlar, kristal formunda iğne yapılar ve ince filmler) tozlar elde edilebilir. Bu prosesin temeli maddelerin süperkritik akışkanlar içinde çözünebilir olmasıdır. Ancak RESS prosesinin bazı dezavantajları vardır. Bunlar; iyi çözünürlük elde etmek için yüksek basınç aralığının kullanılması, yüksek akışkan akış hızı, oluşan çok küçük parçacıkların gazdan ayrılmasındaki zorluklar ve kesikli çalışan bir proses olmasıdır Marr ve Gamse (2000). RESS prosesi kullanılarak yapılan çalışmalar aşağıda özetlenmiştir.



**Şekil 5.3.** RESS Prosesi Akım Şeması (Kaynak: Lack vd. (2000))

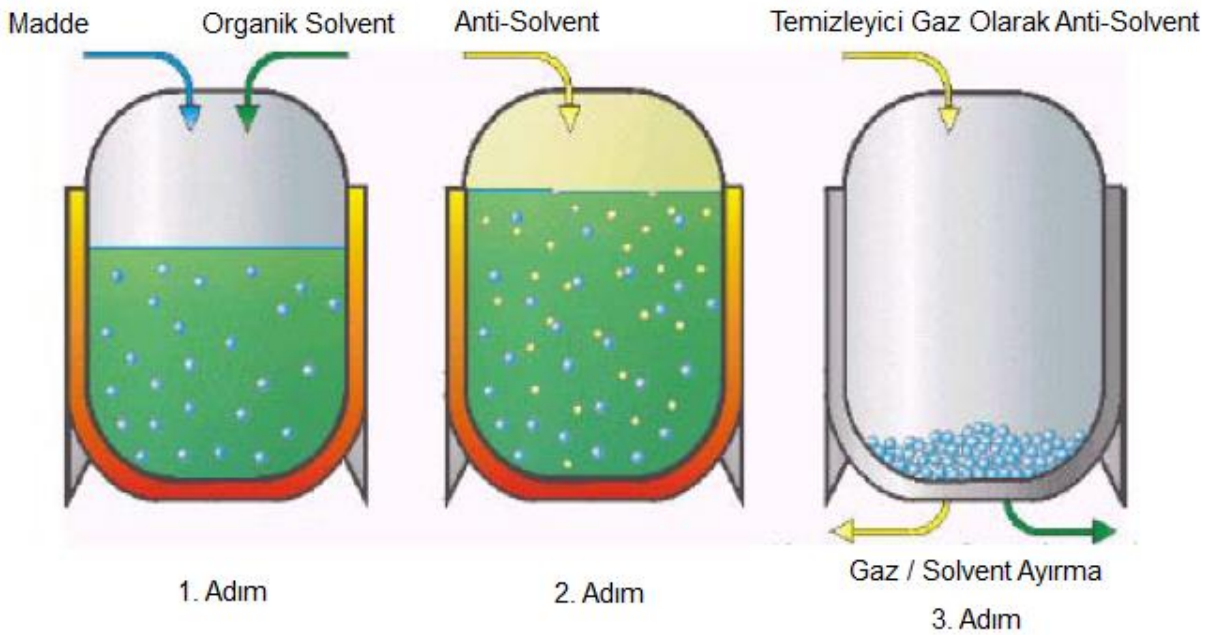
RESS prosesi ile Bolten ve Türk karbamazepin mikronizasyonunu incelemişlerdir. Çok sayıda farmasötik bileşik insan vücuduna ağız yoluyla alınmaktadır. Eğer ilacın sudaki çözünürlüğü az ise düşük çözünme hızı gösterir, bunu telafi etmek için alınan yüksek doz insan vücudu için istenmeyen yan etkileri ortaya çıkarabilir. Suda çözünürlüğü düşük olan ilaçların özelliklerini geliştirmek için, mikronizasyon, nano-emülsiyonlar ve polimerik miseller de dahil olmak üzere çok sayıda çeşitli stratejiler uygulanmıştır. Bu çalışmada, RESS prosesi ile mikron altı karbamazepin parçacıklarının oluşumu hakkında bilgi verilmiştir. İşlem görmüş ve görmemiş parçacıklar taramalı elektron mikroskobu (SEM), diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC), ve X-ışını kırınım difraktometresi (XRD) ile karakterize edilmiştir. Deneyler RESS prosesi ile parçacık boyutunun 29 kat düşürüldüğünü, ortalama parçacık büyüklüğünün 0,43-0,9  $\mu\text{m}$  aralığında olduğunu ve C-monoklinik yapıdaki karbamazepin parçacıklarının ön genleşme sıcaklığı 363K'den yüksek sıcaklıklarda üretilebileceğini göstermiştir Bolten ve Türk (2012).

Huang ve arkadaşları RESS prosesi kullanarak süperkritik karbondioksit ile progesteronun çözünürlüğünü ve mikronizasyonunu incelemişlerdir. Progesteronun ince parçacıklar halinde RESS prosesi ile oluşumunu incelemek için, çeşitli basınç ve sıcaklık denge şartları altında progesteronun çözünürlüğünü belirlemesi ve iyi bir model ile bulunan çözünürlük verilerini karşılaştırılması son derece önemlidir. Bu çalışmada süperkritik karbondioksit ile progesteronun çözünürlüğü, 120-260 bar arasında değişen bir basınçta ve 313,15-338,15K sıcaklıkta dinamik aparat kullanılarak ölçülmüştür. Farklı koşullar altında RESS prosesinin performansları parçacık özelliklerinin analizi ile değerlendirilmiş ve ekstraksiyon sıcaklığının, ekstraksiyon basıncının, parçacık boyutu üzerinde nozül çapının etkileri ve oluşan parçacıkların parçacık boyutu dağılımı tartışılmıştır. Farklı deney koşullarına bağlı olarak RESS prosesi ile mikronize edilmiş parçacıkların ortalama parçacık büyüklüğü 0,11-3,22  $\mu\text{m}$

aralığında değişirken, orijinal progesteron yaklaşık 150 µm parçacık boyutuna sahip olduğu belirlenmiştir Huang vd. (2014).

### 5.1.3. Gaz Anti-Solvent (GAS) Prosesi

Toz haline getirilmek istenen malzemenin sıkıştırılmış gaz içinde çözünürlüğünün düşük olması veya hiç çözünmemesinden dolayı RESS prosesi kullanılmaz ise, GAS prosesi bir alternatif olarak kullanılabilir. Şekil 5.4'te gösterilen bu proses ile toz haline getirilecek maddeler klasik çözücüler içinde çözülmüştür. Toz haline getirilecek malzeme ile doyurulmuş çözelti süperkritik akışkan ile iki yolla temas ettirilir: Birincisinde çözelti süperkritik akışkanın bulunduğu kaba püskürtülür. İkincisinde çözelti için süperkritik akışkan enjekte edilir. Süperkritik akışkan hacim genişlemesinden dolayı klasik çözücünün çözme gücünü azaltır ve klasik çözücü içinde çözünen maddenin çökmesine neden olur. Çözücü içinde oluşan tozların ayrıştırılması filtrasyon ile gerçekleştirilir ve kurutma veya toz oluşturma adımından sonra süperkritik akışkan çözücüyü toz malzemeden uzaklaştırır. Bu prosesin avantajı, daha düşük basınç aralığına sahip olması ve katı tozun kolayca ayrılmasıdır Marr ve Gamse (2000). GAS prosesi kullanılarak yapılan çalışmalar aşağıda verilmiştir:



Şekil 5.4. GAS prosesi akım şeması (Kaynak: Lack vd. (2000))

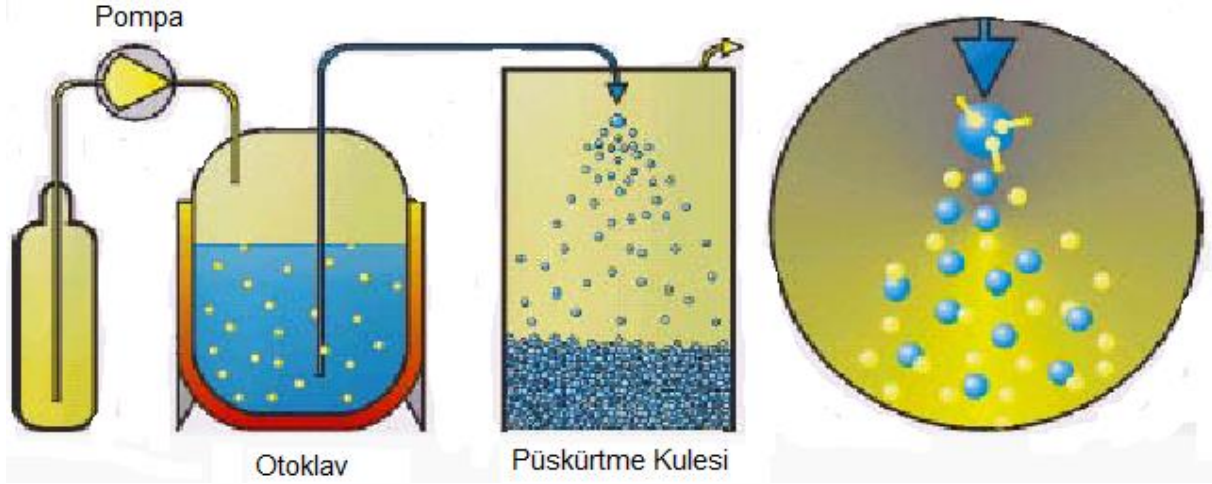
GAS prosesini kullanarak Park ve Yeo kafeinin rekristalizasyonunu incelemiştirlerdir. Kafein, antisolvent olarak karbondioksit ile kafein çözeltilerinden rekristalize edilmiştir. Kafein, sırasıyla 0,15 g/mL ve 0,083 g/mL konsantrasyonlarında iki organik çözücü içinde (kloroform ve metilen klorür) çözülmüştür. Karbondioksit bu çözeltilerin içine enjekte edilmiş ve çözeltide aşırı doygunluğu sağlayarak parçacık çökmesi meydana gelmiştir. Kafeinin katı hal özellikleri

üzerine kristalizasyon sıcaklığı, solvent türü ve karbondioksit enjeksiyon hızı gibi parametrelerin etkisi araştırılmıştır. Ayrıca kristal türü ve parçacık boyutu üzerindeki büyüme önleyicinin ( $\alpha$ -D-glikoz penta asetat) etkisi de incelenmiştir. Tekrar kristalize edilen kafein parçacıkları iğnemi yapılar göstermiştir. Yüksek sıcaklıklarda yapılan kristalizasyon işleminde küçük kristaller oluşmuş ve mikron altı kafein parçacıkları üretilmiştir Park ve Yeo (2008).

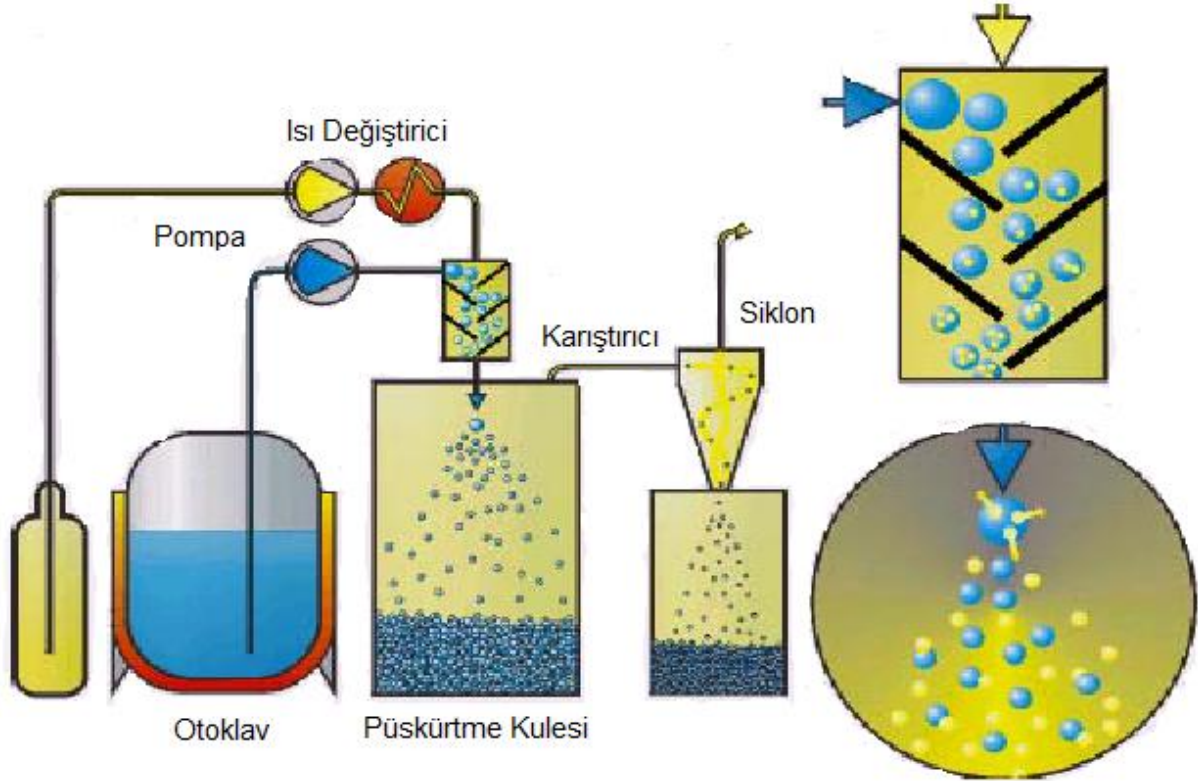
GAS prosesi ile ampisilin nanoparçacık sentezinin kinetik modellemesi Esfandiari ve Ghoreishi tarafından çalışılmıştır. Ampisilin parçacık boyutu dağılımı biyoyararlanımı sınırladığından dolayı kinetik veriler parçacık boyutu kontrolü için önem taşımaktadır. Hacim genişmesi ve faz dengesi modellemesi, deneysel ampisilin üretiminde optimal çalışma koşullarının belirlenmesi için çalışılmıştır. GAS prosesinde farklı antisolvent ekleme hızları kullanarak deneysel ampisilin çökeltileri araştırılmıştır. Proses modeli daha sonra çekirdeklenme ve büyüme hızı parametrelerinin belirlenmesi için incelenmiştir. Hal denklemi ile malzeme ve nüfus dengesi denklemleri bu modelleme için kullanılmıştır. Crank-Nicholson ve Lax-Wendroff metotlarının birleşimi populasyon denge denkleminin çözümünde kullanılmıştır. Deneysel verilerinin karşılaştırılması, modelin başarılı bir şekilde parçacık boyutu dağılımını tahmin ettiğini göstermiştir. Çekirdeklenme üzerinde antisolvent ilave oranının etkisi, çekirdeklenmenin daha yüksek antisolvent ilave oranı ile geliştirilmiş olduğunu ve buna bağlı olarak daha küçük parçacık boyutunun elde edilmiş olduğunu göstermektedir Esfandiari ve Ghoreishi (2013). Bu çalışma neticesinde GAS prosesi kullanılarak sırasıyla 1,6, 2 ve 2,4 mL/dk. antisolvent akış hızlarında, ampisilin ortalama parçacık boyutu 357,09, 337,04 ve 356,68 nm olarak elde edilmiştir.

#### **5.1.4. Gaz ile Doymuş Çözeltilerden Parçacık (PGSS) Üretme Prosesi**

PGSS prosesi gaz ile doymuş çözeltilerden ince parçacıklar oluşturmak için geliştirilmiş bir prosestir. Bu proses kesikli (Şekil 5.5) veya devamlı (Şekil 5.6) proses olarak çalıştırılabilir. Bu parçacıklar yüksek basınçlı bir kaptaki (kesikli proses) veya statik bir karıştırıcıda (devamlı proses) eritilir ve yoğun bir gaz ile karıştırılır. Daha sonra püskürtme kulesi içinde nozul ile genişletilir. Yoğun gaz, eriyik içinde kısmen çözülür ve viskoziteyi azaltır. Genleşme sonrası çözünürlük hemen azalır ve kaybolan gazın hacim artışı sıvının parçalanmasına ve küçük tanecikler oluşturmasına neden olur. Bu genleşme esnasında Joule-Thomson etkisinden dolayı genişleyen gaz, ortamı soğutur ve oluşan sıvı damlacıklarını katılaştırır. Belirli bir orana kadar püskürtme kulesinde ayrılan parçacıkların daha küçük boyutları siklon ayırıcıda gazdan ayrıştırılır Lack vd. (2000). Bu prosesin avantajları gaz miktarının düşük olması ve düşük işletme basıncıdır. Bu yöntemdeki en büyük sınırlama ergitilebilir maddelerin bu teknikle işlenebilir olmasıdır Marr ve Gamse (2000).



**Şekil 5.5.** Kesikli PGSS prosesi akım şeması (Kaynak: Lack vd. (2000))



**Şekil 5.6.** Devamlı PGSS prosesi akım şeması (Kaynak: Lack vd. (2000))

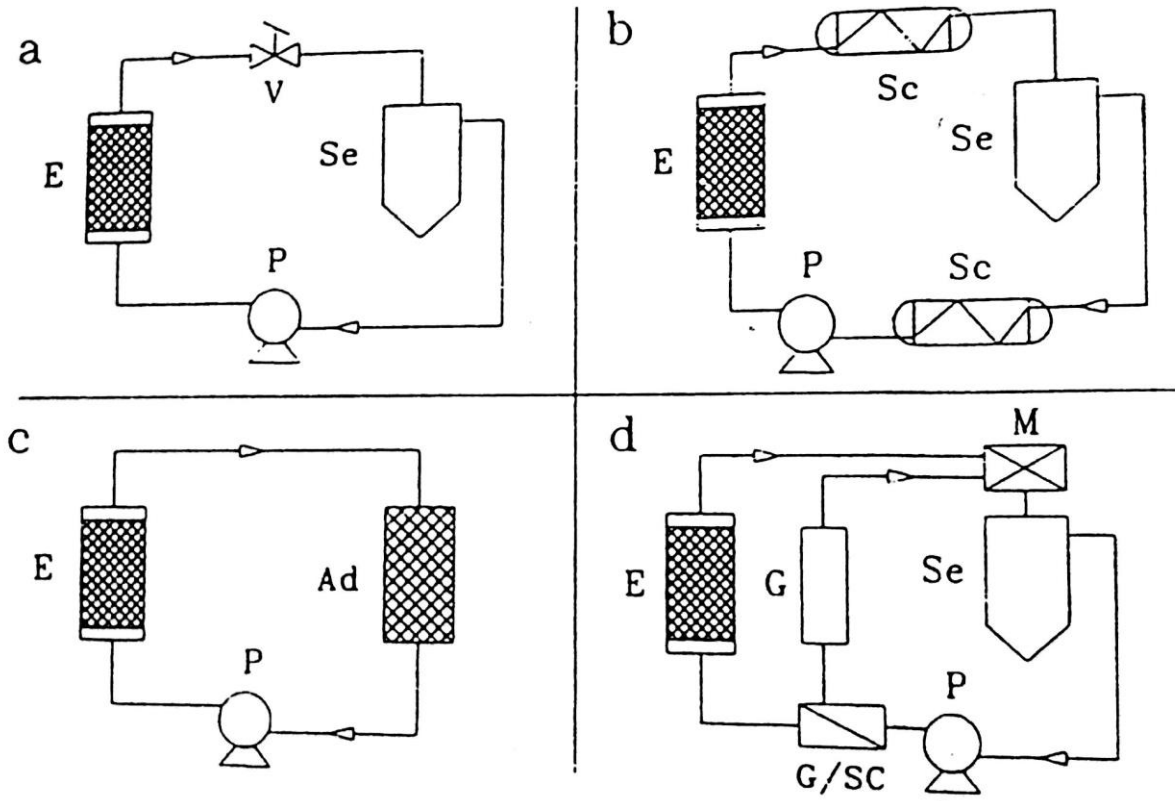
Yun ve arkadaşları PGSS prosesi kullanarak kalamar lesitin-polietilen glikol kompozitinin mikronizasyonunu ve karakterizasyonunu incelemiştir. Lesitin, 45°C sıcaklıkta ve 25 MPa basınçta süperkritik karbondioksit ekstraksiyonu (SC-CO<sub>2</sub>) ile kalamarın organ kalıntılarından izole edilmiştir. Biyolojik olarak parçalanabilir polimer ve polietilen glikol (PEG) ile kalamar lesitin partikül oluşumu, termostatlı ve karıştırırmalı bir kap içinde SC-CO<sub>2</sub> kullanılarak PGSS prosesi ile gerçekleştirilmiştir. Farklı sıcaklıklar (40-50°C) ve basınçlar (20-30 MPa) uygulanarak, deney koşulları optimize edilmiştir. PGSS prosesi için farklı çapta iki tane nozül kullanılmıştır ve reaksiyon süresi 1 saat olarak belirlenmiştir. Farklı koşullarda PGSS prosesi

ile elde edilen partiküllerin ortalama çapı yaklaşık olarak 0,74-1,62 µm olarak bulunmuştur. PEG ile lesitin parçacığının en düşük ortalama boyutu, 250 µm boyutlu nozül ve 400 dev/dk. karıştırma hızı ile en yüksek SC-CO<sub>2</sub> yoğunluk koşulları kullanılarak bulunmuştur. Lesitinin asit ve peroksit değerleri çeşitli koşullarda PGSS prosesi kullanılarak ölçülmüştür Yun vd. (2013).

Martin ve arkadaşları PGSS-kurutma prosesi kullanarak sulu çözeltilerden polietilen glikolün (PEG) mikronizasyonunu incelemişlerdir. Sulu çözeltilerden, ağırlıkça %1'in altında atık su içerikli ve ortalama 10 µm parçacık boyutlu küresel PEG parçacıkları üretilmiştir. Farklı proses ve dizayn parametrelerinin (sıcaklık, basınç, akış hızı, kullanılan statik karıştırıcının tasarımı) etkileri ayrıntılı deneysel analizlerle gerçekleştirilmiştir. Karbondioksit/çözelti oranı, sıcaklık ve basınç arttığı zaman daha küçük tanecikler elde edilmiştir. Karbondioksit/çözelti oranı ve sıcaklık arttığında ve basınç azaldığında, ürün içinde kalan nem azalmıştır Martin vd. (2010).

#### **5.1.5. Süperkritik Akışkan Ekstraksiyonu (SKAE)**

Süperkritik akışkan ekstraksiyonunda katıdan veya sıvı fazdan değerli maddeyi ayırmak için klasik çözücü yerine süperkritik şartlardaki çözücü kullanılır. Bu prosesin basit bir akış diyagramı Şekil 5.7'de verilmiştir. Bu şekilde sol taraftaki sistemlerde basınçlı süperkritik akışkan reaktöre gönderilir. Ayrılacak maddenin maksimum oranda ekstraklanması için basınç ve sıcaklık ayarlanır. Daha sonra basınçlı akışkan ayırma kabında genişletilerek çözünen madde çöktürülür ve ayırma kabının altından alınır. Ayırma kabının üstünden ayrılan gaz basınçlandırılır ve ekstraktöre geri gönderilir.



**Şekil 5.7.** Süperkritik Akışkan Ekstraksiyon Prosesi (P:Kompresör, E: Ekstraksiyon kabı, V: Genleşme vanası, Sc: Isı değiştirici, Se: Ayırma tankı, G: Antisolvent temini, G/SC: Antisolvent ayırıcı ve süperkritik akışkan (SKA), M: Karıştıracı girişi (Kaynak: Levelt Sengers (2000))

Bu proseste süperkritik akışkanın çözme gücü yardımcı çözücü kullanılarak artırılır. Bu prosesnin ikinci adımında çözünen madde ile kullanılan çözücünün ayrıştırılması aşağıdaki alternatif metotların biriyle yapılabilir: a) Sıcaklığı arttırarak, b) absorbent kullanarak ve c) antisolvent kullanılarak. Süperkritik akışkan ekstraksiyonu ile yapılan çalışmalar aşağıda verilmiştir.

Kamali ve arkadaşları, süperkritik karbondioksit ekstraksiyon tekniğini kullanarak katı petrokimyasal atıklardan ftalik anhidrit, benzoik asit ve maleik asitin ayrılmasını çalışmışlardır. Merkezi kompozit tasarım metodu, benzoik asit, maleik asit, ftalik anhidrit, aldehitler, ftaldehit, toluik asit ve bazı diğer safsızlıkların bulunduğu karışımından maleik asit, benzoik asit ve ftalik asitin yarı devamlı ekstraksiyonunda etkin ekstraksiyon değişkenlerini optimize etmek için kullanılmıştır. Kullanılan değişkenlerin aralığı aşağıdaki gibidir:

- Sıcaklık (°C) :35-95
- Basınç (bar) :100-300
- Statik zaman (dk.) : 0-20

- Dinamik zaman (dk.) :10-90
- Akış hızı (mL/dk.) : 0,2-1

Ekstraklanan örneklerin kimyasal bileşemi gaz kromatografisi-alev iyonizasyon detektör kolonu ile analiz edilmiştir Kamali vd. (2013). Sonuçlar, süperkritik akışkan ekstraksiyonunun katı atıkları ekstrakte etmek için kullanılabilir bir teknik olduğunu göstermektedir.

Farklı gözenek boyutlarına sahip olan, yeni sentezlenmiş moleküler elek tozlarından yüzey aktif maddeleri gidermek için kullanılan süperkritik akışkan ekstraksiyon tekniği, Huang ve arkadaşları tarafından çalışılmıştır. Bu çalışmada, metanol veya su ilaveli süperkritik CO<sub>2</sub> ekstraksiyonu yeni sentezlenmiş mikro ve mezo gözenekli toz malzemeler üzerinde uygulanmıştır. Sonuçlar, küçük gözenek boyutlu (mikro gözenekli) zeolit malzemelerden yüzey aktif madde geri kazanımının oldukça düşük olduğunu gösterirken, SFE tekniği kullanarak büyük gözenek boyutlu (mezo gözenekli) malzemelerden yüzey aktif madde geri kazanımının (%80'den fazla) yüksek olduğunu göstermiştir. Süperkritik akışkan ekstraksiyon teknolojisi, yüzey aktif madde geri kazanımının son derece etkili olduğu mezo gözenekli malzemelerin büyük ölçekli üretimi için potansiyel bir yöntemdir Huang vd. (2005).

Bu çalışmada da tinkal ile kolemanit minerallerinden borik asit ekstraksiyonu süperkritik etanol ve süperkritik karbondioksit kullanılarak incelenmiştir.



## 6.0. BOR ve ÇEVRE

Bor kirliliğine yönelik yapılan ilk çalışmalardan biri Okay ve arkadaşları tarafından 1985 yılında yapılmıştır Okay vd. (1985). Önceki çalışmalarda Simav nehrindeki bor konsantrasyonu 0–0,5 mg/L bulunmuştur. Bor işletme tesisinin Simav nehrine deşarj sularını vermesiyle Simav nehrindeki bor konsantrasyonun 4 mg/L'ye yükseldiği belirlenmiş ve bunun 7 mg/L'ye artabileceği öngörülmüştür. Burada, nehirdeki bor kirliliğini gidermek için  $\alpha$ -selüloz, amberlit reçine IRA 743 ve magnezyum oksit kullanarak adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Deney sonuçları, magnezyum oksit kullanarak adsorpsiyon metodunun drenaj sularından bor giderme de en etkili yöntem olduğunu göstermiştir. Mg/B 20 mol oranında kullanıldığında 3. yıkamadan sonra %85 giderme verimi olduğu görülmüştür. Ama bu sistemde 18.100 ton magnezyum oksit kullanılacak olması bu prosesi ekonomik yapmamıştır. Adsorbent olarak kullanılan selülozun bor gideriminde en az etkili olduğu görülmüştür. Serbest amin formundaki bora özel amberlit reçine IRA 743 rejenerasyon adımının pahalı olmasından dolayı ekonomik değildir. %10 bor içeren 161 L/saat debideki akım için tuz formundaki reçinenin kapasitesi 1,5 mg bor /1 mL reçine olarak bulunmuştur. Rejenerantın %90'nın yeniden kullanılması ve tuz formundaki bora özel reçine ile ayırma sisteminde 4.400 ton borik asit üretimi olasılığı kimyasalların yıllık maliyetini karşılar ve bir miktarda kar getirir.

Parks ve arkadaşları borun bitkiler, hayvanlar, mikroorganizmalar ve insanlar üzerine etkileri üzerine yapılan çalışmaları derlemiştir. Bitkilerde bor eksikliği ve bor toksisitesi küçük bir aralıkta değişmektedir. Bor eksikliğinde bitkilerde kök ve yaprak büyümesi durabilir, polen çimlenmesi azalabilir hatta bitkilerin ölümüne sebep olabilir. Bor toprak tarafından absorblanabildiği için yüksek pH'a sahip ağır-bünyeli toprakta bor eksikliği oluşabilir. Bor toksisitesi, bor bakımından zengin topraklarda, sulama ile bor bileşenlerine maruz kalmış toprakta veya bor içeriği zengin gübrelerin, atık çamurun ve inorganik bileşiklerin aşırı uygulamasında meydana gelebilir. Bora karşı hassas olan bitkiler sadece 0,3 mg/L boru tolare edebilirken, diğer bitkiler sulama sularında 4 mg/L boru tolare edebilirler. Çeşitli mikroorganizmalar için toksisite eşikleri belirlenmiştir. *Pseudomonas putida* bakterisinin 290 mg/L, *Scendesmus quadricauda* yeşil alginin 0,16 mg/L; *Entosiphon sulcatum* protozoasının 0,28 mg/L toksisite eşiği bulunmuştur. Hayvanlarda (sıçanlar) bor eksikliğinde kalsiyum, magnezyum ve fosfor absorpsiyonunun azaldığı görülmüştür. Özel bir biyokimyasal işlevi tespit edilmediği için borun insan beslenmesinde önemli bir unsur olup olmadığı belirlenememiştir. Bor, insanlarda kalsiyum kullanımında ve metabolizmada önem arz eder. İnsan derisi yoluyla uygulanan boratların %0,1-0,2'sinin emildiği belirlenmiştir. Hamile bir kadın tarafından ağız yoluyla 250 g borik asitin yutulması sonucunda bebeğin etkilenmediği rapor edilmiştir. Sindirimden 5 saat sonra kandaki bor seviyesi 7,9 mg/L, 28 saat sonra 0,28 mg/L'ye

düşmüştür. Araştırmalar yumuşak dokulardaki bor seviyesinin kandaki bor seviyesi ile benzer olduğunu göstermiştir Park vd. (2008).

Çin’de başlıca bor içeren mineraller szaibelyite, ludwigite ve tuzlarıdır. Bu minerallerin bor içerikleri genel olarak düşük olduğu için üretim prosesleri düşük tenör oranına göre düzenlenmiştir. An ve Xue tarafından Çin’de boraks ve borik asit için farklı üretim proseslerinin çevresel etkileri analiz edilmiştir An ve Xue (2013). Ayrıca bor endüstrilerinde daha temiz enerji kullanmaya teşvik etmek için çalışmalarını yürütmüşlerdir. Bu çalışmada, çevresel etkilerin değerlendirilmesi GaBi4.4 yazılımı kullanılarak yapılmıştır ve çevresel etkiler CML2001 metoduna göre sınıflandırılmıştır. Tüketim dereceleri, mineral kaynaklarının ve fosil kaynaklı enerjinin tüketimi olarak ayrı ayrı gösterilmiştir. Mineral prosesi ve tüm sistem arasında yapılan bir karşılaştırma enerji tüketiminin çevre üzerindeki etkisinin önemli olduğunu göstermiştir. Bor üretim endüstrilerinin ana ısı kaynağı olarak kömür kullanımından kaçınmaları ve temiz enerji kullanmayı denemeleri gerektiği tespit edilmiştir. Boraks üretim proseslerindeki bir kıyaslama, borca zengin cürufların en temiz malzeme olduğunu ve maden eritme ocağı gazının yavaş soğutma bağlantısında çevresel etkileri azaltmak için kullanılabilecek olduğunu göstermiştir. Borik asit üretim prosesleri arasındaki bir karşılaştırma, szaibelyite minerali için en temiz prosesin flotasyon yöntemi olduğunu göstermiştir. Ludwigite mineralinin çevresel etkilerini azaltmak için zenginleştirmeden sonra işlenebileceğini belirlemişlerdir. Szaibelyite mineraline alternatif olarak boraks ve borik asit üretmek için bor konsantresi kullanılabilir. Ancak uygun üretim prosesleri araştırılmaya devam etmektedir.

Schorderboeck ve arkadaşları, ‘*Species Sensitivity Distribution*’ (SSD) ve Standart Değerlendirme Faktör Yaklaşımı metodlarını kullanarak su ortamında mevcut borun toksisite verilerinin bir değerlendirmesini yapmışlardır Schorderboeck vd. (2011) Bu verilerin su organizmalarına bor bileşiklerinin toksik etkilerini bulmak için kapsamlı olduğunu ancak su böcekleri ve bitkileri için eksik olduğunu ortaya çıkarmıştır. Bu çalışmada SSD yanısıra Standart Değerlendirme Faktör Yaklaşımı da uygulanmıştır. SSD yaklaşımına göre 1,94 mg borik asit/L olan tahmin edilmeyen etki konsantrasyonu, standart yaklaşıma göre 1,03 mg borik asit/L ile sonuçlandırılmıştır. Bu değerlendirmeye göre, Avrupa’nın bazı bölgelerinde bu konsantrasyonların suda yaşayan organizmalar için zararlı olabileceğini göstermiştir. Bor bileşiklerine bazı ekosistemlerin yüksek duyarlılık gösterirken, düşük bor konsantrasyonuna uyum sağlamış olan organizmalar için toksik etkiye neden olabileceği anlaşılmıştır.

## 7.0. PROSES MALİYETLERİ

Uluslararası Maliyet Mühendisliği Derneği, gerçek ve tahmin edilen üretim maliyeti arasında üretim maliyetini 1'den 5'e kadar sınıflandırmıştır. Tahmin edilen sınıf 1 en doğru sonuçlara sahipken, sınıf 5 proje tanımı en düşük düzeyine karşılık gelmektedir. Cavalcanti ve arkadaşlarının çalışmalarında süperkritik akışkan ekstraksiyon proses simülasyonu ve ekonomik değerlendirme, doğruluk düzeyi (sınıf 2-3) yüksek olduğundan dolayı Super Pro Designer (sürüm 6.0) programı kullanılarak yapılmıştır. Tasarlanan endüstriyel ölçekteki ünitenin proses simülasyonu, iki ekstraksiyon kolonu, bir flaş tank, CO<sub>2</sub> pompası, ısı değiştirici, CO<sub>2</sub> rezervuarı ve CO<sub>2</sub> geri dönüşümü için CO<sub>2</sub> kompresöründen oluşmaktadır. Eğer çözücü ve besleme kütle oranı (S/F) sabit ise, endüstriyel prosesin ekstraksiyon süresi, ekstraksiyon verimi ve görünen yatak yoğunluğu laboratuvar ölçekli bir prosedür ile aynı olacağı öngörülmüştür. Bu kabuller önceki birkaç çalışma ile doğrulanmıştır Cavalcanti vd. (2012).

Prado ve arkadaşları Super Pro Designer programı ile üzüm çekirdeği için süperkritik akışkan ekstraksiyon prosesi ölçek büyütme çalışmasını 313K ve 35 MPa'da incelemişlerdir. Kabul edilen ölçek büyütme kriteri, sabit bir çözücü ve besleme oranından (S/F) oluşmaktadır. Linoleik asit, ekstraktın başlıca bileşeni olarak belirlenmiştir ve oleik asit, palmitik ve stearik bileşeni de tespit edilmiştir. Ekonomik değerlendirme, Brezilya'da üzüm çekirdeği için süperkritik akışkan ekstraksiyon tesisi kurmanın geçerli olduğunu göstermiştir. Teknik-ekonomik değerlendirme, 313K ve 35 MPa'da, 240 dk. ekstraksiyon süresinin ve 6,6 S/F oranının üzüm çekirdeğinin süperkritik akışkan ekstraksiyonu için verim ve maliyet arasındaki en iyi ilişki olduğunu göstermiştir Prado vd. (2012).

Süperkritik karbondioksit kullanılarak biksin üretiminin modellenmesi ve prosesin ekonomik değerlendirmesi, SuperPro Designer programı kullanılarak Albuquerque ve Meireles tarafından incelenmiştir. Bu çalışmada, biksin çekirdeği yağ tabakasının kuruması için süperkritik CO<sub>2</sub> ekstraksiyonu incelenmiştir. Bu çalışmanın amacı, yağdan arındırılmış zengin biksin çekirdeklerini ve tokotrienollerdeki zengin ekstraktı elde etmektir. Proses şartları:

- 313-333K sıcaklığında,
- 20-31-40 MPa basınçta,
- Çözücü kütlesi ve besleme kütesinin oranı (S/F) 1/35 olarak belirlenmiştir.

S/F oranı için en yüksek ekstraksiyon verimi 40 MPa basınçta ve 333K sıcaklık koşullarında 1 g kurutulmuş çekirdekten 22 mg ekstrak elde edilmiştir. Üretim maliyetini tahmin etmek için gerekli olan parametreleri belirlemede bu koşullar kullanılmıştır. Üretim maliyeti ticari bir simülatör kullanılarak tahmin edilmiştir. Süperkritik akışkan ekstraksiyon tesis modeli sürekli

çalışmayı simüle etmek için iki adet ekstraktör kabına sahiptir. Bunun için, pilot tesis büyüklüğünde bir ünite ve iki endüstriyel büyüklükte ünite değerlendirilmiştir. Üretim maliyeti, ekstraksiyon kaplarının hacimlerini 0,1 m<sup>3</sup>'ten 0,5 m<sup>3</sup>'e arttırarak kilogram başına 124,58 \$'dan 109,27 \$'a düşürmüştür Albuquerque ve Meireles (2012).

## 8.0. DENEYSEL ÇALIŞMA

### 8.1. Kullanılan Kimyasallar ve Hammaddeler

Deneylerde kullanılan kolemanit minerali Bigadiç-Balıkesir ve Emet-Kütahya, tinkal minerali Kırka-Eskişehir Eti Maden İşletmeleri'nden temin edilmiştir. Boraks (%99,9) Eti Maden İşletmeleri'nden ve çinko nitrat ( $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ), (ağırlıkça %98) Sigma-Aldrich'ten temin edilmiştir. Süperkritik ekstraksiyon deneylerinde etanol,  $C_2H_5OH$ , (hacimce %99,8 saflıkta, Sigma-Aldrich) kullanılmıştır. Borik asitin,  $H_3BO_3$ , analitik tayini için sodyum hidroksit, NaOH, (ağırlıkça %99, Merck), gliserol,  $C_3H_8O_3$ , (%99, Dalan Kimya) ve indikatör olarak fenolftalein,  $C_{20}H_{14}O_4$ , kullanılmıştır. Kolemanitin % $B_2O_3$  tayininde sülfürik asit,  $H_2SO_4$ , (hacimce %96, Merck) sülfürik asitten kaynaklanan fazla asitliği nötralize etmek için sodyum karbonat,  $Na_2CO_3$ , (ağırlıkça %99, Tekkim) ve indikatör olarak metil kırmızısı,  $C_{15}H_{15}N_3O_2$ , kullanılmıştır. Tinkal ve boraks minerallerinin % $B_2O_3$  tayininde hidroklorik asit, HCl, (hacimce %37, Merck) ve indikatör olarak metil kırmızısı,  $C_{15}H_{15}N_3O_2$ , kullanılmıştır. Genleşme kabından elde edilen borik asit-etanol sıvı fazının içindeki suyun tespiti için kobalt(II)klorürheksahidrat,  $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ , (ağırlıkça %98,00, Sigma-Aldrich), FTIR analizinde pellet hazırlamak için potasyum bromür, KBr, (ağırlıkça %99,99 Merck), sodyum hidroksit çözeltisi ayarlanmasında potasyum hidrojen fitalat,  $C_8H_4KO_4$ , (ağırlıkça %99,5, Merck) kullanılmıştır. Süperkritik karbondioksit deneylerinde karbondioksit,  $CO_2$ , (hacimce %99,9, HABAŞ) gazı kullanılmıştır.  $CO_2$  gazının özellikleri Tablo 8.1'de verilmiştir.

**Tablo 8.1.**  $CO_2$ 'nin kimyasal özellikleri

Molekül ağırlığı (g/mol)	44,01
Yoğunluğu (sıvı, -56,6°C'de $kg/m^3$ )	1,1778
Yoğunluğu (gaz, 0°C, 1 atm'de $kg/m^3$ )	1,97
Kritik sıcaklığı (°C)	31,1
Süblimleşme sıcaklığı (°C)	-78,5
Özgül ağırlığı (hava:1)	1,528

### 8.2. Kullanılan Cihazlar

Süperkritik etanol ekstraksiyon deneyleri yüksek basınç ve sıcaklık reaktöründe (PARR 5513) gerçekleştirilmiştir. Reaktördeki sıcaklık, sıcaklık kontrol cihazı (PARR 4848) kullanılarak ayarlanmıştır. Reaktör sistemindeki soğutma gerektiren noktaların soğutulması ve reaktörden çıkan akımın soğutmasında sirkülasyonlu soğutma banyosu (Polyscience 9606) kullanılmıştır. Sistemde ve borularda kalan oksijeni gidermek için azot tüpü ve regülatörleri kullanılmıştır. Süperkritik etanol ekstraksiyonu sonunda elde edilen sıvı fazdaki borik asit-etanol karışımının ayrıştırılabilmesi için döner buharlaştırıcı (IKA RV 10) ve ayırma işlemini hızlandırmak için

vakum pompası (Rocker 300) kullanılmıştır. Hammaddelerin ve deneyler neticesinde elde edilen ürünlerin X-ışını toz difraksiyon ölçümleri  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda=1,54 \text{ \AA}$ , 40 mA, 45kV) radyasyonunda X-ışını toz difraktometresi (Philips X'Pert Pro) ile elde edilmiştir. Hammaddelerin ve elde edilen ürünlerin fonksiyonel grupları FTIR spektrometresi (Perkin Elmer Spectrum II) ile 4000-400  $\text{cm}^{-1}$  aralığında belirlenmiştir. Örneklerdeki kızdırma kaybı ile termal özellikleri termal gravimetrik analiz cihazı (Perkin Elmer Diamond TG/DTA) ile tespit edilmiştir. Genleşme kabından elde edilen borik asit-etanol sıvı fazı içindeki suyun belirlenmesinde UV (Shimadzu UV-1700 Pharma Spec) ve tartım işlerinde analitik terazi (Precisa XB 220A) kullanılmıştır. Ayrıca laboratuardaki mevcut olan cam malzemeler, ekipmanlar vs. kullanılmıştır.

Süperkritik karbondioksit ile ekstraksiyon deneylerinde 0,2  $\text{dm}^3$  hacmindeki paslanmaz çelik malzemedan (SS316) yapılmış basınçlı reaktör kullanılmıştır. Deneyler su banyosuna sahip manyetik karıştırıcı ısıtıcıda (WiseStir MSH-20D) gerçekleştirilmiştir. Katı-sıvı faz ayrımı vakum pompası (Rocker 300) kullanılarak filtrasyon düzeneğinde gerçekleştirilmiştir. Sıvı fazın kristalizasyonu manyetik ısıtıcı ve karıştırıcıda (Velp ® Scientifica AM4) gerçekleştirilmiştir. Katı faz ise etüvde (Nüve FN 500) sabit tartıma gelene kadar 105°C'de kurutulmuştur. Süperkritik karbondioksit ekstraksiyon sonrası elde edilen toz ürünlerin bileşimi ile morfolojisinin belirlenmesinde taramalı elektron mikroskopu (Philips XL30 SFEG) kullanılmıştır. Deneylerde kullanılan ultra saf su, MilliPore Milli-Q cihazı kullanılarak elde edilmiştir.

### **8.3. Süperkritik Etanol ile Borik Asit Ekstraksiyonu**

#### **8.3.1. Süperkritik ve Kritik Altı Şartlarda Etanol İçinde Borik Asitin Çözünürlüğü**

Süperkritik sıcaklıkta ve kritik altı sıcaklıklarda, farklı katı/sıvı oranları ve ekstraksiyon süreleri değişim parametreleri borik asitin etanol içindeki çözünürlüğünü araştırmada kullanılmıştır (Tablo 8.2). Basınçlı reaktöre yerleştirilen borik asitin, etanol tarafından genleşme kabına transferi gerçekleştirilmiştir. Genleşme kabından elde edilen karışımdan 10 mL örnek alınarak petri kabında çeker ocakta oda sıcaklığında içerisinde bulunan etanol buharlaştırılmıştır. Elde edilen toz ürünler FTIR, XRD, TGA ile karakterize edilmiştir. Bazı deneylerde borik asit, basınçlı reaktörün tabanında camsı yapı oluşturarak kalmıştır. Dolayısı ile kalan ürün reaktöre su eklenerek çözülmüş ve analitik olarak  $\% \text{B}_2\text{O}_3$  miktarını belirlemek için titre edilmiştir.

Borik asit etanol karışımında etanolün normal şartlar altında buharlaştırılarak ayrılması sürecinde borik asitin de uçup uçmadığı araştırılmıştır. Bunun için yaklaşık 1 gram borik asit

petri kabına alınarak üzerine 10 mL etanol ilave edilmiş oda sıcaklığında çeker ocakta etanol buharlaşmaya bırakılmıştır. Kütle sabitleninceye kadar (18 saat) ölçüm yapılmıştır.

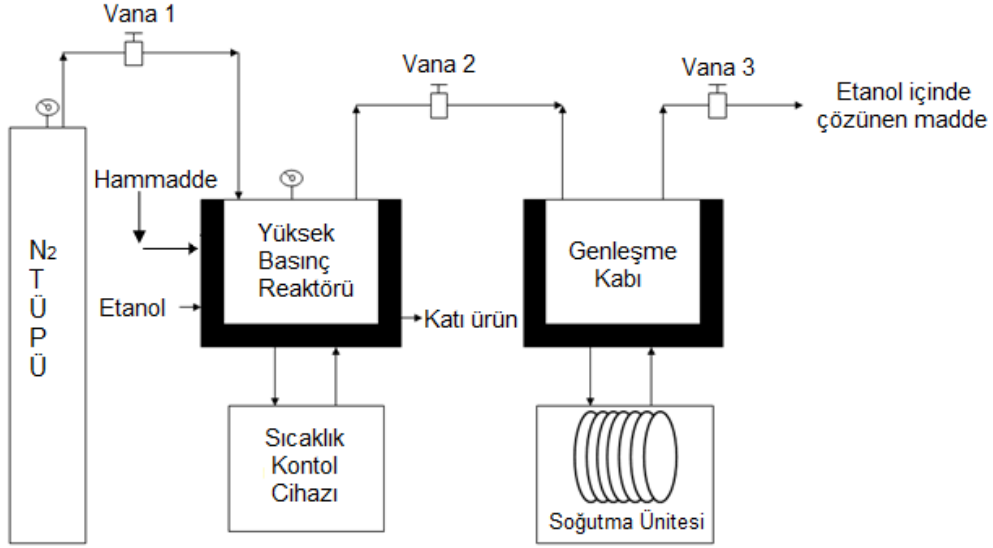
**Tablo 8.2.** Borik asit-etanol etkileşimi deneyleri

Deney No	Sıcaklık, °C	Basınç, atm	Başlangıç miktarı, g	Katı/Sıvı oranı, g/mL	Ekstraksiyon Süresi, dk.
1	250	69	3,76	0,075	0
2	250	71	2,51	0,050	5
3	250	62	3,75	0,075	10
4	250	70	5,00	0,100	5
5	200	28	5,00	0,100	10
6	200	28	3,75	0,075	5
7	200	29	2,50	0,050	0
8	200	28	5,00	0,100	0
9	200	29	2,50	0,050	10
10	150	10	5,00	0,100	5
11	150	9	3,75	0,075	0

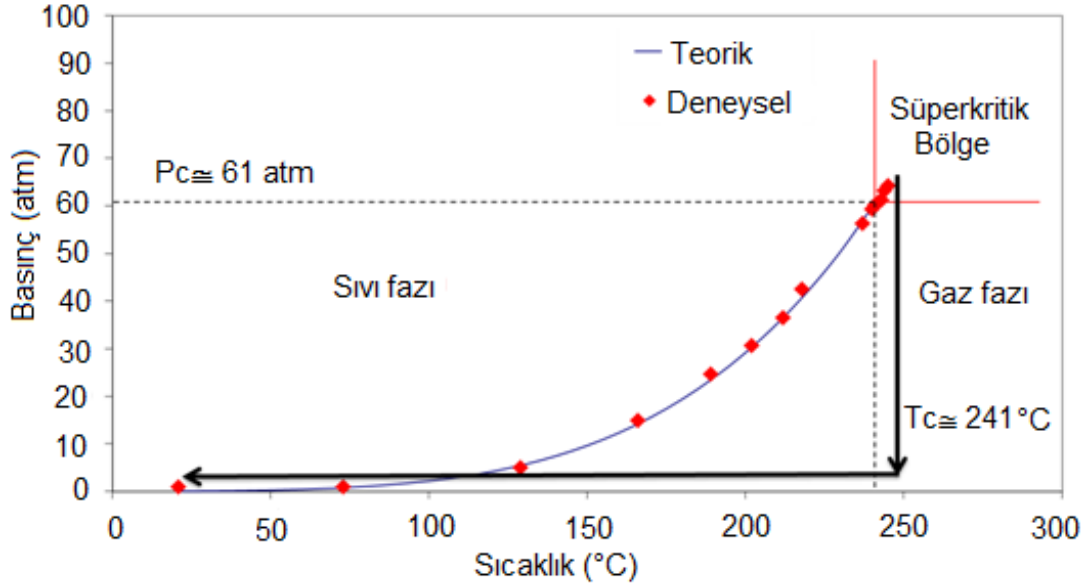
### 8.3.2. Süperkritik Etanol ile Borakstan Borik Asit Ekstraksiyonu

Süperkritik akışkan ekstraksiyonunda kullanılan düzenek Şekil 8.1’de verilmiştir. Deneyler 0,1 dm<sup>3</sup> hacimli yüksek sıcaklık ve yüksek basınç reaktöründe yapılmıştır. Süperkritik ekstraksiyon deneylerinde etanol (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH) kullanılmıştır. İlk olarak, reaktörün hacmi göz önünde bulundurularak belirlenen katı/sıvı oranlarına göre reaktöre hammadde ve etanol yerleştirilmiştir (Reaktörün net hacmi 0,094 dm<sup>3</sup>tür ve reaktör maksimum 2/3 'üne kadar doldurulabilir). Deneylerde hammadde olarak boraks kullanılmıştır. Reaktör ile genişleme kabı çelik boru ile birbirine bağlanmış ve genişleme kabı soğutma ünitesine yerleştirilmiştir. İlk aşamada, Şekil 8.1’deki 1, 2 ve 3 nolu vanalar açık konumdayken reaktördeki ve borulardaki oksijeni uzaklaştırmak için sistemden azot gazı geçirilmiştir. Bu işlemden sonra bu üç vana kapatılarak reaktör istenilen sıcaklık değerine ısıtılmıştır. Sıcaklık kontrol cihazından sistem, ulaşılmak istenen sıcaklık değerine (150-250°C) ayarlanmış ve 800 dev/dk. karıştırma işlemi gerçekleştirilmiştir. İstenen sıcaklık değerine ulaşıldığında ekstraksiyon süresi (0-10 dk.) kadar beklenilmiştir. Reaktör ve genişleme kabı arasındaki 2 vanası açılarak basınç 4'er bar basamaklarla düşürülmüştür. Böylece reaktör içinde gaz fazında bulunan akışkan genişleme kabına aktarılmıştır. Genişleme kabı içinde yoğunlaşan akışkan, sıvı olarak elde edilmiştir. Basınç göstergesi sıfırı gösterdiğinde, boru içinde herhangi bir bileşenin kalma ihtimaline karşın sistemden 1, 2 ve 3 vanaları açılarak tekrar azot gazı geçirilmiştir. Reaktör, oda sıcaklığına soğutularak açılmış ve içinde kalan toz ürün toplanmıştır. Şekil 8.2’de tipik bir süperkritik etanol ekstraksiyonu deneyinin basınç sıcaklık eğrisi verilmiştir. Reaktör sıvı-gaz denge eğrisi boyunca süperkritik şartlara getirildikten sonra, gaz ürünler 2 vanası ile genişleme

kabına aktarılmış ve basınç izotermal olarak düşürülmüştür. Şekil 8.2'deki oklar basınç ve sıcaklığın değişme yönünü göstermektedir. Genleşme kabından elde edilen karışımdan 10 mL alınarak normal koşullar altında petri kabında etanolü buharlaştırılmıştır. Petri kabında ve reaktör içinde kalan tozların FTIR, XRD, TGA analizleri yaptırılmıştır.



Şekil 8.1. Süperkritik etanol ekstraksiyon sistemi



Şekil 8.2. Reaktörde deneysel ve teorik basınç-sıcaklık değişim grafiği



### 8.3.3. Etanol ile Boraks ve Kolemanitten Borik Asit Ekstraksiyonu

Boraks ve kolemanit mineralinden kritik altı ve süperkritik şartlarda etanol ile borik asitin ayrıştırılması yukarıda ayrıntıları verilen düzenekte 1/10 katı/sıvı oranında çalışılmıştır. Deneysel parametreler Tablo 8.3'te verilmiştir.

**Tablo 8.3.** Etanol ekstraksiyonu deney şartları

Deney No	Numune	Sıcaklık, °C	Basınç, atm	Başlangıç miktarı, g	Katı/Sıvı oranı, g/mL	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH çıkışı, mL
1	Boraks*	200	30	5,00	0,1	48,75
2	Boraks*	210	35	4,15	0,1	37,50
3	Boraks*	250	76	5,00	0,1	46,50
4	Kolemanit*	250	70	4,15	0,1	36,00
5	Kolemanit*	250	76	5,01	0,1	47,00

\*:Numune parçacık boyutu: -20 µm

### 8.3.4. Süperkritik Etanol ile Çinko Nitrat Varlığında Borakstan Borik Asit Ekstraksiyonu

İlk yapılan süperkritik ekstraksiyon (SKE) sonuçlarına göre borakstan borik asit ekstraksiyon verimi çok düşük olduğundan boraks ile birlikte ortama çinko nitrat, (Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O) ilave edilerek borik asit ekstraksiyonu araştırılmıştır. Çinko nitratın asidik bir yapıya sahip olmasından dolayı borakstan borik asitin etanol ile ekstraksiyonunda bir çeşit katalizör görevi görebileceği öngörülmüştür. Deneylere ait veriler Tablo 8.4'te verilmiştir.

**Tablo 8.4.** Çinko nitrat varlığında SKE ile borakstan borik asit ekstraksiyonu deneysel şartları

Deney No	Sıcaklık, °C	Basınç, atm	Başlangıç miktarı, g	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O, g	Katı/Sıvı oranı, g/mL
1	250	76	5,00	1,01	0,1
2	250	75	5,00	2,01	0,1

### 8.3.5. Süperkritik Etanol ile Tinkalden Borik Asitin Ekstraksiyonu

Kolemanitten süperkritik etanol ile ekstraksiyon işleminde yapılan ön denemelerde verim çok düşük olduğundan, bu mineral ile kapsamlı parametrik çalışmalar yapılmamıştır. Safsızlıkların ekstraksiyon verimine etkilerini araştırabilmek için boraks ekstraksiyon deneylerinde elde edilen en uygun şartlar kullanılarak tinkal minerali için de ekstraksiyon deneyleri yapılmıştır. Bu deneylere ait veriler Tablo 8.5'te gösterilmiştir.

**Tablo 8.5.** Tinkalden borik asit ekstraksiyonu deneylerinin şartları

Deney No	Sıcaklık, °C	Basınç, atm	Ekstraksiyon Süresi, dk.	Katı/Sıvı oranı, g/mL	Parçacık boyutu, µm	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH çıkış, mL
1	250	74	5	0,050	41,5	48,0
2	250	74	10	0,075	41,5	48,5
3	250	72	5	0,075	20	47,5
4	200	30	5	0,050	63	48,0
5	200	30	10	0,050	41,5	48,0
6	200	29	5	0,050	20	48,5
7	200	30	0	0,050	41,5	48,0

### 8.3.6. Box-Behnken Deneysel Dizaynı

Projede Box-Behnken istatistiksel deney tasarım yöntemi en yüksek borik asit eldesinde sıcaklık, katı/sıvı oranı, parçacık boyutu ve ekstraksiyon süresi gibi bağımsız değişkenlerin etkilerini belirlemek için kullanılmıştır. Sıcaklık ( $X_1$ ), katı/sıvı oranı ( $X_2$ ), parçacık boyutu ( $X_3$ ) ve ekstraksiyon süresi ( $X_4$ ) gibi dört önemli çalışma parametresi bağımsız değişken olarak değerlendirilmiştir. Sırasıyla -1, 0 ve +1 olarak tasarlanan her bir değişkenin alt sınırı, merkez ve üst sınır seviyeleri Tablo 8.6'da verilmiştir.

**Tablo 8.6.** Box Behnken deneysel tasarımı için kodlanmış bağımsız değişkenler

Deney Sıra No	X <sub>1</sub> , Sıcaklık (°C)	X <sub>2</sub> , Katı/Sıvı oranı (g/mL)	X <sub>3</sub> , Parçacık boyutu (µm)	X <sub>4</sub> , Bekleme süresi (dk.)
1	0	1	0	1
2	1	0	0	-1
3	1	-1	0	0
4	1	0	0	1
5	1	-1	-1	0
6	1	0	1	0
7	1	1	0	0
8	0	1	0	-1
9	0	0	0	0
10	0	-1	1	0
11	0	1	1	0
12	0	-1	0	1
13	0	0	1	1
14	0	-1	-1	0
15	0	0	1	-1
16	0	0	-1	-1
17	0	1	-1	0
18	0	-1	0	-1
19	0	0	-1	1
20	-1	1	0	0
21	-1	0	0	1
22	-1	0	1	0
23	-1	0	-1	0
24	-1	-1	0	0
25	0	0	0	0
26	-1	0	0	-1
27	0	0	0	0
28	0	0	0	0
29	0	0	0	0

Box-Behnken tasarımı, hiçbir kısmi faktöriyel noktaları olmayan döndürülebilir kuadratik bir tasarım ve bağımsızdır. Değişken kombinasyonları, değişken alanın kenarlarının orta noktalarında ve merkezinde yer almaktadır. Projede kullanılan Box-Behnken deneysel tasarımı ile 4 faktörlü bir deneysel tasarım için 29 adet deney planlanmıştır (Tablo 8.7).

Box-Behnken istatistiksel deney tasarımı Stat-Ease Desing Expert 7.0.3 bilgisayar programı kullanılarak uygulanmıştır. Sıcaklık, katı/sıvı oranı, parçacık boyutu ve ekstraksiyon süresi değerleri için tepki fonksiyonları aşağıda gösterilen standart dördüncü dereceden bir polinom denklemi (Denklem 8.1) ile hesaplanmıştır.

$$Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_4X_4 + b_{12}X_1X_2 + b_{13}X_1X_3 + b_{14}X_1X_4 + b_{23}X_2X_3 + b_{24}X_2X_4 + b_{34}X_3X_4 + b_{11}X_1^2 + b_{22}X_2^2 + b_{33}X_3^3 + b_{44}X_4^4 \quad (\text{Denkle}m \ 8.1)$$

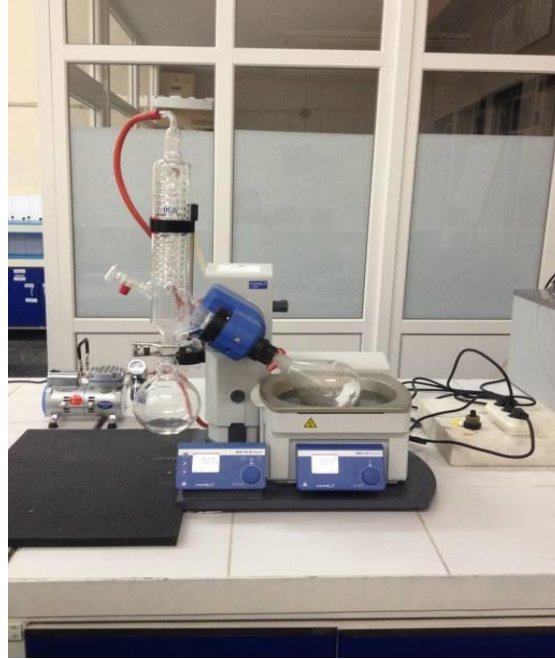
Burada Y hesaplanan yüzde borik asit eldesi;  $X_1, X_2, X_3, X_4$  bağımsız değişkenler,  $b_0$  sabit;  $b_1, b_2, b_3, b_4$  her bir faktörün katsayısı;  $b_{12}, b_{13}, b_{23}, b_{11}, b_{22}, b_{33}, b_{44}$  kodlanmış değişkenler yani faktörlerdir.

**Tablo 8.7.** Box Behnken deneysel tasarımı için gerçek bağımsız değişkenler

Deney Sıra No	$X_1$ , Sıcaklık (°C)	$X_2$ , Katı/Sıvı oranı	$X_3$ , Parçacık boyutu ( $\mu\text{m}$ )	$X_4$ , Bekleme süresi (dk.)
1	200	0,1	41,5	10
2	250	0,075	41,5	0
3	250	0,05	41,5	5
4	250	0,075	41,5	10
5	250	0,05	20	5
6	250	0,075	63	5
7	250	0,1	41,5	5
8	200	0,1	41,5	0
9	200	0,075	41,5	5
10	200	0,05	63	5
11	200	0,1	63	5
12	200	0,05	41,5	10
13	200	0,075	63	10
14	200	0,05	20	5
15	200	0,075	63	0
16	200	0,075	20	0
17	200	0,1	20	5
18	200	0,05	41,5	0
19	200	0,075	20	10
20	150	0,1	41,5	5
21	150	0,075	41,5	10
22	150	0,075	63	5
23	150	0,075	20	5
24	150	0,05	41,5	5
25	200	0,075	41,5	5
26	150	0,075	41,5	0
27	200	0,075	41,5	5
28	200	0,075	41,5	5
29	200	0,075	41,5	5

### 8.3.7. Ekstraklanan Ürünün (Borik asit) Etanolden Ayrıştırılması Testleri

Etanol içinde çözülmüş olarak ayrılan borik asitin son ürün olarak ayrıştırılması gerekmektedir. Etanolün proste tekrar kullanımı bu prosesin avantajlarından biri olarak öngörüldüğünden etanol buharlaştırma tekniği kullanılarak geri kazanılmıştır. Etanol-borik asit karışımını ayırmak için kullanılan düzenek Şekil 8.3'te verilmiştir. Etanolün geri kazanılması işleminde döner buharlaştırıcı, buharlaşan etanolü yoğuşturmak için soğutma ünitesi ve ayrıştırma işlemini çabuklaştırmak için vakum pompası kullanılmıştır. En basit haliyle döner buharlaştırıcı, dibi yuvarlak şilifli cam balon, soxhlet ekstraktörü, yoğuşturucu ve bir ısıtıcıdan oluşmaktadır.



Şekil 8.3. Borik asit-etanol ayrıştırma sistemi

Bu deneylerde vakum ve sıcaklık parametrelerinin etanol geri kazanımına etkisi araştırılmıştır. Öncelikle döner buharlaştırıcıda normal oda koşullarında etanol içinde çözünen borik asit miktarı dikkate alınarak belirli oranda borik asit-etanol karışımı hazırlanmış ve deneyler yapılmıştır. Ayrıca ester hidrolizini hızlandırmak için etanol-borik asit karışımına deiyonize su eklenerek de bir deney gerçekleştirilmiştir. Tablo 8.8'de bu deneylere ait veriler bulunmaktadır. Ayırma işlemine başlamadan önce ısıtıcının ve soğutma ünitesinin istenilen sıcaklık değerine ulaşması için beklenilmiştir. 50 mL etanol içinde 4,72 g borik asitin çözünmeye sağlanmış ve dibi yuvarlak şilifli cam balona bu karışım yerleştirilerek 100 dev/dk. karıştırma hızında deneyler yürütülmüştür. Belirli aralıklarla 400-600 mmHg da yaklaşık 1-2 dakika vakum uygulanmıştır. Çözücü buharları yoğuşturma aparatına ulaştığında damlalar halinde kartuşun üzerine damlamaya başlamıştır. Dibi yuvarlak cam balon içerisinde etanol kalmayınca kadar bu işleme devam edilmiştir. Sonrasında ekstrakte edilen ürünler alınarak tartım işlemleri

yapılmıştır Etanol içinde borik asit olup olmadığının anlaşılabilmesi için sıvı fazdan alınan numune üzerine bir miktar deiyonize su ilave edilmiş ve gliserol eklenerek 0,5 N ayarlı NaOH ile fenolftalein indikatörü eşliğinde analitik titrasyon yapılmıştır.

**Tablo 8.8.** Borik asit etanol ayırma deney şartları

Deney No	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> miktarı, g	Katı/Sıvı oranı, g/mL	Sıcaklık, °C	Süre, dk.
1	4,72	0,095	78	108
2	4,72	0,095	70	20
3	4,72	0,095	60	36
4	4,72	0,095	50	65
5	4,72	0,095	40	125
6 <sup>a</sup>	0,55	0,011	50	65
7 <sup>b</sup>	4,72	0,095	78	15

<sup>a</sup>:Borakstan elde edilen etanol-borik asit karışımı; <sup>b</sup>: Etanol-borik asit karışımına 7 mL deiyonize su ilave edilmiştir.

### 8.3.8. Etanol İçindeki Suyun Belirlenmesi

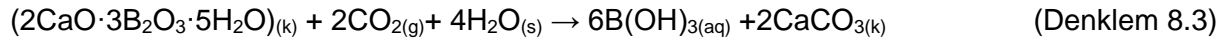
Süperkritik etanol ekstraksiyon sonrası etanol fazındaki mevcut su oranı (g H<sub>2</sub>O/ mL C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH) CoCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O varlığında UV analizi ile belirlenmiştir. Bu analizde, etanol içindeki artan su miktarına bağlı olarak CoCl<sub>2</sub>, etanol fazının rengini mavi renkten pembeye doğru aşağıdaki reaksiyona göre değiştirmektedir (Denklem 8.2). Etanol fazının rengindeki bu değişim de UV spektrofotometresinde ölçülerek farklı konsantrasyonlardaki absorbans değerleri belirlenir (**Ek-1**) ve bu verilerden elde edilen kalibrasyon eğrisine göre etanol fazındaki su miktarı belirlenmektedir (Bai ve Yang, 2007; Egbuchunam ve Balköse, 2012).



100 mL etanole 0,1005 gr. CoCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O ilave edilerek mavi renkli etanol çözeltisi hazırlanmıştır. Hazırlanan çözeltilerden 10'ar mL alınarak 6 adet falkon tüpüne koyulmuştur. Birinci falkon tüpü ham numune olarak adlandırılmıştır. Diğer falkon tüplerindeki çözeltilere ise sırasıyla 25, 50, 75, 100, 125 µL deiyonize su ilave edilmiştir. Çözeltilere eklenen deiyonize su miktarları ile mavi renkteki çözeltilerin renklerinin giderek açıldığı gözlenmiştir. 6 adet mavi renkteki etanol çözeltilerinin absorbans değerleri 656 nm dalga boyunda spektrofotometrede ölçülmüştür. Su konsantrasyonuna karşı absorbans değerlerinin bulunduğu kalibrasyon eğrisi **Ek-2'de** verilmiştir. Kalibrasyon doğrusunun denklemi yardımı ile su oranı bilinmeyen etanol çözeltisinin içine CoCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O eklenerek UV spektrofotometresinde analiz edilmiştir. Absorbans değerinden borik asit-etanol sıvı fazındaki su konsantrasyonu hesaplanmıştır.

## 8.4 Süperkritik CO<sub>2</sub> ile Kolemanitten Borik Asit Ekstraksiyonu

Karbondioksit sulu ortamda Denklem 3.12'de verilen reaksiyona göre çözünmekte ve ortamı asidik yapmaktadır. Denge reaksiyonunda ortamdaki karbondioksitin kısmi basıncı arttırıldığında reaksiyon ürünler yönüne doğru kayacak ve ortamın asitliği artacaktır. Ortamda oluşan H<sup>+</sup> protonu kolemanit yapısına saldırmakta ve yapıyı parçalamaktadır. Parçalanan kolemanit yapısındaki diboron trioksit (B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ortamdaki su ile borik asite dönüşmekte (Denklem 3.13) ve kalsiyum katyonları da karbonat anyonu ile kalsiyum karbonata dönüşmektedir (Denklem 3.14). Su varlığında kolemanit minerali ile CO<sub>2</sub> arasındaki toplam reaksiyon Denklem 8.3'te verilmiştir.



Kolemanit ile karbondioksit arasındaki reaksiyon için koşullar:

- Reaksiyon sıcaklığı (°C) : 35-60
- CO<sub>2</sub> Basıncı (atm) : 11-91
- Katı-sıvı oranı : 0,1-0,2
- Karıştırma hızı (dev/dk.) : 400
- Reaksiyon süresi (dk.) : 15-360
- Kolemanit parçacık boyutu (µm) : -40+20; -106+63; +106

olarak belirlenmiştir. Kolemanit-CO<sub>2</sub> reaksiyonlarındaki deneysel şartlar Tablo 8.9'da verilmiştir. Burada ölçülen basınç değerleri reaksiyon süresi sonunda ölçülen değerlerdir. Yüksek basınçlarda reaksiyon ile basıncın azalması çok az iken, CO<sub>2</sub> basıncının düşük olduğu deneylerde (Deney 21) reaksiyon ile basıncın azalması önemli ölçüde değişmektedir. Bu deneyde reaksiyon başlangıcında basınç 23 bardan reaksiyon sonucunda 11 bar değerine düşmüştür.

**Tablo 8.9.** Kolemanit- karbondioksit reaksiyonu deney şartları

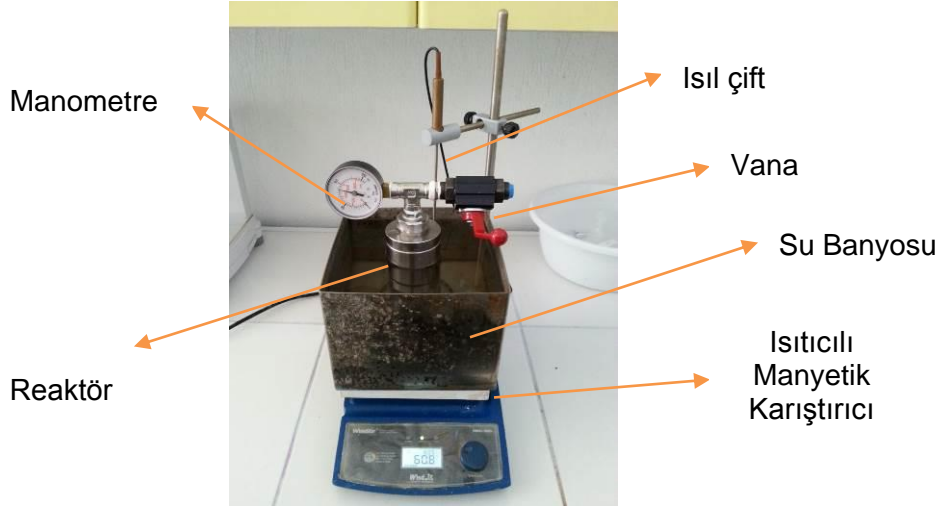
Deney No	Sıcaklık, °C	Basınç <sup>a</sup> , atm	Reaksiyon süresi, dk.	Parçacık boyutu, µm	Başlangıç miktarı, g	Kuru buz miktarı, g	Katı/Sıvı oranı, g/mL
1	35±0,5	73±1,2	120	-40+20	10	32	0,1
2	35±0,5	71±1,1	180	-40+20	10	32	0,1
3*	47±0,5	75±1,2	60	-40+20	10	32	0,1
4*	47±0,5	77±1,2	120	-40+20	10	32	0,1
5	47±0,5	80±1,3	180	-40+20	10	32	0,1
6	60±0,5	89±1,4	120	-40+20	10	32	0,1
7	60±0,5	86±1,4	120	-106+63	10	32	0,1
8	60±0,5	85±1,4	120	+106	10	32	0,1
9	60±0,5	88±1,4	180	+106	20	32	0,2
10	60±0,5	91±1,5	240	+106	20	32	0,2
11	60±0,5	91±1,5	300	+106	20	32	0,2
12	60±0,5	89±1,4	360	+106	20	32	0,2
13	60±0,5	92±1,5	60	+106	10	32	0,1
14	60±0,5	89±1,4	90	-40+20	10	32	0,1
15	60±0,5	92±1,5	60	-40+20	10	32	0,1
16	60±0,5	92±1,5	30	-40+20	10	32	0,1
17	60±0,5	85±1,4	15	-40+20	10	32	0,1
18	60±0,5	88±1,4	180	+106	10	32	0,1
19	60±0,5	68±1,1	180	+106	10	20	0,1
20	60±0,5	49±0,8	180	+106	10	14	0,1
21	60±0,5	11±0,2	180	+106	10	4	0,1

\*: Deney sonunda elde edilen katı ürün yıkanmamıştır. <sup>a</sup>:belirtilen sıcaklıktaki denge basıncı

Süperkritik karbondioksit ile kolemanitten borik asit üretimi deneylerinde Şekil 8.4'te gösterilen düzenek kullanılmıştır. Deneylerde kullanılan reaktör paslanmaz çelik malzemeden (SS316) imal olup 0,2 dm<sup>3</sup> hacmine sahiptir. İlk olarak belirlenen katı/sıvı oranlarına göre reaktöre kolemanit, manyetik balık, deiyonize su, kuru buz (katı fazdaki CO<sub>2</sub>) yerleştirilmiştir. Deneylerde kullanılan ultra saf suyun iletkenliği 18.2 MΩ•cm'dir. Katı fazdaki CO<sub>2</sub> (-78,5°C) ortam sıcaklığından çabuk etkilendiği için hemen gaz fazına geçmektedir. Bundan dolayı reaktörün kapağı hızlıca kapatılarak manyetik karıştırıcılı ısıtıcının üzerindeki su banyosu içine yerleştirilmiştir. Reaktör, su banyosundaki sıcaklık ile dengeye ulaştığında içindeki katı CO<sub>2</sub> süblimleşmiş ve reaktör içindeki basınç yükselmiştir. Reaktör içindeki basınç, manometreden (Aterma, Ø63 mm) ölçülmüş ve takip edilmiştir. Reaktör içine aynı miktarda CO<sub>2</sub> eklenmesine rağmen reaktör içindeki başlangıç basınçları farklı ölçülmüştür. Bu durumun nedeni katı CO<sub>2</sub> hızlı bir şekilde süblimleştiğinden dolayı reaktörün kapağının kapatılma süresindeki farklılıklardır. Reaktörün ısıtılmasında kullanılan ısıtıcılı manyetik karıştırıcı, ısı çift (SS 200) yardımı ile suyun sıcaklığını ölçerek gerekli ısıtmayı sağlamaktadır. Sistem ulaşılmak istenen



sıcaklık değerine önceden getirilmiş ve 400 dev/dk. karıştırma hızında belirlenen reaksiyon süresi kadar çalışılmıştır. Belirlenen reaksiyon süresi boyunca belirli aralıklarda basınç ve sıcaklık değerleri kaydedilmiştir.



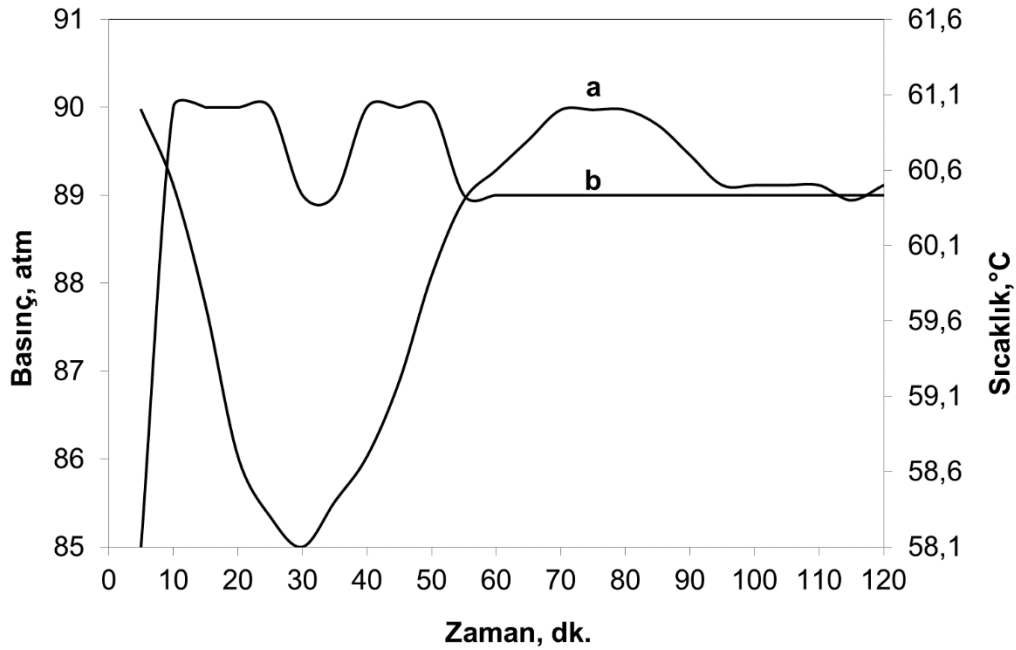
**Şekil 8.4.** Kolemanit-karbondioksit reaksiyonu deney düzeneği

Reaksiyon süresi sonunda reaktör içindeki CO<sub>2</sub>, reaktör mengeneyle sabitlenerek kapak üzerindeki vanadan tahliye edilmiş ve elde edilen katı-sıvı fazları vakumlu filtrasyon düzeneği (Şekil 8.5) ile ayrılmıştır. Filtrasyon işlemi ile ayrılan katı ürün iki sefer 50 mL'lik deiyonize sıcak su (50°C) ile yıkama işlemine tabii tutulmuş ve her bir yıkama işleminden sonra tekrar filtrasyon işlemi ile katı-sıvı faz ayrılmıştır. Yıkama işlemlerinden sonra yapılan filtrasyon sonucu filtre üstünden elde edilen katı ürünün ve filtre altına geçen sıvı fazın bor içeriklerini hesaplamak için titrasyon yapılmıştır. Filtre üstünde elde edilen tozdan yaklaşık 0,5 g alınarak hacimce %33'lük H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> içinde kaynatılarak çözündürülmüştür. Çözeltideki fazla asitlik metil-kırmızısı indikatörü eşliğinde Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ve 0,5 N NaOH ile nötralize edilmiştir. Daha sonra çözeltiyeye gliserol eklenerek borik asitten kaynaklanan asitlik, fenolftalein indikatörü eşliğinde 0,5 N ayarlı NaOH titrasyonu ile belirlenmiştir. Filtre altında kalan sıvı fazın bor içeriğini belirlemek için ise bir miktar karışım alınarak fenolftalein ve gliserol eklenmiş ve 0,5 N NaOH ile titrasyon yapılmıştır.



**Şekil 8.5.** Katı-sıvı fazları ayırımında kullanılan vakumlu filtrasyon düzeneği

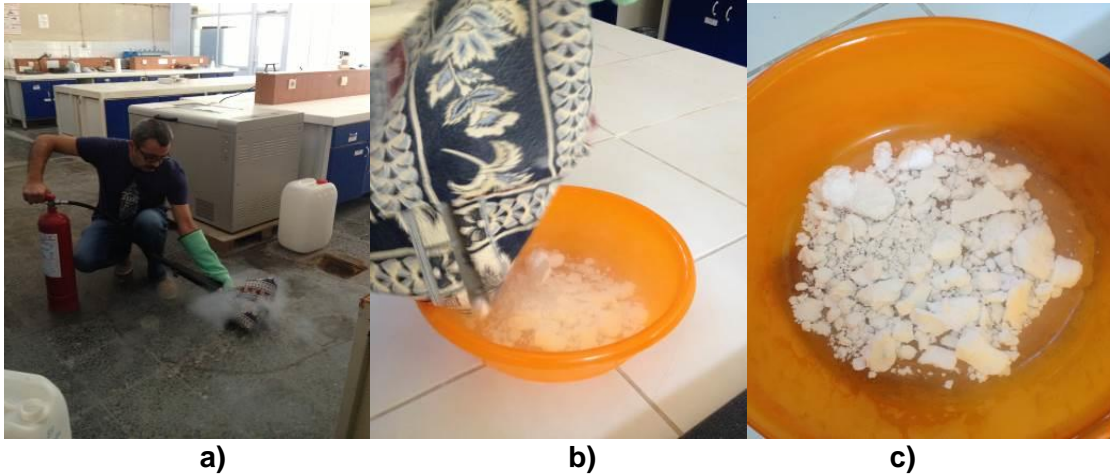
Kolemanit-CO<sub>2</sub> reaksiyonunun gerçekleştiği reaktörde basınç ve sıcaklığın zamanla değişimi Şekil 8.6'da gösterilmiştir. CO<sub>2</sub> kuru buz olarak reaktöre yerleştirildiğinden dolayı süblimleşme sırasında gerekli olan enerjiyi çevreden almaktadır. Dolayısıyla sistemde meydana gelen sıcaklık dalgalanmasının nedeni bu hal değişimidir. Süperkritik CO<sub>2</sub> şartlarında gerçekleştirilen deneylerde basınç oldukça yüksek olduğundan ve reaksiyonda tüketilen CO<sub>2</sub> miktarının az olmasından dolayı reaktör içindeki basınç değişimi çok açık olarak belirlenememiştir.



**Şekil 8.6.** Kolemanit-karbondioksit reaksiyonu deney düzeneğinde a. sıcaklık ve b. basıncın zamanla değişimi

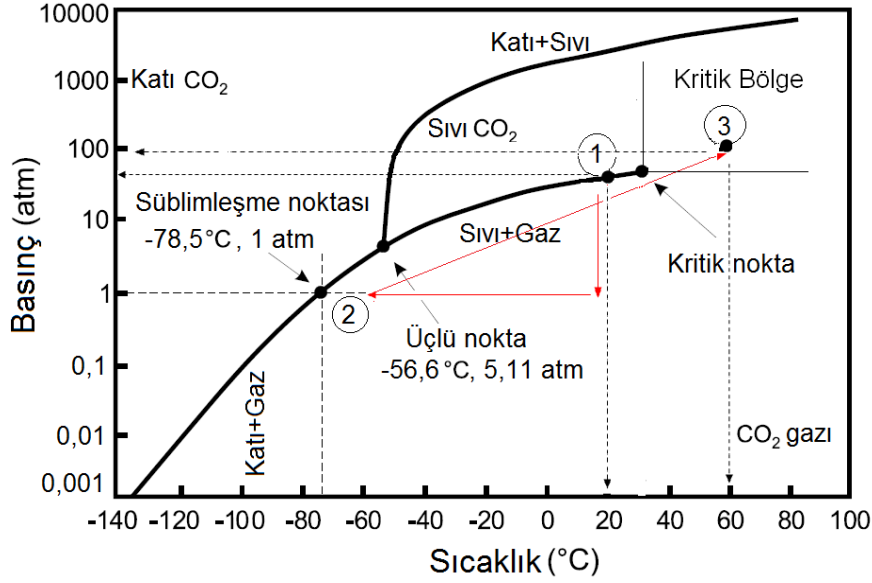
### **Kuru Buz Eldesi:**

Süperkritik karbondioksit ile kolemanitten borik asit üretimi deneylerinde reaktördeki boşluk hacmine göre NIST Reference Fluid Thermodynamic and Transport Properties Database (Refprop version 7) Lemmon vd. (2014), programı kullanılarak CO<sub>2</sub> miktarı hesaplanmış ve katı fazdaki CO<sub>2</sub> (kuru buz) olarak tartılarak reaktöre yerleştirilmiştir. Kuru buzun elde edilmesi Şekil 8.7'de gösterilmiştir. Bu süreçte gerekli olan katı karbondioksit, CO<sub>2</sub> yangın söndürme tüpü kullanılarak elde edilmiştir (Şekil 8.7.a). Bu işlemdeki adımlar Şekil 8.8'de verilen CO<sub>2</sub>'nin faz diyagramında anlatılmıştır. Yangın söndürücü tüp içinde basınç altında sıvı halde depolan CO<sub>2</sub> sifon sistemi ile atmosferik koşullara genişletilmektedir. Tüp içindeki 20°C'de yaklaşık 50 atmosfer basınçta gazı ile dengede bulunan sıvı CO<sub>2</sub> (**Nokta 1**) 20°C'de 1 atmosfer basınca (**Nokta 2**) adiabatik olarak genişletilmektedir. 1 atm'lik basınca genişletirilen CO<sub>2</sub> hal değişimi için gerekli olan enerjiyi ağırlıklı olarak kendisinden aldığından dolayı kendisini soğutmaktadır. Adiabatik koşulları sağlamak için genişleme haznesinde ısı iletim katsayısı düşük, kalın pamuklu bez kullanılmıştır.



**Şekil 8.7.** Kuru buz üretim süreçleri **a.** sıvı CO<sub>2</sub>'nin genişletilmesi; **b.** bez içinde toplanan, **c.** elde edilen kuru buz

Bu işlemde, kuru buz elde etme verimi %30-40 aralığında değişmektedir Honda ve Tajima (2006). Vananın bağlı olduğu hortum ucuna yerleştirilen bez üzerinde kuru buz birikmektedir. Isı geçirmez eldiven yardımı ile çok kalın bir bez tüp hortumunun ağız kısmına geçirilmiştir. Isı geçirmez eldiven kullanılmasının sebebi kuru buzun sıcaklığının yaklaşık -78°C olmasıdır. Kalın bezin içine bir miktar CO<sub>2</sub> gazı sıkılmıştır. CO<sub>2</sub> tüpünden 10 saniyede 79 g kuru buz elde edilmiştir. Bezin içinde elde ettiğimiz kuru buz bir kabin içine boşaltılmıştır (Şekil 8.7.c). Elde edilen kuru buz gerekli miktarda tartıldıktan sonra reaktör içine yerleştirilmiştir. Reaktör içindeki katı CO<sub>2</sub> artan sıcaklık ile birlikte katı-gaz ve sıvı-gaz denge eğrileri boyunca basınçlanmıştır (Şekil 8.8.'de **Nokta 2-Nokta 3 arası**). Sıcaklık kritik değeri, 31,1°C'yi, geçince sıvı-gaz fazları arasındaki ara yüzey ortadan kalkmış ve süperkritik CO<sub>2</sub> elde edilmiştir.



Şekil 8.8. CO<sub>2</sub> faz diyagramında kuru buz üretim adımları

## 8.5. Hammaddelerin ve Ürünlerin Karakterizasyonu

### 8.5.1. Minerallerinin Öğütülmesi ve Karakterizasyonu

Projede kullanılan kolemanit ve tinkal mineralleri projenin Ar-Ge paydaşı Eti Maden İşletmeleri'nden temin edilmiştir. Tesislerden çıkarılan hammaddelerden yaklaşık 100 kg'lık numuneler alınmış ve dörtlü örnekleme yöntemine göre alınan 10 kg'lık numuneler tarafımıza gönderilmiştir. Kolemanit numunesinin nem içeriği 105°C'deki etüvde 4 saat süreyle bekletilerek belirlenmiştir. Diğer taraftan tinkal ve boraks numunelerinin nem içeriği 28°C'deki etüvde 16 saat süreyle bekletildikten sonra bulunmuştur. Numuneler öğütme işleminden önce belirtilen sıcaklıklarda kurutma işlemine tabii tutulmuştur. Ekstraksiyon işleminde yüzey alanı önem arz ettiğinden kurutulan 4 kg tinkal, 4 kg kolemanit ve 4 kg boraks numuneleri ASTM standardına (ASTM C136-06) göre öğütme ve eleme işlemlerinden geçirilmiş ve parçacık boyutları 106 µm ve altına indirilmiştir. Kolemanit, tinkal ve boraks minerallerinin karakterizasyonu hizmet alımı yoluyla, XRF cihazında yaptırılmıştır. Ayrıca, bu tozların termal özellikleri termal gravimetrik analiz (TGA) ile belirlenmiş; kristal yapıları ve içerdikleri diğer mineraller ise XRD analizi ile tespit edilmiştir.

**Hammaddelerde %B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> analizi:** Ekstraksiyon deneyleri için hazırlanan farklı parçacık boyutlarındaki kolemanit ve tinkal minerallerinin %B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içerikleri analitik yolla belirlenmiştir. Bu yöntemde, yaklaşık 1,000'er g alınan tinkal numuneleri 6 M HCl içinde çözülmüş daha sonra ortamdaki asitlik metil kırmızısı indikatörü eşliğinde 6 N NaOH ve 0,5 N NaOH ile nötralize edilmiştir. Daha sonra çözeltiye gliserol eklenerek borik asitten kaynaklanan asitlik, fenolftalein indikatörü eşliğinde 0,5 N ayarlı NaOH titrasyonu ile belirlenmiştir. Deneyde ve hesaplamada izlenen yöntem **Ek-3**'te verilmiştir.

Aynı şekilde, yaklaşık 1,000 g alınan kolemanit numunesi hacimce %33'lük H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> içinde kaynatılarak çözülmüş, çözeltideki fazla asitlik metil kırmızısı indikatörü eşliğinde Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ve 0,5 N NaOH ile nötrale edilmiştir. Daha sonra çözeltiliye gliserol eklenerek borik asitten kaynaklanan asitlik, fenolftalein indikatörü eşliğinde 0,5 N ayarlı NaOH titrasyonu ile belirlenmiştir. Deneyde ve hesaplamada izlenen yöntem **Ek-4**'te verilmiştir. Titrasyonda kullanılan 0,5 N NaOH çözeltisi potasyum hidrojen fitalat (KHP) ile ayarlanmış, faktör değeri bulunmuştur. Tinkal ve kolemanit minerallerindeki bor içeriğinin analitik yolla belirlenmesindeki ham veriler **Ek-5**'te verilmiştir.

Mineral çözeltiliye alındıktan sonra titrasyonda uygulanan yöntem, reaksiyon sonrası sulu çözeltilerdeki %B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tayininde de kullanılmıştır.

### **8.5.2. Fonksiyonel Gruplarının FTIR ile Belirlenmesi**

Hammaddelerin ve süperkritik ekstraksiyon sonrası elde edilen ürünlerin fonksiyonel grupları FTIR spektrometresi ile belirlenmiştir. Cihazda saf malzeme olarak KBr kullanılmıştır. Öncelikle cihaz, saf KBr pellet hazırlanarak ortamdaki bileşenlere göre (hava, CO<sub>2</sub>) sıfırlanmıştır. Yaklaşık 100 mg KBr tozunun içerisinde 1-2 mg kadar numune homojen olacak şekilde karıştırılmış 10 tonluk basınç altında 10 sn kadar beklenilerek KBr pellet hazırlanmıştır. Elde edilen pelletlerin FTIR spektrometresinde 4000-400 cm<sup>-1</sup> dalga sayısı aralığında spektrumu alınmıştır. Ayrıca, etanol ekstraksiyonu sonrasında borik asit-etanol karışımı içinde borat esteri varlığı IR spektrometresinde ATR kiti kullanılarak sıvı fazda araştırılmıştır.

### **8.5.3. Kristal Yapının Analizi (XRD)**

Hammaddelerin ve süperkritik ekstraksiyon sonrası elde edilen katı ürünlerin kristal yapıları ve içinde buldukları safsızlıklar hakkında bilgi almak için XRD analizleri yaptırılmıştır. X-ışını toz difraksiyon ölçümleri CuK $\alpha$  ( $\lambda=1,54$  Å, 40 mA, 45 kV) radyasyonunda X-ışını toz difraktometresi ile elde edilmiştir. Toz halindeki numuneler, analiz edilmek üzere plastik kaplarda saklanmıştır. Analiz edilecek numuneler özel numune tutuculara konularak XRD cihazının örnek tutucusuna yerleştirilmiş ve analiz 2 $\theta$  değerleri 5-80° arasında yapılmıştır.

### **8.5.4. Termal Gravimetrik Analiz (TGA)**

Hammaddelerin ve süperkritik ekstraksiyon sonrası elde edilen katı ürünlerin ısı kararlılıkları termal gravimetrik analiz cihazı ile belirlenmiştir. Bu yöntemde yaklaşık 10 mg örnek 30°C'den 800°C'ye 10°C/dk. ısıtma hızında, 40 cm<sup>3</sup>/dk. debide azot gazı gönderilerek gerçekleştirilmiştir.

### **8.5.5. XRF Kimyasal Kompozisyon Analizi**

Kolemanit ve tinkal numuneleri ile kolemanit-CO<sub>2</sub> reaksiyonu sonunda elde edilen tozların nicel analizi X-ışını Floresans (XRF) spektrometresi kullanılarak yapılmıştır. Bu yöntemde 4 g numune pelet haline getirilmiş ve cihazda spektrumu alınmıştır. Örneklerdeki kızdırma kaybı termal gravimetri cihazı ile belirlenmiştir. Bu yöntemde yaklaşık 10 mg örnek 30°C'den 1000°C'ye 10°C/dk. ısıtma hızında, azot gazı atmosferinde ısıtılarak gerçekleştirilmiştir.

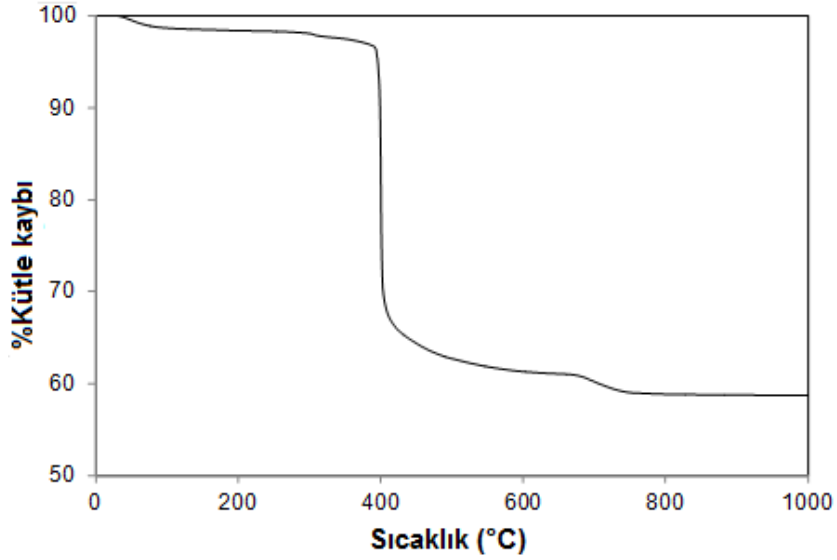
### **8.5.6. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile Morfoloji ve Yapısal (EDX) Analizi**

Süperkritik karbondioksit ekstraksiyon sonrası elde edilen toz ürünlerin bileşimi ile morfolojisinin belirlenmesinde taramalı elektron mikroskobu kullanılmıştır. Çift taraflı bant ile örnek tutucaya yerleştirilen toz numuneleri iletkenliği arttırmak için ilk önce püskürtme yöntemi kullanılarak ince bir altın tabakası ile kaplanmıştır.

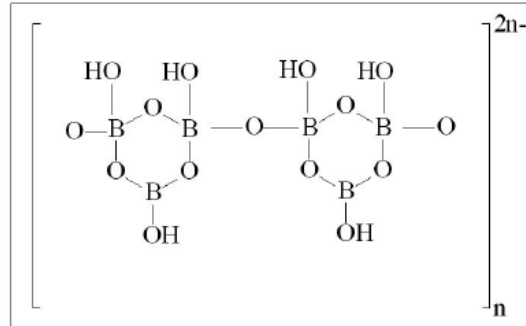
## 9.0. BULGULAR ve TARTIŞMA

### 9.1. Hammaddelerin Karakterizasyonu

Kolemanit minerallerinin ısı bozunma eğrisi Şekil 9.1’de verilmiştir. 100°C’de %1,3’lük kütle kaybı, kolemanit minerali yapısında nem içerdiğini göstermektedir. Mineral yapısındaki kalsiyum borat ( $\text{Ca}_2(\text{B}_6\text{O}_8(\text{OH})_6) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), 30-1000°C aralığında iki adımda bozunmaktadır. Kalsiyum boratın bozunmasındaki birinci adımda, hidroksil gruplarının (Şekil 9.2) kondenzasyonu sonucu oluşan su ile kristal suyu yapıdan ayrılmaktadır. Bu adım 300°C civarında başlamakta ve 390°C’de maksimum değerine ulaşmaktadır. İkinci adımda, mineral içindeki safsızlıklardan (dolomit) kaynaklanan bir kütle kaybı oluşmaktadır Waclawska (1998).  $\text{Ca}_2(\text{B}_6\text{O}_8(\text{OH})_6) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  yapısındaki kolemanitin saf halinin su içeriği %21,91 iken mineralin safsızlıklar içermesinden dolayı toplam kızdırma kaybı %41,3 olarak bulunmuş ve bu değer de XRF analizinde kullanılmıştır.

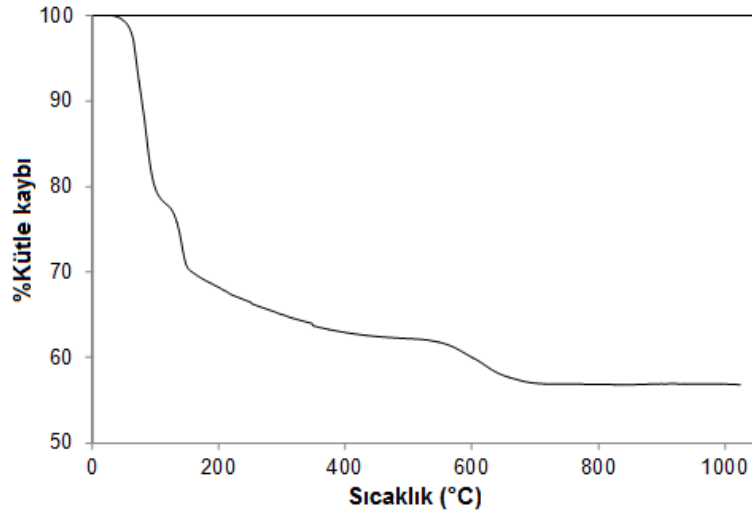


Şekil 9.1. Kolemanit mineralinin ısı bozunma eğrisi



Şekil 9.2. Kolemanitin yapısı (Kaynak: Çetin vd. (2012))

Şekil 9.3'te tinkal mineralinin ısıl bozunmasına ait termogram gösterilmektedir. Serbest suyun belirlendiği 28°C'de bir kütle kaybı oluşmamıştır. Tinkal mineralinin yapısı  $\text{Na}_2(\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4) \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  şeklindedir. Bu yapıda 2 mol  $\text{H}_2\text{O}$ , B-OH şeklindeki hidroksil gruplarından, geri kalan 8 mol  $\text{H}_2\text{O}$  ise kristal suyu olarak bulunmaktadır. Kristal suyu olarak bulunan 8 mol  $\text{H}_2\text{O}$  yapıdan ilk olarak ayrılmaktadır. Bu işlem 35°C'de başlamakta ve 550°C'de tamamlanmaktadır ki, bu aralıktaki kütle kaybı yaklaşık %39,4 olarak belirlenmiştir. Bu süreç detaylı olarak üç adımda gerçekleşmektedir. 100°C'deki kütle kaybı yaklaşık %17 civarındadır ve bu değer de 3,5 mol suyun yapıdan uzaklaştığını göstermektedir. 130°C'de başlayan ve 148°C'de sonlanan ikinci basamakta ise kütle kaybı yaklaşık %7,4 civarındadır ve bu değer de 1,5 mol su kaybına eşdeğerdir. 150-350°C aralığındaki kütle kaybı ise yaklaşık %14'tür ve 3 mol su kaybına denktir. Yapıda hidroksil gruplarının kondenzasyonu sonucu oluşan su, yapıdan 550-700°C arasında ayrılmaktadır Ekmekyapar vd. (1997). Tinkal yapısındaki toplam kütle kaybı %43,2 olarak bulunmuş ve XRF analizinde kullanılmıştır.



**Şekil 9.3.** Tinkal mineralinin ısıl bozunma eğrisi

Eti Maden İşletmelerinden gelen kolemanit ve tinkal minerallerinin XRF analizi sonuçları Tablo 9.1 ve Tablo 9.2'de gösterilmiştir. Bu tablolardaki  $\% \text{B}_2\text{O}_3$  miktarları Bölüm 8'de verilen analitik yöntem ile belirlenmiştir. Enerji dağılımlı X ışını floresan spektroskopisinde (XRF) atom numarası küçük olan elementler tayin edilemediğinden dolayı, numuneler bor elementini içermesine rağmen bu değer sonuçlara dahil edilmemektedir. XRF yöntemi ile elde edilen sonuçlardan analitik olarak belirlenmiş  $\text{B}_2\text{O}_3$  miktarı dağılım oranınca düşülerek Tablo 9.1 ve Tablo 9.2'deki sonuçlar elde edilmiştir. Tablo 9.1'deki sonuçlardan kolemanit mineralinin kendi oksit formülündeki ( $2\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) kalsiyum oksitin olması gereken teorik değerinin altında olduğu ve yapısında önemli miktarlarda silisyum, magnezyum, alüminyum ve stronsiyum elementlerini safsızlık olarak içerdiği belirlenmiştir. Kolemanit içerisinde safsızlık olarak arsenik bulunması da önemli bir problemdir ve nihai ürünler içerisinde bulunması istenmez. Proje



kapsamında kolemanit ve tinkal mineralinde borik asit ekstraksiyonu hedeflendiğinden minerallerin %B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içerikleri ilk etapta belirlenmiş ve daha sonraki ekstraksiyon deneylerinin verim hesaplamalarında kullanılmıştır.

**Tablo 9.1.** Kolemanit minerali kompozisyonu

Oksit formülü	Teorik bileşim, %	Konsantrasyon, % (XRF ile)
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	50,81	43,38*
CaO	27,28	19,30
SiO <sub>2</sub>	-	5,91
MgO	-	3,04
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	1,41
SrO	-	0,91
Na <sub>2</sub> O	-	0,66
K <sub>2</sub> O	-	0,62
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	0,54
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	0,49
Diğer	-	0,44

*\*Analitik yöntemle hesaplanmıştır.*

Tablo 9.2'de tinkal mineralinin XRF analiz sonucu verilmiştir. Tinkali oluşturan boraks yapısındaki sodyum elementinin yanında magnezyum, kalsiyum, silisyum, alüminyum elementleri de safsızlık olarak bulunmaktadır. XRF analizinde kalsiyum ve magnezyumun bulunması, hammadde içinde dolomit (CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) gibi minerallerin veya kalsiyum, magnezyum boratların olabileceğini düşündürmüştür. Tinkal içindeki Na<sub>2</sub>O oranı teorik Na<sub>2</sub>O oranına yakındır. Tinkal yapısındaki borik asit içeriği analitik yöntem ile belirlenmiş ve boraks yapısında olması gereken teorik değerden düşük bir B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> miktarı tespit edilmiştir. Bu durumun nedeni mineral içindeki safsızlıkların bulunmasıdır.

**Tablo 9.2.** Tinkal minerali kompozisyonu

Oksit formülü	%Teorik bileşim	%Konsantrasyon (XRF ile)
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	36,51	34,27*
Na <sub>2</sub> O	16,25	17,50
MgO	-	6,58
CaO	-	6,88
SiO <sub>2</sub>	-	4,58
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	0,45
K <sub>2</sub> O	-	0,16
Diğer	-	1,14

*\*Analitik yöntemle hesaplanmıştır.*

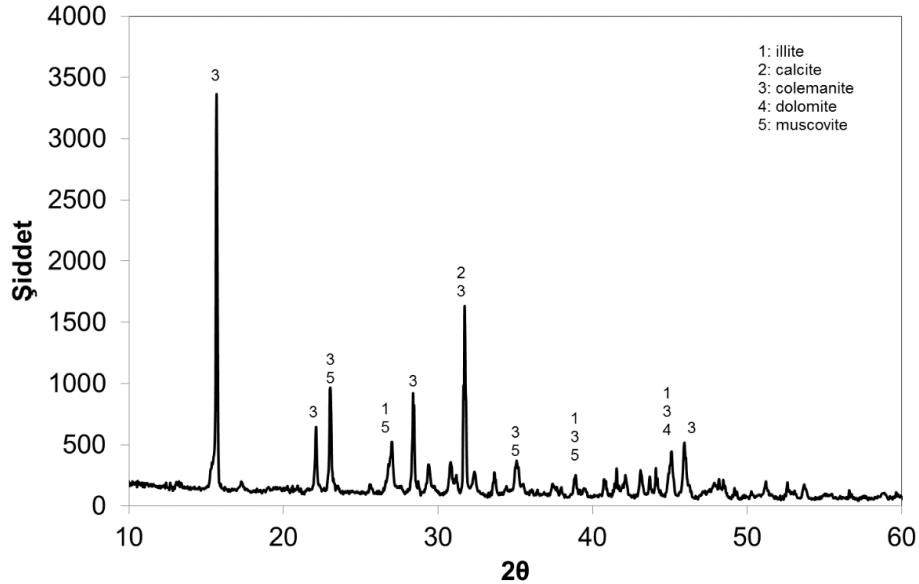
Tinkal ve kolemanit mineralleri öğütüldükten sonra ASTM standardındaki elek numaralarına göre (20, 40, 63 ve 106 µm) elenmiştir. Tablo 9.3'te tinkal ve kolemanit minerallerinden öğütülmesi ve farklı gözenekli eleklerde elenmesi ile elde edilmiş hammadde stokları içindeki

%B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> miktarları analitik olarak belirlenmiştir. Analitik olarak deneyler iki kez tekrarlanmış sonuçların ortalaması ve standart sapmaları birlikte verilmiştir. Her iki mineral içinde parçacık boyutu küçüldükçe ayrılan oran içindeki bor içeriği düşmektedir. Dolayısıyla mineraller içindeki safsızlıkların daha kolay öğütüldüğü ve elekten kolayca geçerek toplam toz içindeki bor oranını düşürdüğü sonucuna varılmıştır.

**Tablo 9.3.** Tinkal ve kolemanit minerallerinde parçacık boyutu ile B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> değişimi

Parçacık Boyutu Aralığı	Tinkal, %B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Kolemanit, %B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Stok Hammadde	34,27 ±0,35	43,38±1,26
-106 + 63 µm	29,66 ±0,07	43,16±1,02
-63 + 40 µm	28,85 ±0,51	43,05±0,15
-40 + 20 µm	27,18 ±0,75	42,46±0,76
-20 µm (pan)	24,31 ±0,71	42,02±1,17

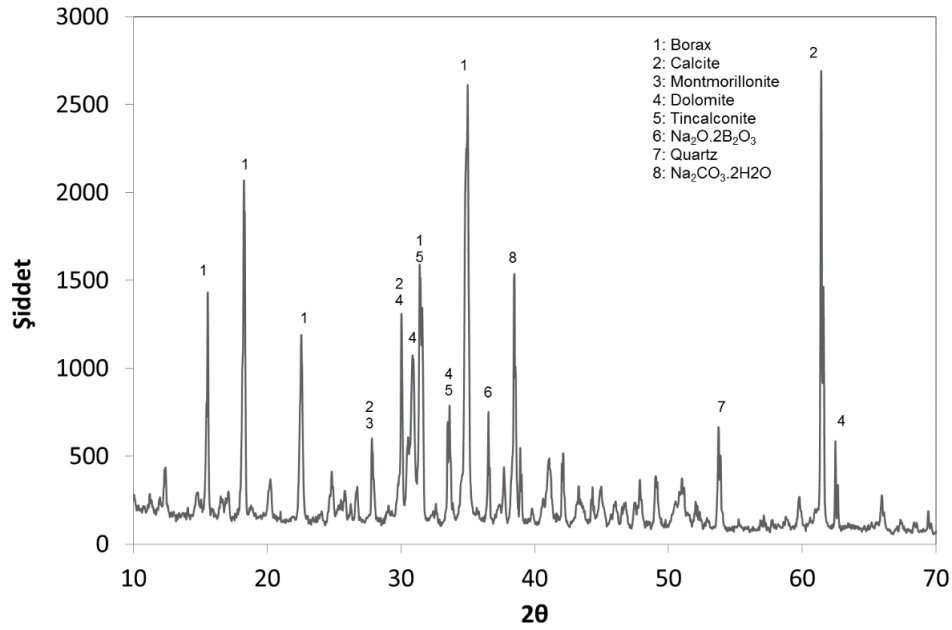
Kolemanit mineralinin X-ışını kırınım diyagramı Şekil 9.5'te verilmiştir. Kırınım diyagramında 15,69°; 22,20°; 23,08°; 28,49°; 35,16° ve 421,17° 2θ değerlerindeki pikler kolemanit yapısına ait karakteristik piklerdir (JCPDS 06-0331). Kolemanit mineral tozunun XRD sonuçlarına göre, tozun içinde illit, kalsit, dolomit, muskovit gibi safsızlıkların olduğu belirlenmiştir Ucar ve Yargan (2009). Şekil 9.5'teki piklerden görüldüğü üzere kolemanitin içinde çoğunlukla muskovit ve illit safsızlıklarına rastlanılmıştır. Dolomitin varlığı XRF analizindeki MgO içeriği (%3,04) ile tutarlıdır. Bu sonuçlar, literatürdeki kolemanit minerali XRD sonuçları ile kıyaslandığında uyumludur.



**Şekil 9.4.** Kolemanit mineralinin X-ışını kırınım diyagramı

Eleme işlemleri ile 106 µm altına getirilen tinkal minerali tozu XRD analizi ile incelenmiştir. Elde edilen X-ışını kırınım diyagramı Şekil 9.4'te verilmiştir. Tinkal mineralinin X-ışını kırınım

diyagramına göre mineral tozunun içinde boraksın yanında, kalsit, dolomit, sodyum karbonat ve kuvars gibi safsızlıklar da tespit edilmiştir. (JCPDS 75-1078) nolu X ışını kırınım paternine göre  $2\theta$   $15,0^\circ$ ,  $18,1^\circ$ ;  $20,0^\circ$ ;  $30,8^\circ$ ;  $34,3^\circ$ ;  $37,8^\circ$ ;  $47,5^\circ$  de gözlenen pikler boraksa aittir. Diğer taraftan bor elementi susuz sodyum borat ( $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{B}_2\text{O}_3$ ) ve tinkalkonit ( $\text{Na}_2\text{OB}_2\text{O}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) olarak da bulunmaktadır. X-ışınım diyagramları veri tabanı araştırmasından  $29,39^\circ$ deki pik kalsite (JCPDS 81-2027);  $25,85^\circ$ deki pik kuvarsa (JCPDS 81-1665);  $31,56^\circ$ deki pik dolomite (JCPDS 79-1346);  $30,63^\circ$ deki pik tinkalkonite (JCPDS 79-1529) ait ana piklerdir.



**Şekil 9.5.** Tinkal mineralinin X ışını kırınım diyagramı

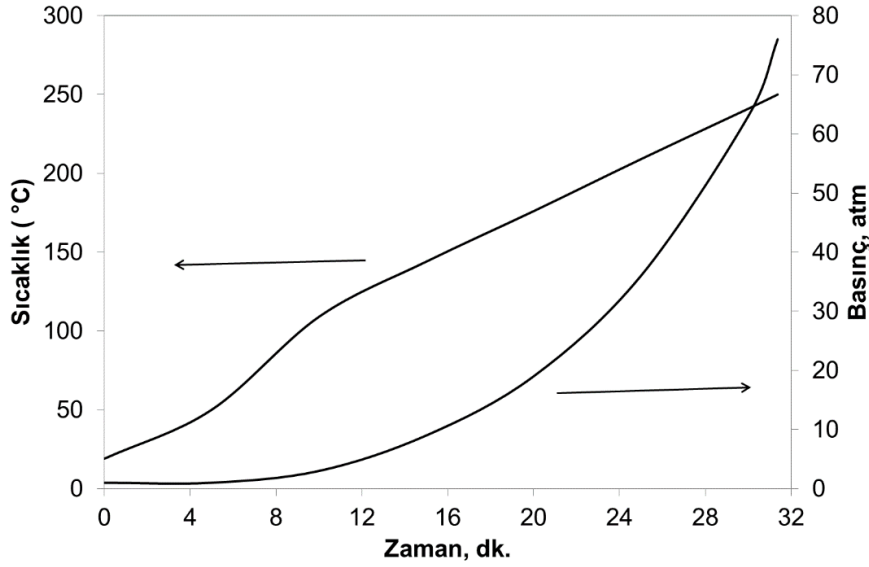
Hammaddelerin (kolemanit ve tinkal) kızıl ötesi spektrometre ile analizleri ekstraksiyon deneyleri kısmında incelenmiştir.

## 9.2. Süperkritik Etanol ile Borakstan Borik Asit Ekstraksiyon Sonuçları

### 9.2.1. Süperkritik Etanol İçinde Borik Asit Çözünürlüğü

Yüksek sıcaklık ve basınç reaktöründe basınç artışı reaktör hacmi ve etanolün kritik hacmi göz önünde bulundurularak konulan etanolün ısıtılması ile sağlanmıştır. Yaklaşık 30 dakikalık bir ısıtma işlemi ile sistem istenilen basınç ve sıcaklık değerlerine ulaşmaktadır (Şekil 9.6). Borik asit, yapısında hidroksil grupları içeren temel bir bor kimyasalıdır. Yapısındaki hidroksil gruplarından dolayı alkoller içinde ve sulu ortamlarda çözünmektedir. Süperkritik sıcaklıkta ve kritik altı sıcaklıklarda farklı katı/sıvı oranlarında basınçlı reaktöre yerleştirilen borik asitin etanol tarafından genleşme kabına transferindeki verim ile etanol içinde taşınan ürünün karakterizasyonu bu aşamada incelenmiştir. Tablo 9.4'te elde edilen taşınım değerleri verilmiştir. Bu değerler genleşme kabındaki etanol-borik asit karışımından etanolün

buharlaştırılması sonunda kalan tozun gravimetrik tartımı ve etanol çözeltisine su eklendikten sonra analitik titrasyonu sonucunda bulunan değerlerden oluşmaktadır. Etanol içinde analitik olarak belirlenen bor miktarı, gravimetrik olarak bulunan değerden fazladır. Bunun nedeni, etanolün buharlaştırılması esnasında borik asitin de süblimleşmesi veya esterleşme reaksiyonu sonucu oluşan etil borat esterinin buharlaşmasıdır. Bu amaçla borik asit etanol karışımındaki etanol normal şartlar altında buharlaştırılmıştır ve sonuç olarak başlangıçtaki borik asitin yaklaşık %14'ünün etanol ile birlikte ayrıldığı tespit edilmiştir.



Şekil 9.6. Reaktörde zamanla sıcaklık ve basınç değişim grafiği

Tablo 9.4. Borik asit-etanol çözünürlük sonuçları

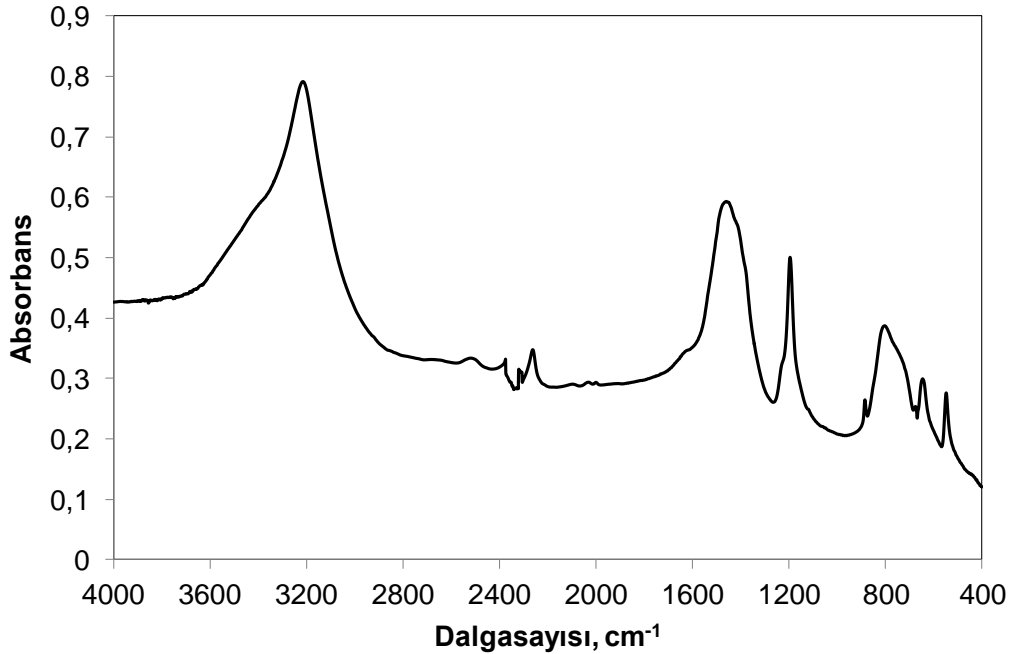
Deney No	Sıcaklık, °C	Basınç, atm	Katı/Sıvı oranı, g/mL	Reaktör Çıkış, mL	%Taşınım*	%Taşınım**
1	250	69	0,075	49	67,2	96,5
2	250	71	0,050	48	58,7	100,0
3	250	62	0,075	49	73,5	94,1
4	250	70	0,100	50	82,2	-
5	200	28	0,100	48	64,6	71,6
6	200	28	0,075	49,5	74,7	89,3
7	200	29	0,050	47	75,5	98,0
8	200	28	0,100	49	64,2	80,0
9	200	29	0,050	48	21,7	97,2
10	150	10	0,100	49	52,3	65,6
11	150	9	0,075	50	63,7	84,0

\*Tartım ile belirlendi. \*\*Analitik titrasyon ile belirlendi.

Tablo 9.4'teki deney 10 ile deney 4'ün karşılaştırılmasında görüldüğü üzere 1/10 katı/sıvı oranında 150°C'den 250°C'ye artan sıcaklık ile borik asit taşınım veriminin arttığı belirlenmiştir. Aynı sıcaklıkta örneğin 250°C'de artan katı/sıvı (0,05-0,1) oranında da taşınım verimi yaklaşık

(Deney 2 ve Deney 4 sırasıyla) %58'den %82'ye artmaktadır. Ekstraksiyon süresinin etkisi deney 1 ile deney 3'ün kıyaslanmasında görülmektedir. Ekstraksiyon süresinin 10 dakika olması verimi yaklaşık %5 arttırmıştır. Deney 2'deki ekstraksiyon veriminin %58,68 olması genleşme kabına aktarma işleminin 5 dakikalık süre zarfında yapılmasıdır. Dolayısıyla hızlı genleşme işleminden dolayı reaktördeki sıcaklık değeri hızlıca düşmüş ve taşınım verimini düşürmüştür. Deneylerde görüldüğü üzere borik asitin başlangıç miktarının tamamı genleşme kabına taşınmamaktadır. Bunun nedenlerinden bazıları boru hatlarında bir miktar sıvı kalması, borik asitin bir kısmının reaktörde susuz bir şekilde kalması sayılabilir. Borik asit, etanol fazından oda sıcaklığında doğal evaporasyonla ayrıldığından dolayı borik asitin bir kısmı da etanol ile birlikte taşınmaktadır. Ayrıca kritik sıcaklığın altında yapılan ekstraksiyon deneylerinde (200°C, 150°C) borik asitin bir kısmı reaktör içinde camsı yapı oluşturarak kalmıştır. Daha sonra bu camsı ürün üzerine su eklenmiş ve çözünmesi sağlanmıştır. Yapılan volumetrik titrasyon ile kalan kısmın yaklaşık 0,5 g olduğu belirlenmiştir (D-11).

Reaktör çıkışında etanol içinde çözülmüş olarak taşınan ürünün yapısında bir değişim olup olmadığı kızıl ötesi spektrofotometre ile incelendi. Genleşme kabına geçen ürünün kızıl ötesi spektrumundaki (Şekil 9.7) pikler karakteristik borik asit pikleridir Gönen (2009). Tablo 9.5'te borik asit yapısındaki kimyasal bağlar açıklanmıştır. Süperkritik etanol ile taşınan borik asitin yapısında bir değişiklik olmamaktadır.



Şekil 9.7. Etanol ile taşınan toz ürünün IR spektrumu (D-4)

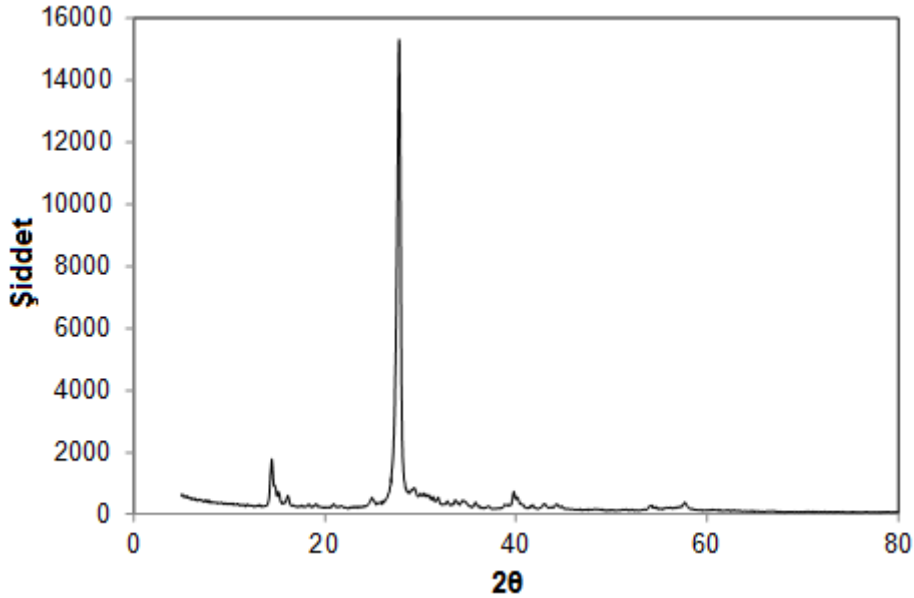
Etanol içinde çözülmüş borik asit miktarı analitik yolla da belirlenmiştir. Bu yöntem ile belirlenen borik asit miktarı, gravimetrik olarak etanolün buharlaştırılması ile belirlenen

miktardan fazladır. Dolayısıyla etanolün buharlaştırılması esnasında borik asitin bir kısmı süblimleşerek veya buharlaşarak karışımdan ayrılmıştır.

**Tablo 9.5.** Saf borik asitin IR spektrumu pikleri

Pik Dalga Sayısı (cm <sup>-1</sup> )	Kimyasal Yapı
547	B-O-B bağı
650	B-O bozulma bağı
817	B-O-H yapısı düzlem dışı bükülme
885	BO <sub>3</sub> yapısı simetrik titreşim
1195	B-O-H yapısı düzlem içi bükülme
1473	BO <sub>3</sub> yapısı asimetrik titreşim
3219	O-H gerilme titreşim

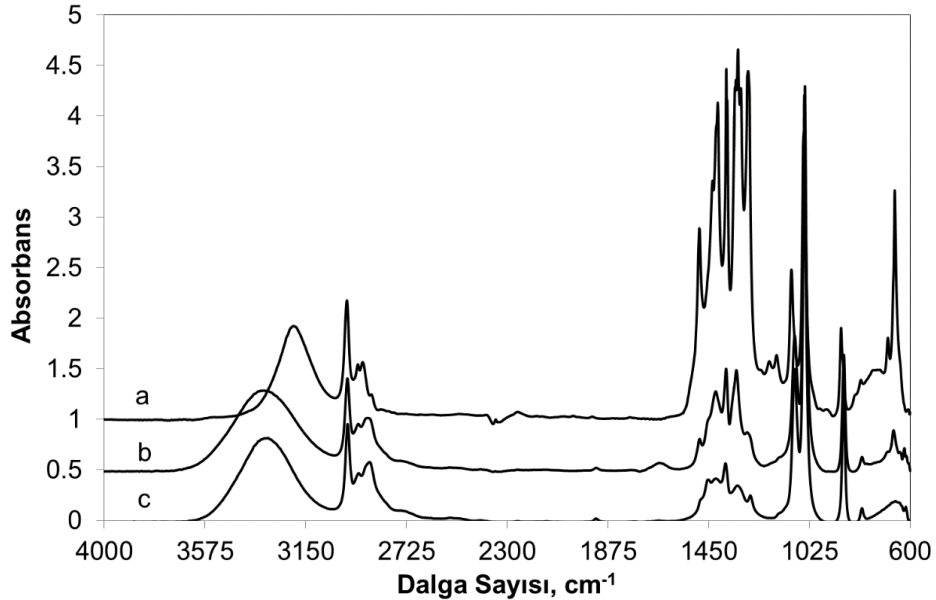
Aynı zamanda genleşme kabında etanol içinden elde edilen toz, X-ışını kırınım cihazı ile incelendi. Şekil 9.8'de bu toza ait X-ışını kırınım diyagramı görülmektedir. Yapıda ve kristal düzeninde bir değişimin olmadığını Şekil 9.8'deki karakteristik 2θ değerlerinden 14,6°; 14,9°; 28,05°; (JCPDS-30-0199) anlaşılmıştır. Bu pikler sırasıyla 010; 100 ve 002 düzlemlerinden kaynaklanmaktadır. Borik asitin kristal yapısı triklinik olarak tanımlanmış ve a=7,039 °A; b=7,053°A ve c=6,578°A olarak rapor edilmiştir Dasgupta ve Banerjee (1956).



**Şekil 9.8.** Etanol ile taşınan toz ürünün X ışını kırınım diyagramı; (D-4)

Şekil 9.9'da trietil boratın, süperkritik etanol ile genleşme kabına taşınan borik asit-etanol karışımının ve saf etanolün kızıl ötesi spektrumları gösterilmiştir. Etanolün kızıl ötesi spektrumunda 3400 cm<sup>-1</sup>'deki geniş pik O-H titreşimine; 2900-2976 cm<sup>-1</sup>'deki pikler C-H gerilme titreşimlerine; 1456 ve 1384 cm<sup>-1</sup>'deki pikler sırasıyla C-H makaslama ve metil grubundaki C-H titreşimine; 1087-1053 cm<sup>-1</sup>'deki pikler C-O gerilmesine aittir. 3219 cm<sup>-1</sup> dalga sayısındaki geniş pik ise etanol içindeki hidroksil gruplarından kaynaklanmaktadır. Borik asitin süperkritik etanol ile genleşme kabına taşınmasında elde edilen etanol-borik asit karışımının kızıl ötesi spektrofotometre ile incelenmesi sonucunda karışım içinde trietil borat yapısındaki

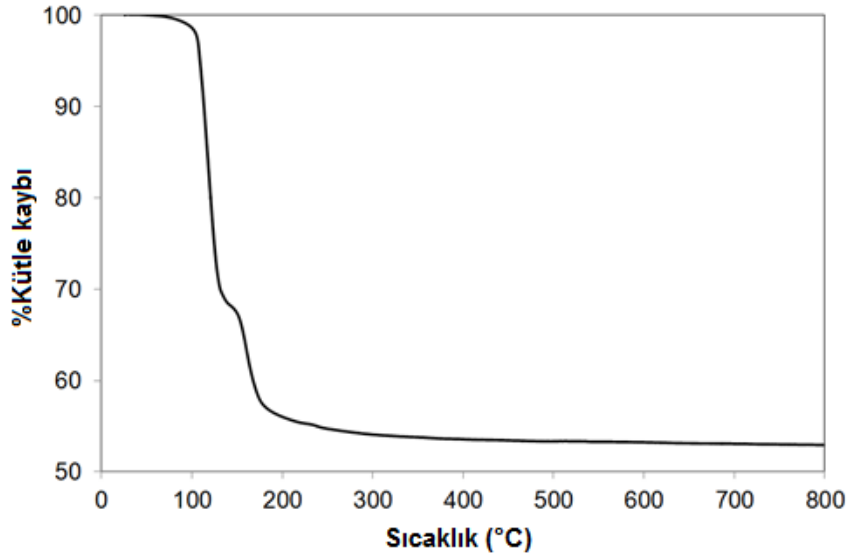
1490  $\text{cm}^{-1}$ 'daki C-O-B piki zayıf olarak tespit edilmiştir Colthup vd. (1990). Bor minerallerinden yola çıkarak borik asit esterlerinin hazırlanması 2009 yılında araştırılmıştır Hısım (2009). Tri-etil-borat, kalsine kolemanit mineralinden aşırı etil alkol ortamında kalsiyum hidrür ve derişik sülfürik asit kullanılarak 80°C'de 3 saatlik reaksiyon süresinde elde edilmiştir. Bu konuda benzer çalışma nükleer reaktörde kullanılan su içindeki borik asitin diğer katı metal oksitlerden ayrıştırılmasında kullanılmıştır. Bu teknikte ilk önce su, vakum altında evaporasyonla 66°C'de katı fazdan ayrılmış ve katı faza stokiyometrik miktarın 1,4 katı metanol ilave edilerek esterleşme sağlanmıştır. Daha sonra ortamdaki yine evaporasyonla metanol-trimetil borat esteri katı fazdan ayrılmıştır. Ayrılan ester-metanol karışımına su ilave edilerek ester hidrolize sağlanmıştır. Hidroliz sonucunda oluşan borik asit su içinde çözünmektedir. Bu noktada oluşan metanol buharlaştırma ile esterleştirme reaktörüne geri beslenmektedir Lahoda (1985). Sonuçta borik asitin etanol ile ekstraksiyonunda trietil borat, denge reaksiyonunda oluşan su miktarı ile ters orantılı olarak meydana gelecektir. Şekil 9.9.b'deki kızıl ötesi spektrumda 1650  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısında görünen pik serbest su molekülünün bükülme titreşimine aittir. Dolayısıyla 150°C'de yapılan ekstraksiyon işleminde borik asitin bir kısmının polimerize olarak su molekülü oluşturduğu anlaşılmaktadır. Ayrıca katı haldeki borik asit yapısındaki 1195  $\text{cm}^{-1}$ 'daki B-O-H yapısına ait pik borik asit etanol içinde çözündüğünde ortadan kalkmaktadır. Buradan borik asitin etanol içinde çözünürken ortama su molekülü verdiği, dolayısıyla esterleşme reaksiyonu oluştuğu sonucuna ulaşabiliriz.



**Şekil 9.9.** IR Spektrumları **a.** trietil borat; **b.** borik asit-etanol karışımı (D-11); **c.** saf etanol

Borik asitin süperkritik şartlarda etanol ile taşınması sonrasında etanol fazındaki ürün, etanol normal koşullar altında uzaklaştırılmış toz ürün olarak elde edilmiştir. Toz ürünün termal analiz

sonucu Şekil 9.10'da gösterilmiştir. Ürünün toplam kütle kaybı %45,7 olarak belirlenmiştir, bu değerde borik asit yapısındaki su miktarı (%43,75) ile örtüşmektedir. Ayrıca, ürün 148°C'ye kadar yapısındaki 2 mol suyu (%30) kaybetmiş ve metaborik asite dönüşmüştür. Bu sıcaklıktan sonra su kaybetmeye devam ederek B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> yapısında dönüşmüştür. Isıtma işleminde borik asitin bir miktarı buharlaştığından dolayı kütle kaybı değeri polimerizasyonla oluşan su kaybı değerlerinin üzerindedir (Pankajavalli vd., 2007; Alp vd., 2012). Borik asitin ısıtma işlemi ile oluşan reaksiyonları üçüncü bölümde Denklem 3.1 ve 3.2'de verilmiştir.



Şekil 9.10. Etanol ile taşınan toz ürünün TG eğrisi (D-5)

### 9.2.2. Etanol ile Kolemanit ve Borakstan Borik Asit Ekstraksiyonu

Etanol ile kritik altı ve süperkritik şartlarda kolemanit ve saf boraks yapısından borik asit ayrıştırılması araştırılmıştır. Etanol içinde çözünerek ayrılan borik asitin miktarı etanol fazı buharlaştırılarak belirlenmiş ve elde edilen sonuçlar Tablo 9.6'da verilmiştir. Bu sonuçlardan anlaşılacağı üzere kolemanit yapısından borik asitin ayrıştırılmasında verim (%2) oldukça düşüktür. Diğer taraftan boraks yapısından borik asit ekstraksiyonu kritik altı sıcaklıkta 200°C'de %2,27 iken, sıcaklık kritik değerin üzerine getirildiğinde (250°C) verim %7,5 değerine ulaşmıştır. Ekstraksiyon işleminde kullanılan parçacık boyutu -20 µm seçilerek etanol ile borik asit ekstraksiyonundaki verimin maksimize edilmesi düşünülmüştür. Borik asit- etanol karışımından borik asitin normal koşullarda buharlaştırılma işlemi ile ayrıştırıldığı düşünüldüğünde bir miktar borik asitin buharlaşarak kaybolması söz konusudur. Çünkü borik asitin tek başına sadece ısıtma işlemi ile dahi buharlaştığı rapor edilmiştir (Pankajavalli vd., 2007; Alp vd., 2012). Tablo 9.7'de borakstan süperkritik etanol ile borik asit ekstraksiyonuna yönelik deneyler gerçekleştirilmiştir.



**Tablo 9.6.** SKE ile boraks ve kolemanitten borik asit ekstraksiyon sonuçları

Deney No	Numune	Sıcaklık, °C	Basınç, atm	Başlangıç miktarı, g	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH çıkışı, mL	%Reaktörde kalan,	%Taşınım,
D-1	Boraks*	200	30	5,00	48,75	69,2	2,3
D-2	Boraks*	210	35	4,15	37,5	63,6	3,4
D-3	Boraks*	250	76	5,00	46,5	66,6	7,6
D-4	Kolemanit*	250	70	4,15	36,0	95,4	2,2
D-5	Kolemanit*	250	76	5,01	47,0	94,6	2,5

\*:Numune parçacık boyutu: -20 µm

**Tablo 9.7.** Süperkritik etanol ile borakstan borik asit ekstraksiyon sonuçları

Sıra	Başlangıç miktarı, g	A	B	C	D	E	%Hata	% H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> Ekstraksiyon verimi
1.	5,00	3,89	3,22	0,49	3,71	0,18	4,7	12,49
2.	3,75	2,92	2,47	0,42	2,89	0,03	1,1	14,35
3.	2,50	1,95	1,50	0,44	1,94	0,01	0,6	22,46
4.	3,75	2,92	2,45	0,53	2,98	-0,06	-1,9	17,99
5.	3,75	2,98	2,45	0,54	2,99	-0,01	-0,5	18,26
6.	3,75	2,76	2,52	0,32	2,84	-0,08	-2,9	11,64
7.	5,00	3,89	3,64	0,33	3,97	-0,08	-2,1	8,56
8.	5,00	3,89	3,68	0,37	4,05	-0,16	-4,1	9,53
9.	3,75	2,92	2,58	0,33	2,91	0,01	0,3	11,31
10.	2,51	1,84	1,55	0,28	1,83	0,01	0,6	15,17
11.	5,00	3,68	3,42	0,34	3,76	-0,08	-2,1	9,21
12.	2,50	1,95	1,66	0,31	1,97	-0,02	-0,8	15,69
13.	3,75	2,76	2,42	0,33	2,75	0,01	0,3	11,97
14.	2,50	1,99	1,64	0,35	1,99	0,00	-0,2	17,8
15.	3,75	2,76	2,45	0,33	2,78	-0,02	-0,9	12,12
16.	3,75	2,98	2,55	0,40	2,95	0,03	1,0	13,39
17.	5,00	3,98	3,60	0,48	4,08	-0,19	-4,8	11,94
18.	2,50	1,95	1,70	0,30	2,00	-0,05	-2,7	15,5
19.	3,75	2,98	2,64	0,44	3,08	-0,10	-3,5	14,92
20.	5,00	3,89	3,67	0,25	3,92	-0,03	-0,9	6,51
21.	3,75	2,92	2,68	0,24	2,92	0,00	0,0	8,18
22.	3,75	2,76	2,55	0,26	2,81	-0,05	-1,7	9,29
23.	3,75	2,98	2,72	0,26	2,98	0,00	-0,1	8,83
24.	2,50	1,95	1,76	0,21	1,97	-0,02	-1,0	10,79
25.	3,75	2,92	2,59	0,34	2,93	-0,01	-0,4	11,71
26.	3,75	2,92	2,67	0,24	2,91	0,01	0,5	8,05
27.	3,75	2,92	2,59	0,35	2,94	-0,02	-0,8	12,14
28.	3,75	2,92	2,61	0,34	2,95	-0,03	-0,9	11,54
29.	3,75	2,92	2,62	0,35	2,97	-0,05	-1,7	12,01

A: Mineral içindeki borik asit miktarı, g B: Reaktör içinde kalan borik asit miktarı, g C: Genleşme kabından elde edilen borik asit miktarı, g D: B+C; E: A-D

Tablo 9.7’de süperkritik ve kritik altı şartlardaki etanol ile borakstan borik asit ekstraksiyonuna yönelik gerçekleştirilen deneylerin kütle denklığı sonuçları verilmiştir. Genleşme kabından elde edilen borik asit-etanol karışımına deiyonize su ilave edilerek sıvı faz içindeki  $H_3BO_3$  miktarı analitik yöntem ile belirlenmiştir. Reaktör içinde kalan ürünün  $H_3BO_3$  miktarının belirlendiği yöntem **Ek-3**’teki gibi yapılmıştır. Hammadde içindeki borik asit miktarından yola çıkılarak süperkritik ve kritik altı şartlardaki etanol ile borakstan borik asit ekstraksiyon verimi hesaplanmıştır (Denklem 9.1). Sıvı fazda ve katı ürün içinde belirlenen  $H_3BO_3$  miktarları başlangıçtakine göre daha düşük veya yüksek bulunmuştur. Bu deneylerdeki % hata değerleri borik asit kütle denklığı üzerinden hesaplanmış (Denklem 9.2) ve Tablo 9.7’de verilmiştir. Bulunan en yüksek hata yüzdesi yaklaşık %5’tir. Hesaplanan hatalar kabul edilebilir sınırlar içindedir. Bununla birlikte ekstraksiyon işlemi sonrasında etanol fazında su miktarı UV analizi ile belirlenmiş ve sonuçlar **Ek-2**’de verilmiştir. Etanol içindeki su miktarı deneyde kullanılan boraks miktarına bağlı olarak %1 ile %3,4 arasında değişmektedir. Bu sonuç, ekstraksiyon işleminde boraks yapısından bit miktarı suyun da ayrıştırıldığını göstermiştir.

$$\text{Ekstraklanan } H_3BO_3, \% = \frac{\text{Sıvı faz içindeki } H_3BO_3, g}{\text{Başlangıçta boraks içinde bulunan } H_3BO_3, g} \times 100 \quad (\text{Denklem 9.1})$$

$$\text{Hata, \%} = \frac{A-(B+C)}{A} \times 100 \quad (\text{Denklem 9.2})$$

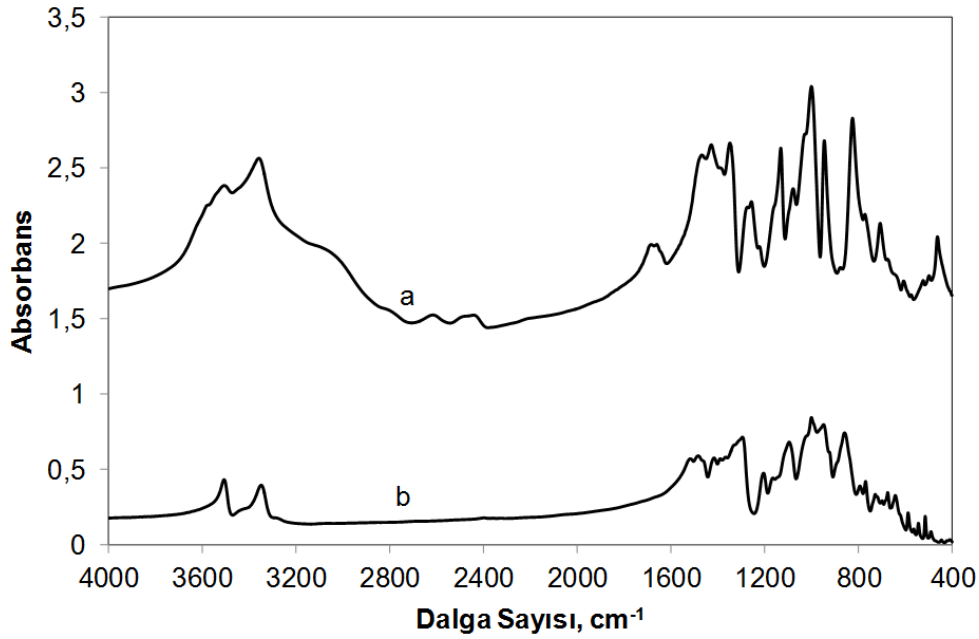
Şekil 9.11’de boraks ve süperkritik etanol ile işlenmiş boraksın kızıl ötesi spektrumları verilmiştir. Boraksın yapısında bulunan kristal suyu  $3300-3500 \text{ cm}^{-1}$  sayısında O-H gruplarının titreşiminden ayrıca  $1650 \text{ cm}^{-1}$  dalga sayısında su molekülünün bükülme titreşimlerini göstermektedir. Süperkritik etanol ile işlendikten sonra boraks yapısındaki kristal suyunun etanol ile ekstraktandığı  $1650 \text{ cm}^{-1}$  dalga sayısındaki pik ile  $3200-3600 \text{ cm}^{-1}$  aralığındaki geniş pikin kaybolmasından anlaşılmaktadır. Süperkritik etanol ile işlendikten sonra boraksın yapısındaki 8 mol kristal suyunun aşağıdaki reaksiyona göre (Denklem 9.3) ekstraktandığı öngörülmüştür.



Diğer taraftan süperkritik etanol ile işlenen boraksın kızıl ötesi spektrumundaki diğer ana pikler Tablo 9.8’de verilmiştir.

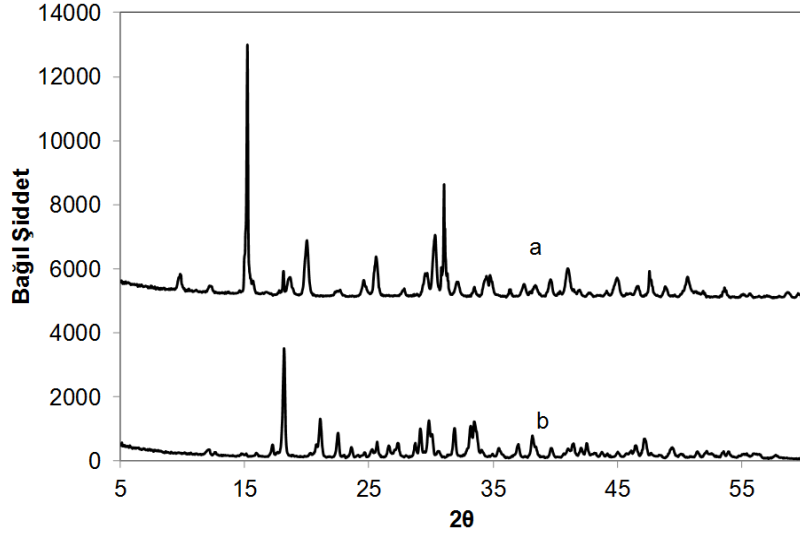
**Tablo 9.8.** Boraksın kızıl ötesi spektrumu (Kaynak: Jun vd. (1995))

Pik Dalga Sayısı (cm <sup>-1</sup> )	Kimyasal Yapı
724, 673, 638	$\gamma$ (B <sub>3</sub> -O)
767, 854	$\nu_s$ (B <sub>4</sub> -O)
944	$\nu_s$ (B <sub>3</sub> -O)
1092, 995	$\nu_{as}$ (B <sub>4</sub> -O)
1291, 1200	$\delta$ (B-OH)
1477, 1410	$\nu_{as}$ (B <sub>3</sub> -O)



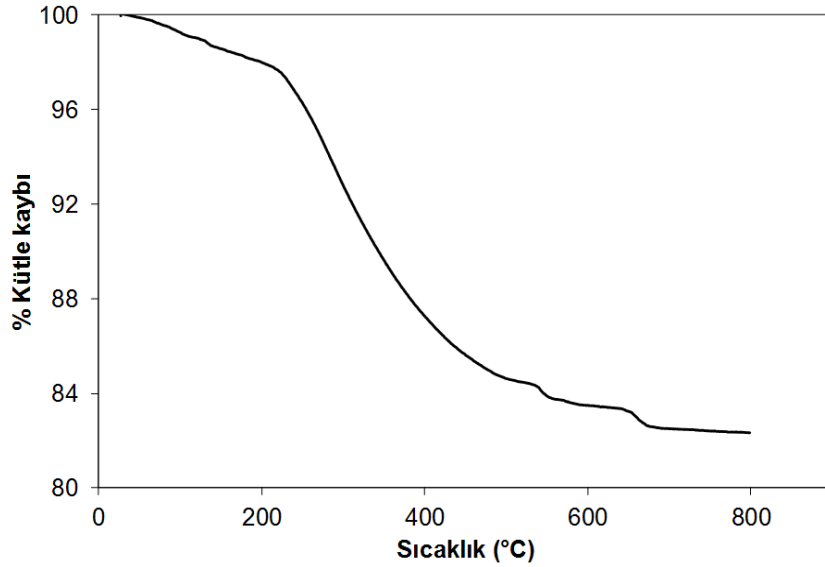
**Şekil 9.11.** SKE ile ekstrakte edilen boraksın IR spektrumları; **a.** boraks, **b.** ekstraksiyon sonrası reaktörde kalan ürün, (D-1)

Şekil 9.12'de süperkritik etanol ile 250°C ve 76 atm basınç altındaki şartlarda işlenen borakstan reaktör içinde kalan toz ürün ile işlem öncesindeki boraksın X-ışını kırınım diyagramları gösterilmiştir. İşlenmemiş boraksın X-ışını kırınım diyagramında 15,0°; 30,6°; ve 34,1° 2 $\theta$  değerindeki pikler karakteristik boraks pikleridir (JCPDS 75-1078). Şekil 9.12.b'deki diyagram ise işlem sonrasında reaktör içindeki toz ürüne aittir. Süperkritik etanol ile boraks yapısından borik asit ekstraksiyonu sırasında boraks yapısındaki suyun da uzaklaştığını bu paternden anlamaktayız. 2 $\theta$  18,0°; 21,0°; ve 29,8° değerindeki pikler, Na<sub>2</sub>(B<sub>4</sub>O<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub>) yapısına aittir (JCPDS 30-1162).



**Şekil 9.12.** SKE ile ekstrakte edilen boraksın X-Işını kırınım diyagramı; **a.** boraks, **b.** ekstraksiyon sonrası reaktörde kalan ürün, (D-1)

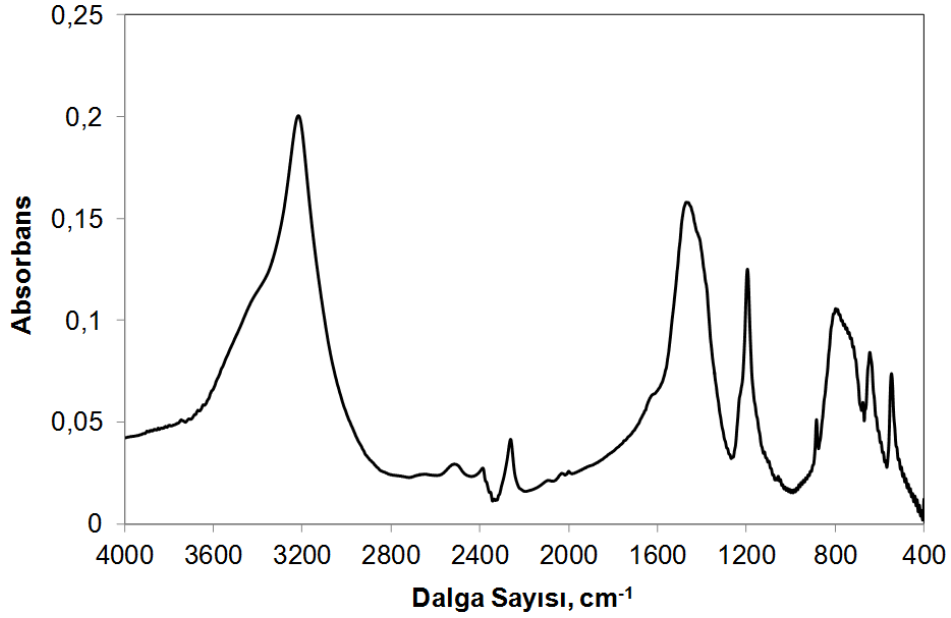
Şekil 9.13'te boraksın süperkritik etanol ile ekstraksiyonu sonrasında reaktör içinde kalan toz ürünün TG eğrisi verilmiştir. Kızıl ötesi spektrumunda tespit edilen hidroksil grupları 200°C'nin üzerinde polimerize olarak su molekülünü oluşturmakta ve yapıdan ayrılmaktadır. Bu grafikte kritik altı sıcaklıkta (200°C) etanol ile ekstraksiyon işlemine tabi tutulmuş boraks örneğine ait olduğundan yapıdaki suyun 200°C'nin üzerinde uzaklaşmaya başlaması ile uyumludur. 700°C'ye ulaşıldığında oluşan kütle kaybı yaklaşık %17,64 olarak belirlenmiştir. Bu değerde, boraks yapısında OH grupları olarak bulunan 2 mol su miktarı (%15,13) ile uyumludur.



**Şekil 9.13.** SKE ile ekstrakte edilen borakstan reaktör içinde kalan tozun TG eğrisi (D-1)

Süperkritik etanol ile ekstrakte edilen boraksta reaktör çıkışında etanol içinde çözülmüş olarak taşınan ürünün yapısında bir değişim olup olmadığı kızıl ötesi spektrofotometre ile incelendi. Şekil 9.14'te genişleme kabına geçen ürünün kızıl ötesi spektrumu gösterilmiştir. Buradaki

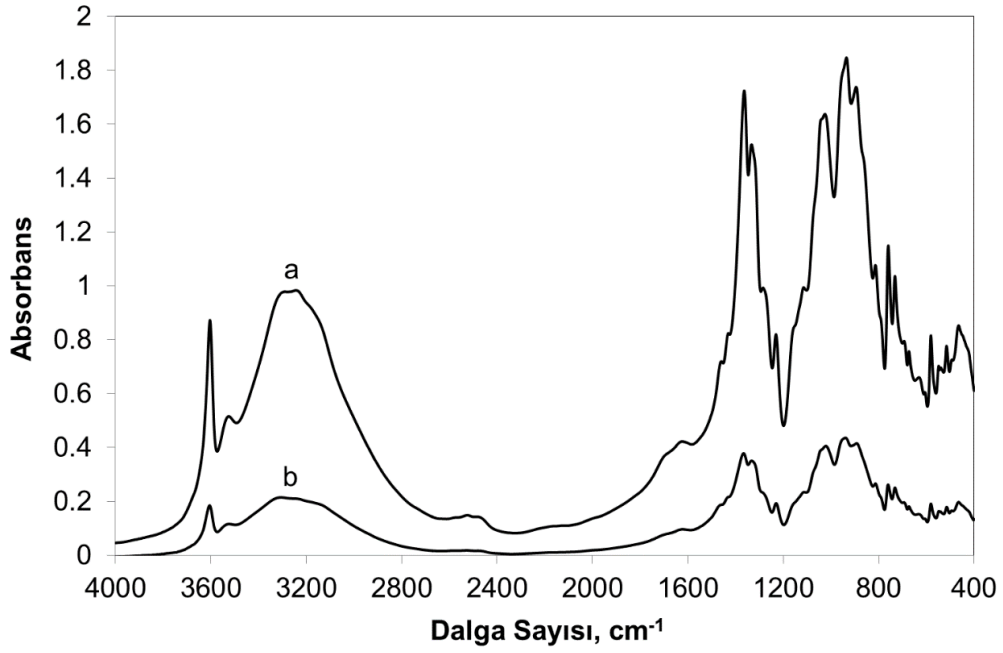
pikler borik asitin karakteristik pikleri (Şekil 9.7) pikleri ile örtüşmektedir. Kızıl ötesi spektrumunda görüldüğü gibi borakstan serbest hale geçerek süperkritik etanol ile taşınan borik asitin yapısında bir değişiklik olmamış ve esterleşme meydana gelmemiştir.



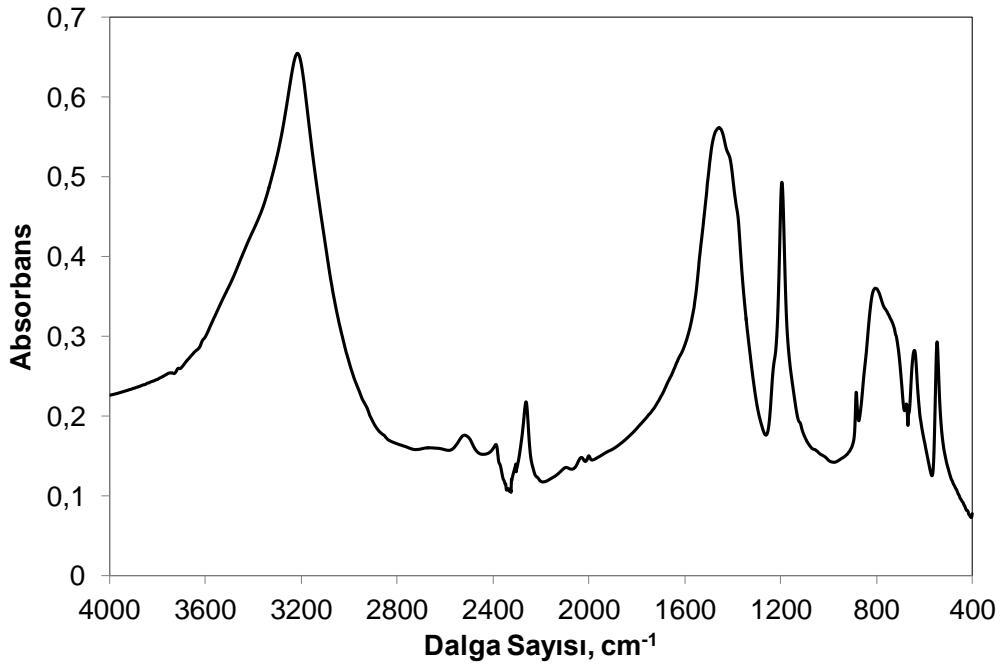
**Şekil 9.14** SKE ile ekstrakte edilen borakstan etanol ile taşınan toz ürünün IR spektrumu (D-1)

Şekil 9.15'te süperkritik etanol ile (250°C, 70 atm) ekstraksiyon işleminden geçirilmiş kolemanit mineralinin işlem öncesi ve sonrası IR spektrumları verilmiştir. Kolemanitin kızıl ötesi spektrumunda (Şekil 9.15.a) 1650 cm<sup>-1</sup> dalga sayısında görünen pik yapıdaki kristal suyunun bükülme titreşimine aittir. Ekstraksiyon işlemi sonrasında kolemanit yapısındaki suyun alındığı ve yapıda önemli bir değişiklik olmadığı iki spektrumun kıyaslamasından anlaşılmaktadır. Şekil 9.15'teki 1368 cm<sup>-1</sup> ve 1339 cm<sup>-1</sup> dalga sayılarındaki pikler  $\nu_{as}(B_3-O)$  yapısından; 1124 cm<sup>-1</sup> ve 1045 cm<sup>-1</sup> dalga sayılarındaki pikler  $\nu_{as}(B_4-O)$  yapısından; 945 cm<sup>-1</sup> ve 904 cm<sup>-1</sup> dalga sayılarındaki pikler  $\nu_s(B_3-O)$  yapısından; 762 cm<sup>-1</sup> ve 734 cm<sup>-1</sup> dalga sayılarındaki pikler  $\nu_s(B_4-O)$  yapısından kaynaklanmaktadır Jun vd. (1995)

Şekil 9.16'da ekstraksiyon sonrası süperkritik etanol ile genişleme kabına taşınan tozun IR spektrumu verilmiştir. Bu spektrumdaki piklerin borik asitin yapısındaki pikler ile örtüşmesinden dolayı etanol ile taşınan toz ürünün borik asit olduğu belirlenmiştir. Bu piklere karşılık gelen kimyasal bağ yapıları Tablo 9.5'te verilmiştir.



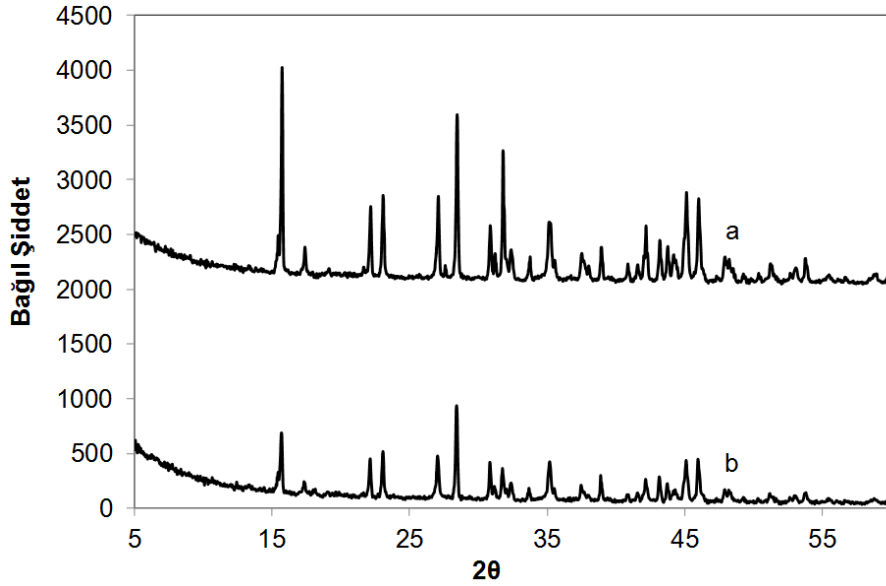
**Şekil 9.15.** SKE ile ekstrakte edilen kolemanitin IR spektrumları **a.** kolemanit, **b.** ekstraksiyon sonrası reaktörde kalan ürün, (D-4)



**Şekil 9.16.** SKE ile ekstrakte edilen kolemanitten genişleme kabına taşınan tozun IR spektrumu (D-4)

Şekil 9.17'de süperkritik etanol ile 250°C ve 70 atm basınç altındaki şartlarda işlenen kolemanitten reaktör içinde kalan toz ürün ile işlem öncesindeki kolemanitin X-ışını kırınım diyagramları gösterilmiştir. Kolemanit mineralinin X ışını kırınım diyagramında (Şekil 9.17.a) 15,69°; 22,20°; 23,08°; 28,49°; 35,16° ve 421,17° 2θ değerlerindeki pikler kolemanit yapısına ait karakteristik piklerdir (JCPDS 06-0331). Süperkritik etanol ile kolemanit yapısından borik

asit ekstraksiyonu işleminde kolemanit yapısında önemli bir değişimin olmadığını Şekil 9.17'deki iki diyagramın kıyaslamasından anlamaktayız.



**Şekil 9.17.** SKE ile ekstrakte edilen kolemanitin X-Işını kırınım diyagramı **a.** Kolemanit, **b.** Ekstraksiyon sonrası reaktörde kalan ürün (D-4)

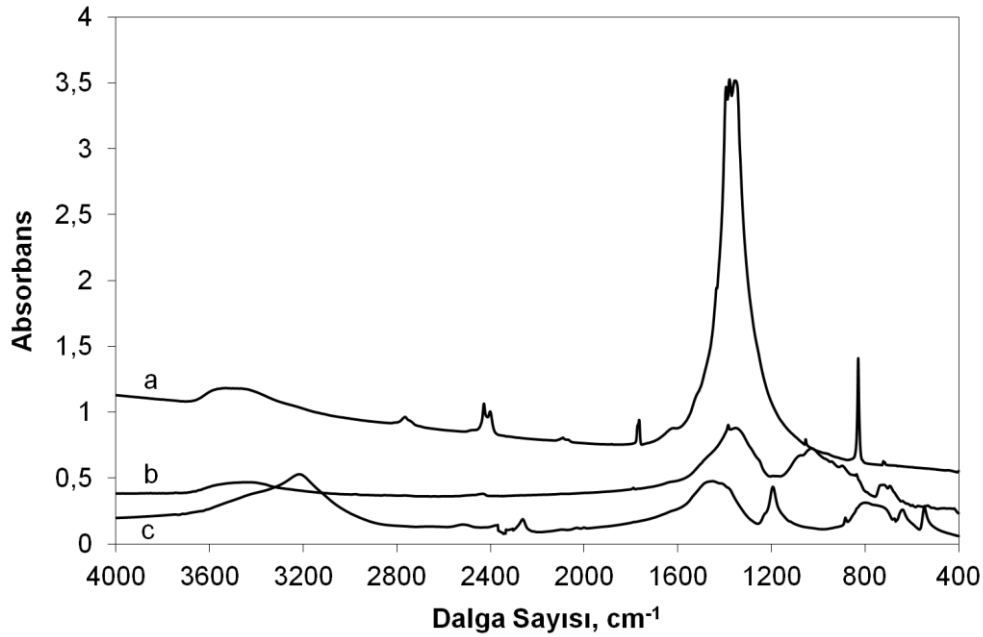
### 9.2.3. Süperkritik Etanol ile Çinko Nitrat Varlığında Borakstan Borik Asit Ekstraksiyonu Sonuçları

Borakstan 250°C'de 76 atm basınçta süperkritik etanol ile borik ekstraksiyon deneylerinde elde edilen sonuçlar Tablo 9.9'da verilmiştir. Ortama çinko nitrat eklenmesi boraks yapısının parçalanmasında önemli bir etkidir. Borik asit ekstraksiyonu yaklaşık olarak %2'den %11'e artmıştır. Ayrıca çinko nitrat miktarının artırılması ekstraksiyon verimini %19,70'e yükseltmiştir. Çinko nitratın asidik yapısından dolayı boraks yapısının bozunumun da etkili olduğu düşünülmüştür. Oldukça yavaş olan esterleşme reaksiyonlarında homojen katalizör olarak genelde mineral asitlerden HCl ve H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> kullanılırken, heterojen katalizörlerden katyon değiştirici reçineler (Amberlyst 15, Purolite CT179) kullanılmaktadır Kulkarni vd. (2007). Bu noktada, boraks yapısından ayrılan borik asit ile etanol arasında esterleşme reaksiyonunu ortamdaki çinko nitratın asit özelliğinden dolayı hızlandırması düşünülebilir. Ancak ortamda boraks yapısından ayrılan su esterleşme reaksiyonu oluşumuna engel oluşturacaktır.

**Tablo 9.9.** Çinko nitrat varlığında SKE ekstraksiyon deneyleri

Deney No	Sıcaklık, °C	Basınç, atm	Başlangıç Miktarı, g	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O, g	Katı/Sıvı oranı, g/mL	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH Çıkış, mL	Reaktörd kalan, %	Taşınım, %
1	250	76	5,0	1,01	0,1	48,9	70,4	11,8
2	250	75	5,0	2,01	0,1	49,0	77,0	19,7

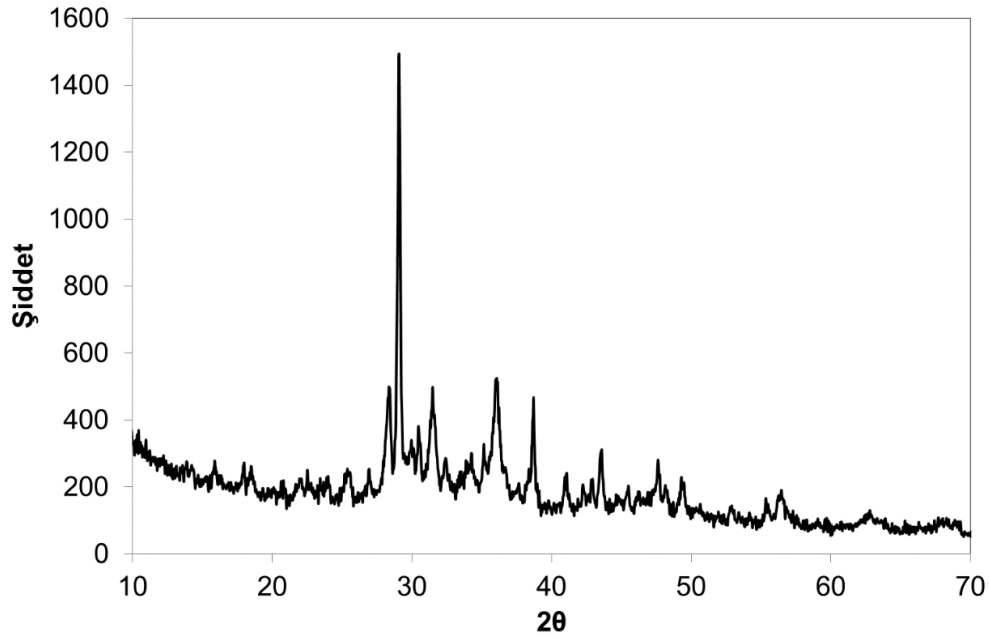
Süperkritik etanol ekstraksiyonunda çinko nitrat kullanımının etkisi araştırılmıştır. Bu amaç için boraks-etanol karışımına farklı miktarlarda çinko nitrat eklenmiş ve borik asit ekstraksiyonu üzerine etkisi incelenmiştir. Reaktör içinde kalan toz ile etanol ile ayrılan faz karakterize edilmiştir. Şekil 9.18'de ekstraksiyon işlemi sonrasında reaktörde kalan toz ile etanol içinde ayrılan ürünün FTIR spektrumları verilmiştir. Süperkritik etanol ile boraks yapısından ayrılarak genleşme kabına taşınan ürünün borik asit olduğu Şekil 9.18.c'deki kızıl ötesi spektrumunun piklerinden anlaşılmaktadır. Diğer taraftan reaktör içinde kalan toz ürünün Şekil 9.18.b'daki spektrumundaki 1354, 1018, 692  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısındaki pikler  $\text{NO}_3$  yapısının asimetrik titreşiminden (1380-1350  $\text{cm}^{-1}$ ) kaynaklanmaktadır Colthup vd. (1990). Dolayısıyla toz ürünün sodyum ve çinko nitrat tozları karışımı olduğu söylenebilir. Şekil 9.18.a'da çinko nitratın,  $(\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ , kızıl ötesi spektrumu verilmiştir. Bu spektrumdaki 3200  $\text{cm}^{-1}$  ve 1636  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayılarındaki pikler yapıdaki sudan kaynaklanmaktadır. Şekil 9.18.a ile Şekil 9.18.b'nin kıyaslanması sonucunda çinko nitratın yapısındaki kristal suyunun da süperkritik etanol tarafından ekstraktandığı 1636  $\text{cm}^{-1}$ 'daki pikin kaybolmasından anlaşılmaktadır.



**Şekil 9.18.** Çinko nitrat varlığında SKE ile ekstrakte edilen boraksın **a.** Çinko nitrat **b.** Reaktör içinde kalan **c.** Reaktör çıkışında elde edilen tozların IR spektrumları (D-2)

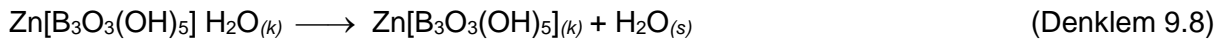
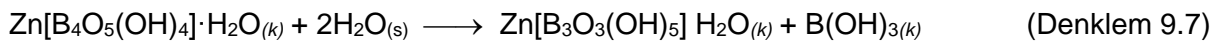
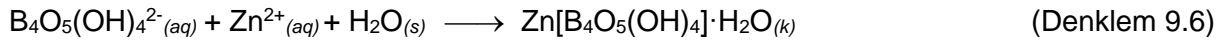
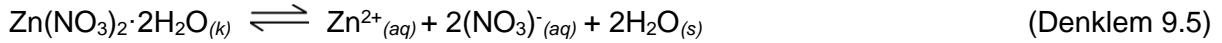
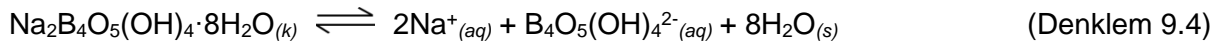
Şekil 9.19'da çinko nitrat varlığında borakstan borik asit ekstraksiyonunda reaktör içinde kalan tozun X ışını kırınım diyagramı verilmiştir. Bu diyagramın literatürdeki (JCPDS 79-2056) nolu patern ile karşılaştırılması sonucunda tozun büyük bir kısmının sodyum nitrat olduğu belirlenmiştir. Bu durumda toz ürünün içindeki ana bileşenin boraks yapısındaki  $\text{Na}^+$  ile çinko nitrat yapısındaki  $\text{NO}_3^-$  reaksiyonu sonucu oluşan  $\text{NaNO}_3$  olduğu pik şiddetlerinden anlaşılmaktadır.





**Şekil 9.19.** Çinko nitrat varlığında SKE ile ekstrakte edilen boraksın reaktör içinde kalan toz ürünün X-ışını kırınım diyagramı (D-2)

Boraks ve çinko nitrat çözeltileri 70°C'de karıştırıldığında aşağıdaki reaksiyonlar oluşur Gönen (2009).

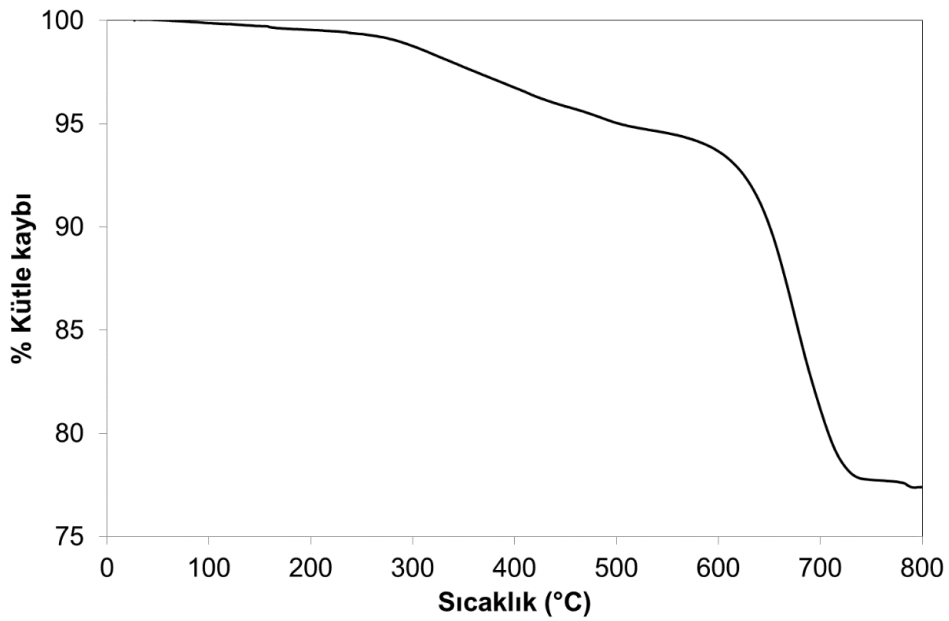


Oluşan  $\text{Zn}[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_5]_{(k)}$  süperkritik etanol içinde çinko oksit ve borik asite parçalanmakta ve borik asit etanol ile birlikte genleşme kabına geçmektedir Gönen vd. (2011).

Bu çalışmada ise boraks ve çinko nitrat karışımı etanol ile doğrudan karıştırılarak süperkritik şartlarda çalışılmıştır. Etanol içinde Denklem 9.4 ile Denklem 9.8 arasındaki reaksiyonların gerçekleşmesi beklenmektedir. Bu durumda reaktör içinde kalan katının sodyum nitrat ve oluşan çinko boratın parçalanmasından gelen çinko oksit olması gerektiği düşünülmektedir. Artan çinko nitrat/boraks oranı ile borik asit ekstraksiyon veriminin artacağı açıktır. Reaktörde kalan üründe çinko oksit olması durumunda IR spektrumunda  $400 \text{ cm}^{-1}$  de Zn-O pikinin olması gerekmektedir. Şekil 9.18'de görülen spektrumda  $400 \text{ cm}^{-1}$  de bir pik olmaması ZnO oluşmadığını göstermektedir. Örneğin Şekil 9.19'daki X-ışını kırınım diyagramında da  $31,65^\circ$ ;  $34,32^\circ$ ;  $36,16^\circ$   $2\theta$  değerlerinde ZnO'e ait piklerin Gönen (2009) olmaması karışıma eklenen

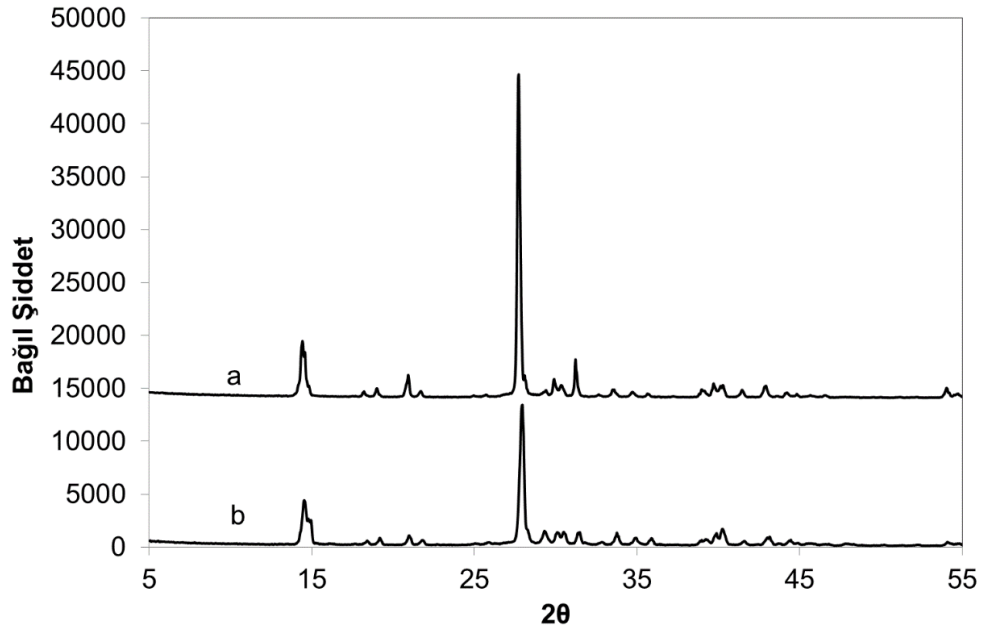
çinko nitratin çinko oksite dönüşmediğini göstermektedir. Bu durumda sodyum Denklem 9.8'e göre oluşan çinko boratın çinko nitrat varlığında çinko oksite dönüşmemiş olduğu anlaşılmıştır.

Şekil 9.20'de süperkritik etanol ile borakstan çinko nitrat varlığında borik asit eldesinde reaktör içinde kalan tozun TGA grafiği verilmiştir. 800°C'deki toplam kütle kaybı %22,62 olarak gerçekleşmiştir. Kütle kaybı iki adımda oluşmaktadır. Birinci adım 270°C'de başlamakta ve 590°C'de sonlanmaktadır. İkinci adım ise 600°C'de başlamakta 740°C'de sonlanmaktadır. İkinci bozunma adımının sodyum nitrat yapısının sodyum nitrit ve oksijene parçalanmasına ait olduğunu kütle kaybı değerinin (%17) teorik olarak 1 mol O<sub>2</sub>'nin yapıdan ayrılan değere (%18,8) yakın olmasından anlıyoruz.



**Şekil 9.20.** Çinko nitrat varlığında SKE ile ekstrakte edilen boraksın TG eğrisi (D-2)

Şekil 9.21'deki süperkritik etanol ile çinko nitrat varlığında borakstan borik asit ekstraksiyon işleminde etanol fazında çözünerek ayrılan ürünün toz halinin X-ışını kırınım diyagramı verilmiştir. Bu ürünün saf borik asitin X-ışını kırınım diyagramı ile kıyaslamasından sonra etanol içinde ayrılan ürünün borik asit olduğu anlaşılmaktadır.



**Şekil 9.21.** Çinko nitrat varlığında SKE ile ekstrakte edilen boraksın X ışını kırınım diyagramları  
**a.** Reaktör çıkışı toz **b.** Saf borik asit (D-2)

#### **9.2.4. Deneysel Dizayn ile Borakstan Süperkritik Etanol ile Borik Asit Ekstraksiyonu**

Model ve deney sonuçlarının arasındaki örtüşme Tablo 9.10'da gösterilmiştir. Deneysel verilerin Box-Behnken programı ile analizi sonucunda en iyi uyum sağlayan modelin Kuadratik model olduğu belirlenmiştir.

**Tablo 9.10.** Model denkliklerindeki uyumluluk analizi

Kaynak	Kareler toplamı	df	Kareler ortalaması	F değeri	P değeri	Belirleme
Ortalama & Toplam	4552,52	1	4552,52			
Doğrusal & Toplam	298,53	4	74,63	25,79	<0,0001	
2FI & Doğrusal	41,37	6	6,90	4,42	0,0064	
Kuadratik & 2FI	13,04	4	3,26	3,04	0,0537	Önerilen
Kübik & Kuadratik	14,32	8	1,79	14,91	0,0020	Benzeşen
Kalan	0,72	6	0,12			
Toplam	4920,51	29	169,67			

**Uyum Testleri**

Kaynak	Kareler toplamı	df	Kareler ortalaması	F değeri	P değeri	Belirleme
Doğrusal	69,00	20	3,45	30,08	0,0023	
2FI	27,62	14	1,97	17,21	0,0070	
Kuadratik	14,58	10	1,46	12,71	0,0129	Önerilen
Kübik	0,26	2	0,13	1,14	0,4058	Benzeşen
Hata	0,46	4	0,11			

**Model Özel İstatistikleri**

Kaynak	Standart Sapma	R <sup>2</sup>	Ayarlanmış R <sup>2</sup>	Tahmin edilen R <sup>2</sup>	Baskı	Belirleme
Doğrusal	1,70	0,8113	0,7798	0,7090	107,08	
2FI	1,25	0,9237	0,8813	0,7684	85,22	
Kuadratik	1,04	0,9591	0,9183	0,7699	84,69	Önerilen
Kübik	0,35	0,9980	0,9909	0,8958	38,35	Benzeşen

Kuadratik çözüm modeli için ANOVA ve uyum test sonuçları Tablo 9.11’de verilmiştir. Modellerin uyumlarını belirlemek amacı ile varyans analizi testi (ANOVA) uygulanmıştır. Analiz testi sonucunda bulunan F değeri (23,47) modelin önemli olduğu anlamına gelmektedir. P değerinin 0,05’ den (%95) küçük olduğu  $X_1$ ,  $X_2$ ,  $X_3$ ,  $X_4$ ,  $X_1X_2$ ,  $X_1X_4$ ,  $X_2^2$  terimleri önemli olarak tespit edilmiştir.

Borik asit ekstraksiyon verimi için yanıt fonksiyonu katsayıları Tablo 9.12’de verilmiştir.

**Tablo 9.11.** Kuadratik çözüm modeli için ANOVA ve uyum test sonuçları

Kaynak	Kareler toplamı	df	Kareler Toplamının Ortalaması	F Değeri	P Değeri	Belirleme
Model	352,94	14	25,21	23,47	< 0,0001	Önemli
X <sub>1</sub> -Sıcaklık	144,28	1	144,28	134,33	< 0,0001	
X <sub>2</sub> -Katı/Sıvı Oranı	127,86	1	127,86	119,04	< 0,0001	
X <sub>3</sub> -Parçacık Boyutu	20,65	1	20,65	19,22	0,0006	
X <sub>4</sub> -Bekleme Süresi	5,74	1	5,74	5,34	0,0365	
X <sub>1</sub> X <sub>2</sub>	23,14	1	23,14	21,54	0,0004	
X <sub>1</sub> X <sub>3</sub>	12,53	1	12,53	11,67	0,0042	
X <sub>1</sub> X <sub>4</sub>	3,08	1	3,08	2,87	0,1125	
X <sub>2</sub> X <sub>3</sub>	0,00	1	0,00	0,00	0,9622	
X <sub>2</sub> X <sub>4</sub>	1,92	1	1,92	1,79	0,2027	
X <sub>3</sub> X <sub>4</sub>	0,71	1	0,71	0,66	0,4312	
X <sub>1</sub> <sup>2</sup>	1,32	1	1,32	1,23	0,2868	
X <sub>2</sub> <sup>2</sup>	5,16	1	5,16	4,80	0,0458	
X <sub>3</sub> <sup>2</sup>	3,68	1	3,68	3,43	0,0854	
X <sub>4</sub> <sup>2</sup>	3,25	1	3,25	3,03	0,1037	
<b>Kalanlar</b>	15,04	14	1,07			
<b>Uyum eksikliği</b>	14,58	10	1,46	12,71	0,0129	Önemli
<b>Hata</b>	0,46	4	0,11			
<b>Toplam düzeltme</b>	367,98	28				

**Tablo 9.12.** %H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> verimi yanıt fonksiyonu katsayıları

Y <sub>H3BO3</sub>	Y <sub>H3BO3</sub>
B0	-24,0571
B1	0,3365
B2	14,4036
B3	0,1561
B4	-1,1003
B12	-1,9240
B13	-0,0017
B14	0,0035
B23	-0,0465
B24	5,5400
B34	-0,0039
B11	-0,0002
B22	1427,0670
B33	0,0016
B44	0,0283

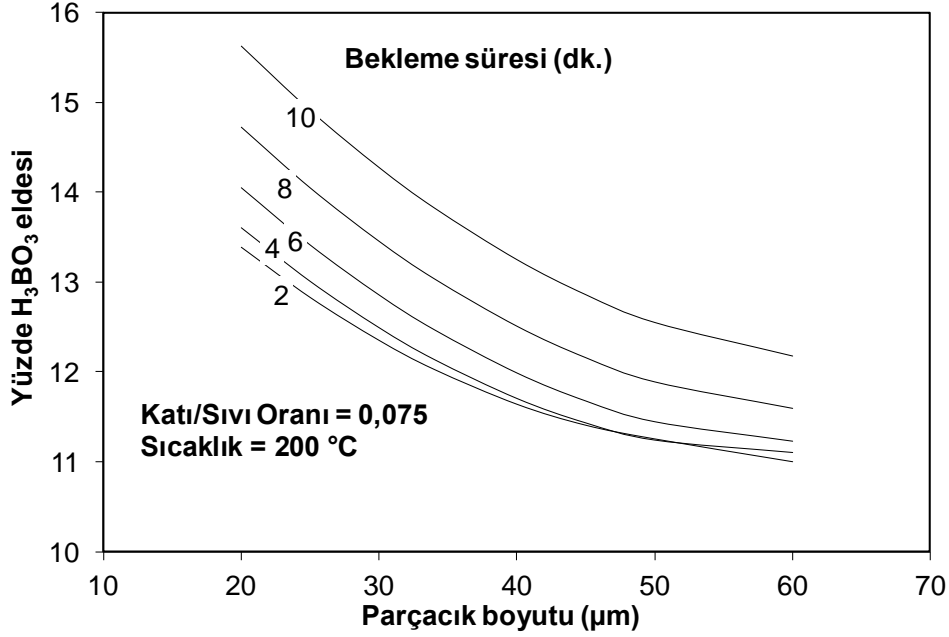
Deneyisel ve yanıt fonksiyonu ile tahmin edilen %H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> ekstraksiyon verilerinin karşılaştırılması ise Tablo 9.13'te verilmiştir. Tablo 9.12'de verilen yanıt fonksiyonu kullanılarak %H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> ekstraksiyonu tahminsel olarak hesaplanmıştır. Bununla birlikte Box-Behnken deneyisel dizayn programı kullanılarak elde edilen deneyisel verilerde bu tabloda verilmiştir. Deneyisel olarak bulunan ve yanıt fonksiyonu ile hesaplanan %H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> verileri karşılaştırıldığında bu iki parametrenin birbirleri ile çok uyumlu olduğu görülmektedir. Başka bir deyişle yanıt fonksiyonu ile tahmin edilen %H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> verileri deneyisel olarak belirlenen veriler ile başarılı bir şekilde örtüşmektedir.

**Tablo 9.13.** Deneyisel ve model ile tahmin edilen %H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> verilerinin karşılaştırılması

Sıra	Deneyisel % H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	Hesaplanan % H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>
1.	12,49	11,44
2.	14,35	13,88
3.	22,46	21,3
4.	17,99	17,01
5.	18,26	18,59
6.	11,64	12,39
7.	8,56	9,96
8.	9,53	8,67
9.	11,31	11,72
10.	15,17	15,33
11.	9,21	8,75
12.	15,69	16,58
13.	11,97	12,13
14.	17,8	17,93
15.	12,12	11,58
16.	13,39	13,4
17.	11,94	11,45
18.	15,5	16,59
19.	14,92	15,62
20.	6,51	7,84
21.	8,18	8,33
22.	9,29	9,01
23.	8,83	8,11
24.	10,79	9,56
25.	11,71	11,72
26.	8,05	8,7
27.	12,14	11,72
28.	11,54	11,72
29.	12,01	11,72

Sabit katı/sıvı oranı (0,075) ve sıcaklıkta (200°C), farklı bekleme sürelerinde parçacık boyutu ile yüzde H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> ekstraksiyonunun karşılaştırılması Şekil 9.22'de verilmiştir. Parçacık

boyutunun azalması ile  $H_3BO_3$  ekstraksiyonu %16'ya kadar artmıştır. Bununla birlikte 20  $\mu m$  parçacık boyutunda bekleme sürelerinin 2 dk.'dan 10 dk.'ya artırılması ile birlikte de  $H_3BO_3$  ekstraksiyon verimi sırası ile %13' den %16' ya artmıştır. Bu artışın sebebi, bu şartlarda boraksın bekletilmesi ile yapısının daha kolay bozulması ve dolayısıyla serbest kalan  $B_2O_3$ 'ün etanolde hızlıca çözünmesidir. Belirlenen spesifik deneysel şartlarda, optimal sıcaklık/katı-sıvı oranı/bekleme süresi/parçacık boyutunda (200°C/0,075/10 dk./20  $\mu m$ ), en yüksek  $H_3BO_3$  verimi yaklaşık %16 olarak tespit edilmiştir.

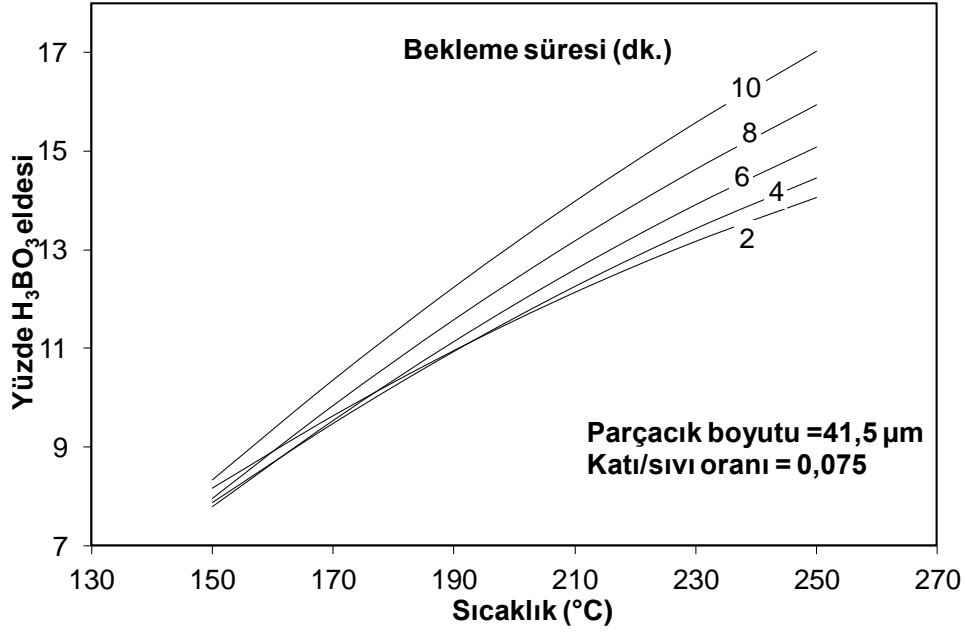


**Şekil 9.22.** Farklı bekleme sürelerinde parçacık boyutu ile yüzde  $H_3BO_3$  ekstraksiyonunun karşılaştırılması

Sabit katı/sıvı oranı (0,075) ve parçacık boyutunda (41,5  $\mu m$ ), farklı bekleme sürelerinde sıcaklık ile  $H_3BO_3$  ekstraksiyonunun karşılaştırılması Şekil 9.23'te verilmiştir. Ekstraksiyon deneylerinde sıcaklığın artırılması ile  $H_3BO_3$  ekstraksiyonu %17'ye kadar artmıştır. Bununla birlikte 250°C'deki sıcaklıkta bekleme sürelerinin 2 dak'dan 10 dk.'ya artırılması ile birlikte de  $H_3BO_3$  ekstraksiyonu sırası ile %14'den %17' ye artmıştır. Belirlenen spesifik deneysel şartlarda en yüksek yüzde  $H_3BO_3$  verimi (%17) sıcaklık ve bekleme süresinin en yüksek olduğu değerlerde elde edilmiştir.

Sabit bekleme süresi (10 dk.) ve parçacık boyutunda (41,5  $\mu m$ ), farklı katı/sıvı oranlarında sıcaklık ile  $H_3BO_3$  ekstraksiyon verimlerinin karşılaştırılması Şekil 9.24'te verilmiştir. Bu grafikten anlaşılacağı üzere sıcaklığın artırılması ile  $H_3BO_3$  ekstraksiyonu yaklaşık olarak % 23'e ulaşmıştır. Bununla birlikte 250°C'de katı/sıvı oranının 0,1'den 0,05'e düşürülmesi ile birlikte de  $H_3BO_3$  ekstraksiyonu sırası ile %13'den %23'e artmıştır. Belirlenen spesifik deneysel şartlarda en yüksek  $H_3BO_3$  ekstraksiyon verimi (%23) optimal sıcaklık/katı-sıvı oranı/bekleme

süresi/parçacık boyutunda (250°C/0,05/10 dk./41,5 µm) elde edilmiştir. ANOVA analiz tablosunda verildiği üzere sıcaklık, katı/sıvı oranı, parçacık boyutu ve bekleme süresi olarak denenen dört değişken parametre ( $X_1$ ,  $X_2$ ,  $X_3$ ,  $X_4$ ) ile bunlardan sıcaklık/katı-sıvı oranı ( $X_1$ ,  $X_2$ ) ve sıcaklık/parçacık boyutu ( $X_1$ ,  $X_3$ ) aralarındaki etkileşimlerin önemli olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca ANOVA analiz tablosu verilerine göre (Tablo 9.11) en önemli değişkenin katı/sıvı oranı ( $X_2^2$ ) olduğu da ortaya konmuştur.



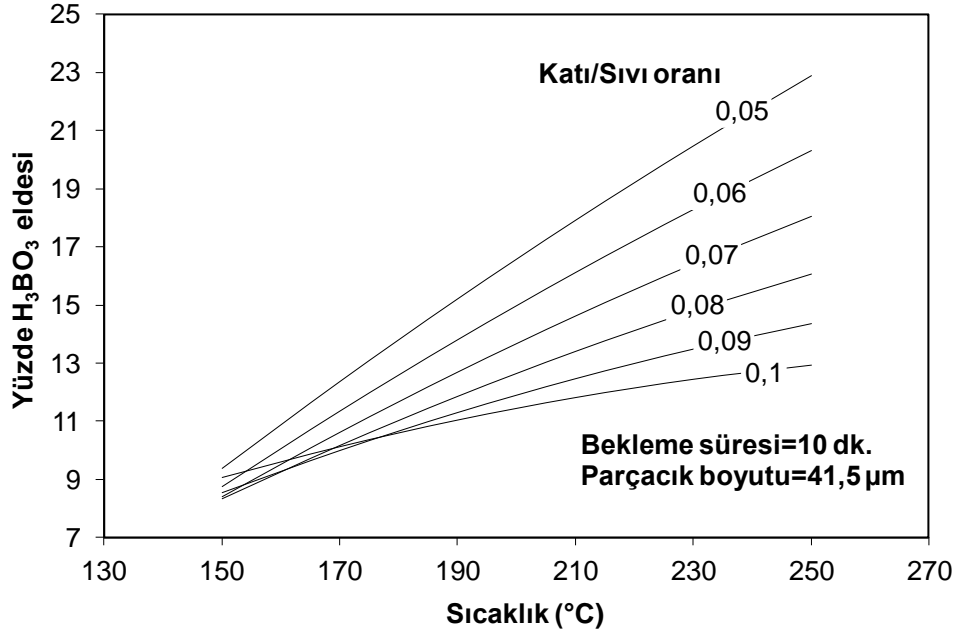
**Şekil 9.23.** Farklı bekleme sürelerinde sıcaklık ile yüzde  $H_3BO_3$  ekstraksiyonunun karşılaştırılması

ANOVA analiz tablosunda verildiği üzere sıcaklık/parçacık boyutu ( $X_1, X_3$ ) aralarındaki etkileşimlerin önemli olduğu tespit edilmiştir. Dolayısı ile borik asit ekstraksiyon veriminde birbiri ile etkileşiminin önemli olduğu sıcaklık ve parçacık boyutunun değişimleri Şekil 9.25'te incelenmiştir. Bu grafikte bekleme süresi (10 dk.) ve katı/sıvı oranı (0,075) sabit tutularak diğer iki parametre değiştirilmiştir. 250°C deneysel sıcaklıkta parçacık boyutunun 60 µm'den 20 µm'e düşürülmesi ile birlikte de yüzde  $H_3BO_3$  ekstraksiyon verimi sırası ile yaklaşık %15'den %21'e artmıştır. Belirlenen spesifik deneysel şartlarda en yüksek yüzde  $H_3BO_3$  eldesi (%21) optimal sıcaklık/katı-sıvı oranı/bekleme süresi/parçacık boyutunda (250°C/0,075/10 dk./20 µm) elde edilmiştir.

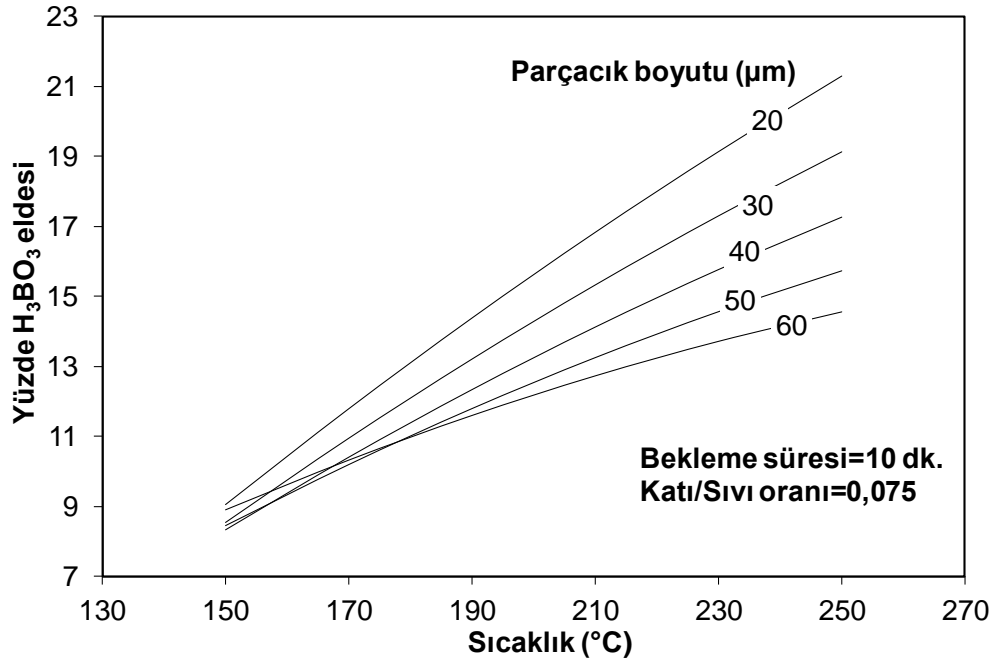
Katı/sıvı oranı (0,075) ve deneysel sıcaklık (200°C) sabit tutulup,  $H_3BO_3$  ekstraksiyon veriminin farklı bekleme süreleri ve parçacık boyutları ile değişimi Şekil 9.26'da verilmiştir. 10 dak bekleme süresinde parçacık boyutunun 60 µm' den 20 µm' ye düşürülmesi  $H_3BO_3$  ekstraksiyon verimini yaklaşık %12' den %16' ya arttırmıştır. Belirlenen spesifik deneysel şartlarda en



yüksek  $H_3BO_3$  verimi (%16) optimal sıcaklık  $200^\circ C$ ; katı/sıvı oranı 0,075; bekleme süresi 10 dk.; parçacık boyutu  $20 \mu m$ 'de elde edilmiştir.



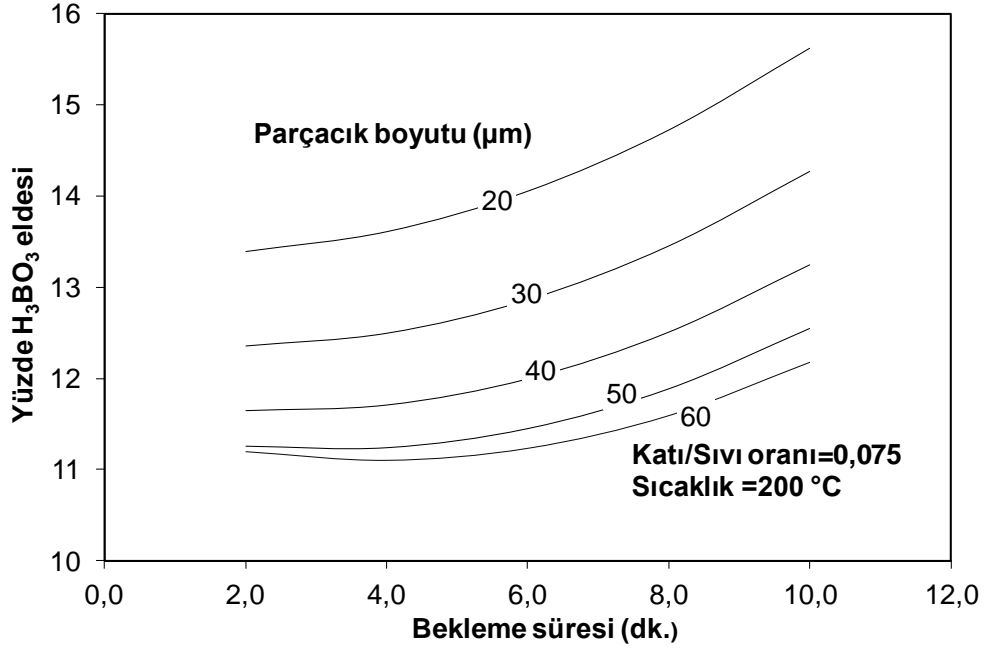
Şekil 9.24. Farklı katı/sıvı oranlarında sıcaklık ile yüzde  $H_3BO_3$  ekstraksiyonunun karşılaştırılması



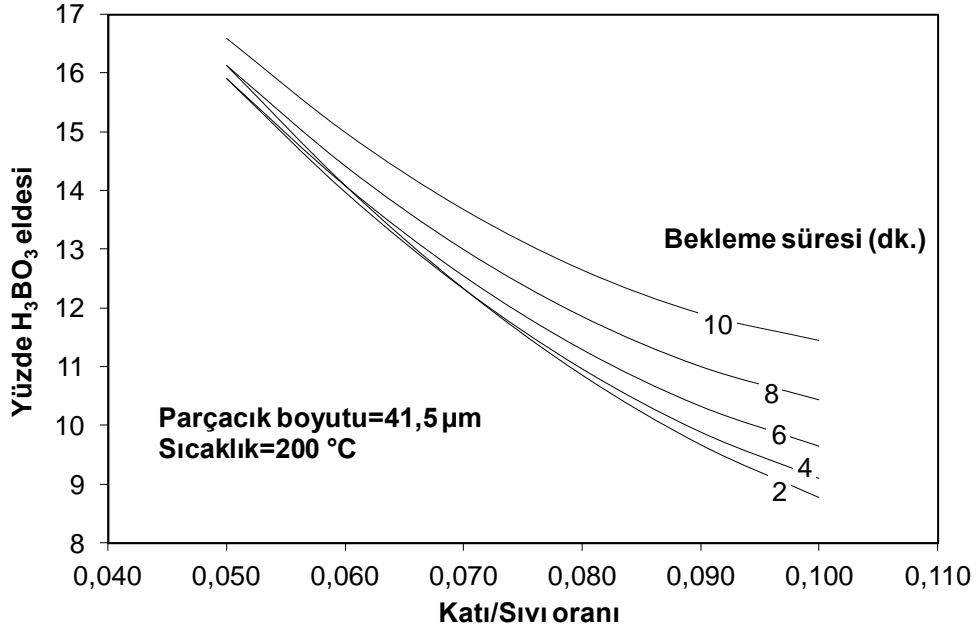
Şekil 9.25. Farklı parçacık boyutlarında sıcaklık ile yüzde  $H_3BO_3$  ekstraksiyon verimlerinin karşılaştırılması

Sabit sıcaklık ( $200^\circ C$ ) ve parçacık boyutunda ( $41,5 \mu m$ ), farklı bekleme sürelerinde katı/sıvı oranı ile yüzde  $H_3BO_3$  ekstraksiyonunun karşılaştırılması Şekil 9.27' de verilmiştir. Katı/sıvı oranının düşürülmesi ile yüzde  $H_3BO_3$  ekstraksiyonu %17' ye kadar artmıştır. Bununla birlikte

0,05 katı/sıvı oranında bekleme sürelerinin 2 dk.' den 10 dk.' ya artırılması ile birlikte de yüzde  $H_3BO_3$  ekstraksiyonu sırası ile %16'dan % 17'ye artmıştır. Belirlenen spesifik deneysel şartlarda en yüksek yüzde  $H_3BO_3$  eldesi (%17) optimal sıcaklık/katı-sıvı oranı/bekleme süresi/parçacık boyutunda (200°C/0,05/10 dk./41,5  $\mu m$ ) elde edilmiştir.



**Şekil 9.26.** Farklı parçacık boyutlarında bekleme süresi ile yüzde  $H_3BO_3$  ekstraksiyonunun karşılaştırılması



**Şekil 9.27.** Farklı bekleme sürelerinde katı/sıvı oranı ile yüzde  $H_3BO_3$  ekstraksiyonunun karşılaştırılması

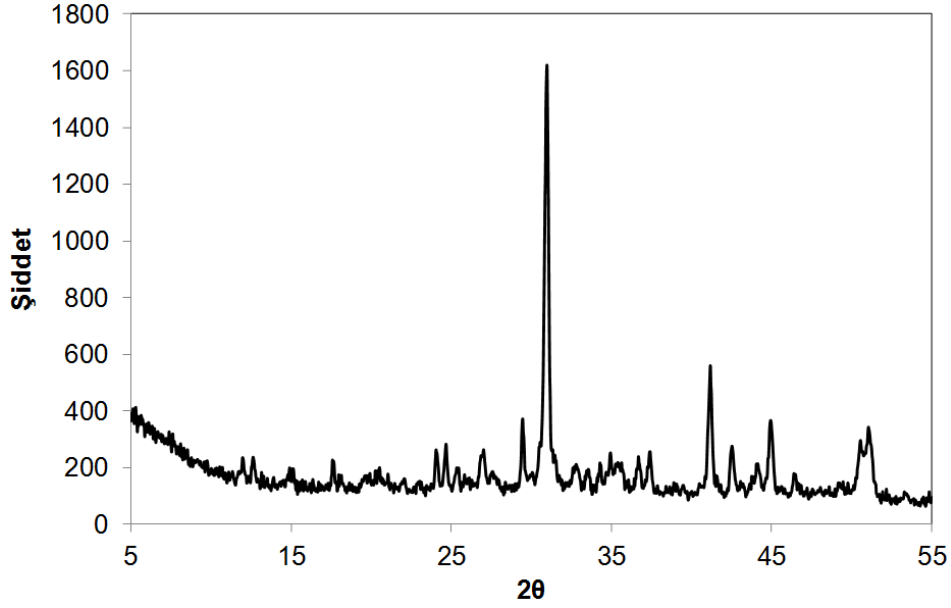
### 9.2.5. Süperkritik Etanol ile Tinkalden Borik Asit Ekstraksiyonu

Mineral içindeki safsızlıkların ekstraksiyon verimine etkilerini araştırmak için boraks ekstraksiyon deneylerindeki optimum şartlar kullanılarak tinkal minerali için de ekstraksiyon deneyleri yapılmıştır. Etanol ile taşınan sıvı fazın ve reaktör içinde kalan katı fazın bor içerikleri analitik titrasyonla belirlenmiştir. Tablo 9.14'te tinkal mineralinden etanol ile ekstraksiyon deneylerinin sonuçları verilmiştir. Deney 4 ile Deney 6 mukayese edildiğinde 63 mikrondaki borik asit veriminin daha az olduğu görülmüştür. Parçacık boyutu yüzey alanı ile doğrudan ilişkili olduğundan parçacık boyutu düştükçe yüzey alanı artmakta ve yüzde borik asit verimi de %22,98'den %24,75'e yükseldiği görülmektedir. Deney sonuçları genel olarak değerlendirildiğinde ise 250°C'de ve katı/sıvı oranının 0,05 olduğu şartlarda borik asit ekstraksiyon verimi yaklaşık %32 bulunmuştur. Tinkal mineralinden süpekrkritik etanol ile elde edilen borik asit ekstraksiyon verimleri endüstriyel ölçekteki uygulamalar için oldukça düşüktür. Dolayısıyla bu yöntemin pratikte hayata geçirilmesi için verim değerlerinin yükseltilmesi gerekmektedir.

**Tablo 9.14.** Tinkal mineralinden etanol ile ekstraksiyon deneylerinin sonuçları

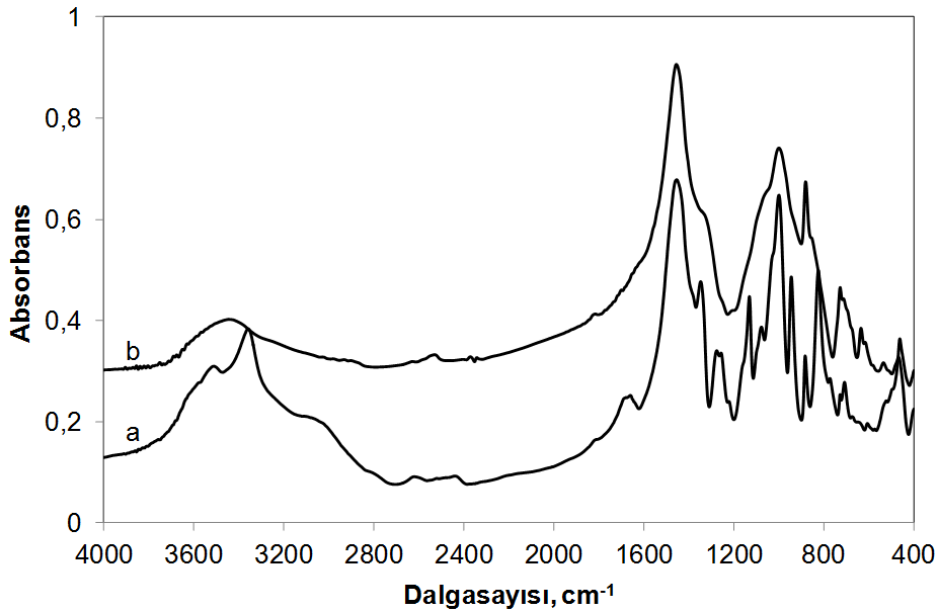
Deney No	Reaktör içinde kalan, g	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH çıkış, mL	Başlangıç H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> miktarı, g	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> çıkış, g	Reaktör içinde kalan H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> , g	%H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> ekstraksiyon verimi
1	1,5	48	1,2	0,4	0,9	32,7
2	2,4	48,5	1,8	0,5	1,4	28,7
3	2,5	47,5	1,6	0,5	1,1	29,6
4	1,6	48	1,3	0,3	1,0	23,0
5	1,5	48	1,2	0,3	0,9	25,3
6	1,6	48,5	1,1	0,3	0,8	24,8
7	1,6	48	1,2	0,3	0,9	22,2

Şekil 9.28'de süperkritik etanol ile 250°C'de ve 74 atm basınçta işlenen tinkalden reaktör içinde kalan toz ürünün X-ışını kırınım diyagramı gösterilmiştir. Tinkal mineralinden ekstraksiyon sonrasında reaktör içinde kalan toz ürünün X-ışını kırınım diyagramına göre boraksın yanında, kalsit, dolomit, sodyum karbonat ve kuvars gibi safsızlıklar da tespit edilmiştir. (JCPDS 75–1078) nolu X ışını paternine göre 2θ 15,0°; 18,1°; 20,0°; 30,8°; 34,3°; 37,8°; 47,5°'de gözlenen pikler boraksa aittir. Diğer taraftan bor elementi susuz sodyum borat (Na<sub>2</sub>O.B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ve tinkalkonit (Na<sub>2</sub>O.B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.5H<sub>2</sub>O) yapısı olarak da bulunmaktadır. X ışınım diyagramları veri tabanı araştırmasından 29,39°'deki pik kalsite (JCPDS 81–2027); 25,85°'deki pik kuvarsa (JCPDS 81–1665); 31,56°'deki pik dolomite (JCPDS 79–1346); 30,63°'deki pik tinkalkonite (JCPDS 79–1529) ait piklerdir.



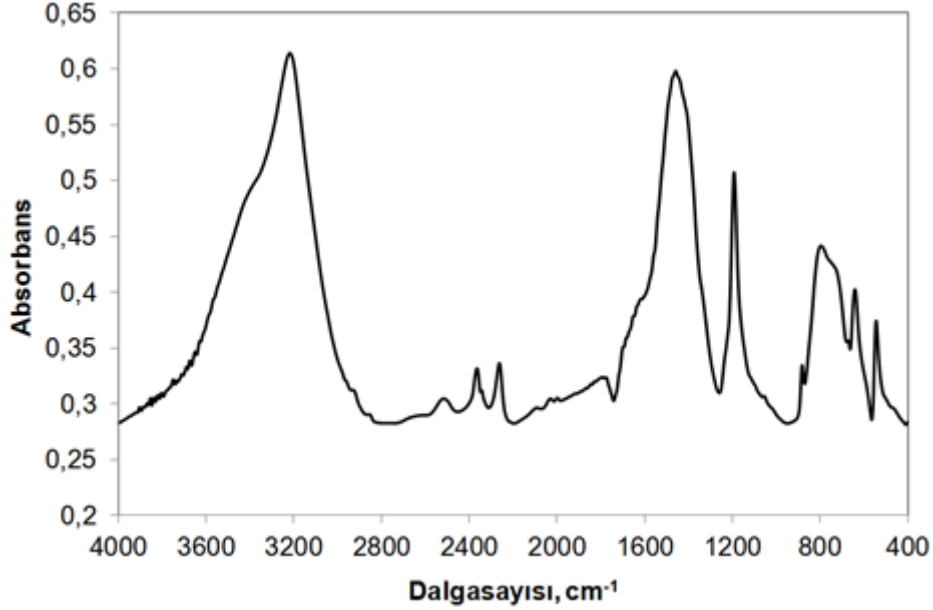
**Şekil 9.28.** SKE ile ekstrakte edilen tinkalin reaktör içinde kalan toz ürünün X- ışını kırınım diyagramı (D-2)

Şekil 9.29' da a) tinkal ve b) süperkritik etanol ile işlenmiş tinkalden reaktör içinde kalan tozun kızıl ötesi spektrumları verilmiştir. Tinkalin yapısında bulunan kristal suyu  $3300-3500\text{ cm}^{-1}$  dalga sayısında O-H gruplarının titreşiminden ayrıca  $1650\text{ cm}^{-1}$  dalga sayısında su molekülünün bükülme titreşimlerini göstermektedir. Süperkritik etanol ile işlendikten sonra tinkal yapısındaki kristal suyun etanol tarafından ekstraktlandığı  $1650\text{ cm}^{-1}$  dalga sayısındaki pikin kaybolmasından ve  $3200-3600\text{ cm}^{-1}$  aralığındaki pikin şiddet ve genişliğinin azalması hidroksil gruplarının yapıda değişikliğe uğradığını göstermektedir.



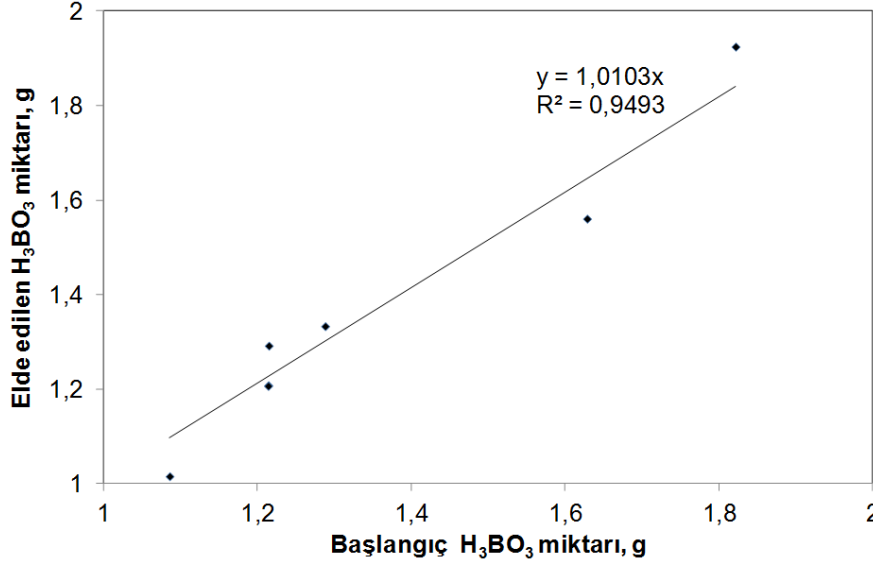
**Şekil 9.29.** Kızıl ötesi spektrumları a. hammadde (tinkal), b. SKE ile ekstrakte edilen tinkalden reaktör içinde kalan toz (D-2)

Reaktör çıkışında etanol içinde çözülmüş olarak taşınan ürün kristalize edilerek etanolden ayrılmıştır. Elde edilen ürünün kimyasal bağları kızıl ötesi spektrofotometre ile incelenmiştir. Şekil 9.30'da elde edilen toz ürünün kızıl ötesi spektrumu verilmiştir. Kristalize edilen ürünün spektrumundaki 1454, 1192, 880, 790, 640 ve 546  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayılarındaki piklerin karakteristik borik asit pikleri olduğu görülmüştür Gönen (2009). Süperkritik etanol ile tinkal yapısından ayrılan borik asitin yapısında bir değişiklik olmamaktadır.



**Şekil 9.30.** SKE ile ekstrakte edilen tinkalden etanol ile taşınan toz ürünün kızıl ötesi spektrumu (D-2)

Şekil 9.31'de tinkal mineralinden süperkritik etanol ile borik asit ekstraksiyonu işlemlerinde Tablo 9.14'teki veriler kullanılarak deneylerde borik asit kütle denklik hesaplamaları grafiğe aktarılmıştır. Görüleceği üzere mineral içinde başlangıçta belirlenen borik asit miktarının ekstraksiyon sonunda bir kısmı katı fazda bir bölümünde etanol fazında tespit edilmiştir. Reaktöre giren ile hem katı hemde sıvı fazdaki borik asit miktarları kıyaslandığında deneylerde madde denkliği 0,94  $R^2$  değeri ile sağlanmıştır.

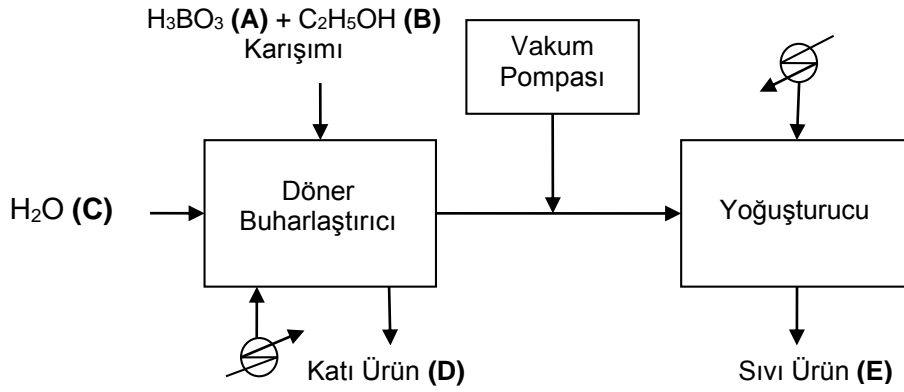


**Şekil 9.31.** Tinkal ekstraksiyonunda sisteme giren- sistemden çıkan H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> karşılaştırma

#### 9.2.6. Etanol-Borik Asit Karışımının Ayırıştırılması

Lahoda tarafından su içinde çözünen borik asitin diğer katılardan ve su ortamından ayırıştırılmasında esterleşme reaksiyonu kullanılmıştır Lahoda (1985). Bu çalışmada, borik asit ve radyoaktif katıları içeren suyun içinden borik asiti ayırma ve geri kazanma prosesi geliştirilmiştir. İlk adımda, su katıdan buharlaştırma yoluyla ayrılmış; daha sonra ise metanol, etanol, propanol, izopropanol içeren gruptan alkol seçilmiş ve kalan katının üzerine en az 1,4 katı olacak şekilde eklenmiştir. Oluşan bor alkoksit buharlaştırılarak katı fazdan ayrılmıştır. Buharlaştırılarak ayrılan bor alkoksit su eklenerek borik asit ve alkol oluşturması sağlanmıştır. Sonuç olarak, oluşan karışımdaki alkol, borik asitten alkolün buharlaştırılmasıyla ayrılmaktadır.

Bu bilgiler ışığında borik asitin, etanolden ayırıştırılması deneylerinde vakum ve sıcaklık parametrelerinin etanol geri kazanımına etkisi araştırılmıştır. Şekil 9.32'de döner buharlaştırıcı etrafında kurulan kütle denkleği akış diyagramı verilmiştir. Bu ayırıştırma düzeneğinde alkol-borik asit karışımı vakum altında ve farklı parametreler ile ayırıştırılmıştır.



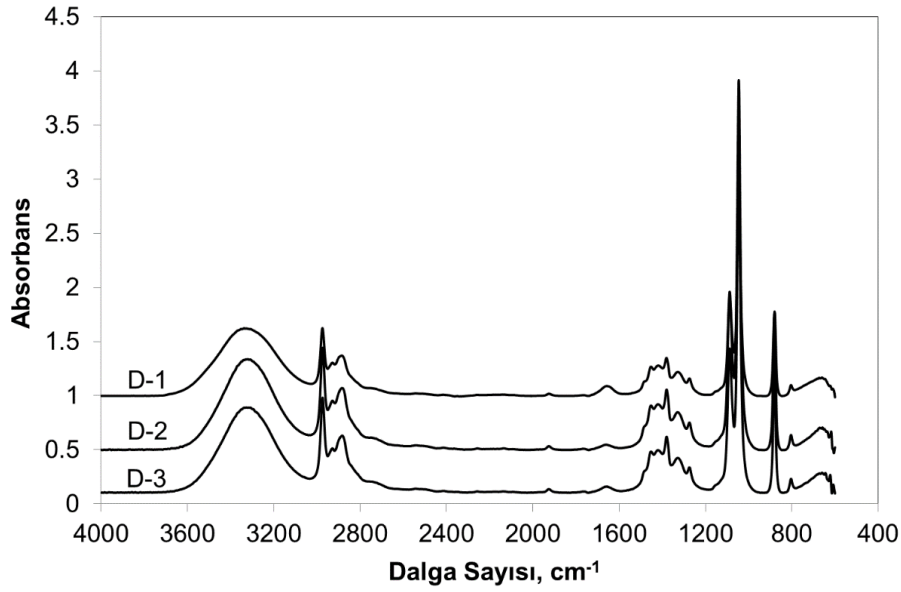
**Şekil 9.32.** Döner buharlaştırıcı kütle denklik şeması

Ayrıştırma deneylerinde buharlaştırma kabında kalan toz ürün tartım ile alkol fazına geçen ürün ise analitik olarak tespit edilmiştir. Deneylerde elde edilen sonuçlar Tablo 9.15'te özetlenmiştir. 78°C'de gerçekleştirilen Deney 1'de yaklaşık olarak ilk 90 dakika zarfında vakum uygulanmamıştır. Ancak bu süre içerisinde borik asit-etanol karışımından etanol buharlaşmadığı gözlenmiştir. 2-3 dakika 400-600 mmHg'da vakum uygulanmasıyla etanol karışımdan ayrılmaya başlamıştır. Sıcaklık parametresinin ayrıştırmaya etkisini inceleyebilmek için 40-78°C aralığında deneyler yürütülmüştür. 40°C'de gerçekleştirilen Deney 5'te başlangıçtaki borik asitin %46,40'ı katı olarak etanol fazından ayrılmıştır. Sıcaklık arttıkça sıvı faza geçen borik asit miktarının da arttığı tespit edilmiştir. Bu durumun nedeni sıcaklığın artması ile borik asit alkol arasındaki esterleşme reaksiyonu hızı da artmaktadır. Ayrıca, Şekil 9.9.a'daki trietil borata ait kızıl ötesi spektrumu ile Şekil 9.33' teki sıvı fazın kızıl ötesi spektrumları mukayese edildiğinde, 1490 cm<sup>-1</sup>'deki pik sıvı faz içinde az bir miktarda da olsa trietil boratın olduğu göstermektedir Hısım (2009). Deney 6'da ise boraks deneylerinden elde edilen alkol fazı ayrıştırma işlemlerine tabi tutulmuştur. Ancak alkol içinde ürünün %80'nin yine alkol fazında taşındığı tespit edilmiştir.

**Tablo 9.15.** Etanol-borik asit ayrıştırma deney sonuçları

Deney No	Sıcaklık, °C	Süre, dk.	A (g)	B (mL)	C (mL)	D (g)	E (g)	D+E (g)
1	78	108	4,72	50	0	1,69	3,08	4,77
2	70	20	4,72	50	0	1,72	2,87	4,59
3	60	36	4,72	50	0	1,76	2,73	4,49
4	50	65	4,72	50	0	2,06	2,51	4,57
5	40	125	4,72	50	0	2,19	2,23	4,42
6	50	65	0,55	48	0	0,06	0,44	0,50
7	78	15	4,72	50+7	7	3,89	0,67	4,56

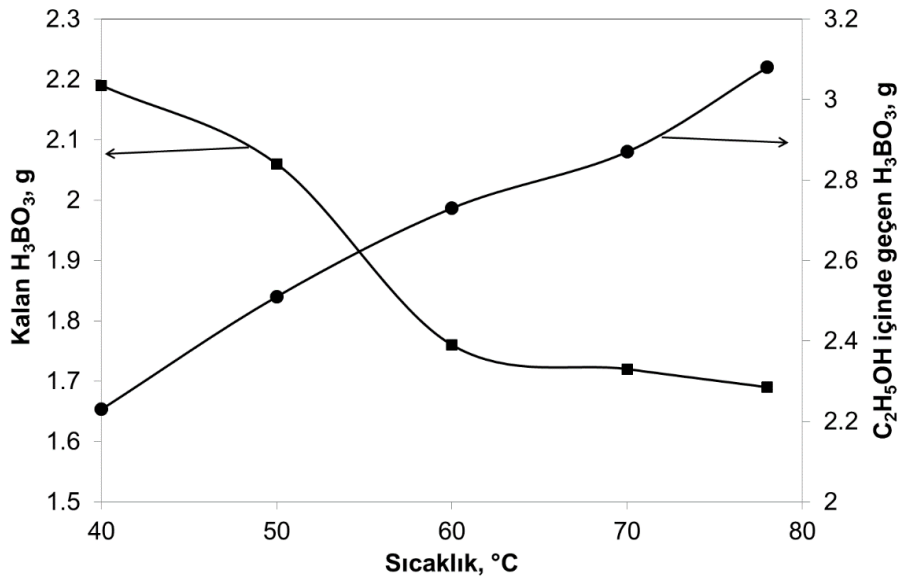
**A:** Başlangıç  $H_3BO_3$  miktarı, g; **B:** Başlangıç  $C_2H_5OH$  miktarı, mL; **C:** İlave Edilen  $H_2O$  miktarı, mL; **D:** Katı  $H_3BO_3$  miktarı, g; **E:**  $C_2H_5OH$  içindeki  $H_3BO_3$  miktarı, g.



**Şekil 9.33.** Borik asitten ayrıştırılan etanolün kızıl ötesi spektrumları

Şekil 9.34'te sıcaklık ile buharlaştırma kabında kalan ve etanol ile ayrılan borik asit karşılaştırılması verilmiştir. Sıvı fazda bor miktarı analitik titrasyonu ile belirlenmiştir. Sıcaklık artışına paralel olarak etanol ile taşınan borik asit miktarı da artmaktadır.

Trietil boratın kaynama noktası 117°C'dir Docks (2000). Yapılan deneylerde 600 mmHg'de 40-78°C'da buharlaşan fazın trietil borat değil monoetil veya dietil borat gibi daha düşük kaynama noktalı bir bileşik veya trietil borat ile etanol oluşturduğu azeotropik bir karışım olması gerekir.



**Şekil 9.34.** Etanol-borik asit ayırma işlemi sonuçları

Karışıma su eklenmesi ile oluşan esterin hidrolize uğrayarak borik asit oluşturacağı belirlenmiştir. Deney 7'de etanol-borik asit karışımına 7 mL deiyonize su ilave edilerek deney



gerçekleştirilmiştir. Deney 7, Deney 1 ile kıyaslandığında ilave edilen suyun ayrıştırma verimine etkisi görülmektedir. Deney 1’de %35,8 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> ayrılırken, Deney 7’de %82,4 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> ayrıştırılmıştır.

Diğer taraftan saf trietil borat Sigma Aldrich katologunda 100 mL’si 42 €, 500 mL’si 154 € fiyata sahiptir. Süperkritik etanol ekstraksiyonu ile elde edilen ürün borik asiti ayırmaksızın da bir ekonomik değere sahip olabilir.

### 9.3. Süperkritik CO<sub>2</sub> ile Kolemanitten Borik Asit Ekstraksiyon Sonuçları

Kolemanitten CO<sub>2</sub> ile süperkritik şartlarda borik asit ekstraksiyonu deneylerinde başlangıçtaki kolemanitin %B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içeriği analitik titrasyon ile belirlenmiştir. Başlangıçta reaktöre yerleştirilen kolemanitin B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> yüzdesinden yola çıkılarak içindeki borik asit miktarı bulunmuştur. Reaksiyon sonunda çözeltiliye alınan borik asit miktarları da analitik ve gravimetrik olarak belirlenmiş ve deneylere ait veriler Tablo 9.16’da gösterilmiştir. Kolemanit mineralinde borik asit ekstraksiyon verimi aşağıdaki bağıntı (Denklemler 9.9) yardımı ile hesaplanmıştır.

$$\% H_3BO_3 = \frac{\text{Sıvı fazda ekstraktlanan } H_3BO_3, g}{\text{Katı fazda bulunan } H_3BO_3, g} \times 100 \quad (\text{Denklemler 9.9})$$

CO<sub>2</sub> ile kolemanit arasındaki toplam reaksiyon Denklem 8.2’de verilmişti. Kolemanit minerali su içinde çözünmediğinden dolayı sulu ortamda çözünen CO<sub>2</sub> ile arasındaki reaksiyon heterojen bir reaksiyondur. CO<sub>2</sub> gazının çözünürlüğü sıcaklık ile ters orantılı; basınç ile doğru orantılı olarak değişeceğinden reaksiyonu hızlandırması beklenen iki parametre basınç ve sıcaklıktır. Diğer taraftan reaksiyon hızının sıcaklık ile doğru orantılı olarak değiştiği bilinmektedir.

Kolemanit ile CO<sub>2</sub> arasında meydana gelen heterojen reaksiyonda öngörülen adımlar aşağıda verilmiştir:

1. CO<sub>2</sub> gazının su içinde çözünmesi,
2. Karbonik asitin (H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) oluşması ve ortama proton (H<sup>+</sup>) salması
3. Oluşan protonun kolemanit parçacıklarını çözüdümesi ile yapıdan B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve Ca<sup>+2</sup> salınması
4. Karbonat anyonları, CO<sub>3</sub><sup>-2</sup>, ile Ca<sup>+2</sup> arasındaki reaksiyon sonucu CaCO<sub>3</sub> oluşumu
5. B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ile H<sub>2</sub>O arasındaki reaksiyon sonucu borik asit oluşumu

Ayrıca, bu reaksiyonda kolemanit ve su arasındaki katı/sıvı oranı 0,10 (g/mL) olarak seçilmiştir. Bu oran, reaksiyon sonucu oluşan borik asitin su içindeki çözünürlük değerleri göz önünde bulundurularak belirlenmiştir. Borik asitin farklı sıcaklıklardaki su içindeki çözünürlüğü Tablo

3.1'de verilmiştir Seidell (1965). Borik asitin 20°C su içindeki çözünürlüğü %4,7'dir Patnaik (2002). Kolemanit ile CO<sub>2</sub> reaksiyonunda katı/sıvı oranı belirlerken reaksiyon sıcaklığını da göz önünde bulundurarak (35°C, 47°C ve 60°C) kolemanitten ekstrakte edilen borik asitin su içinde çözünürlük sınırları içinde olmasına dikkat edilmiştir. Bu kapsamda 10,00 g kolemanit içinde yaklaşık 7,65 g borik asit olduğundan, reaksiyonda 100 mL su kullanılarak borik asitin tamamının çözünmesi sağlanmıştır. Ayrıca reaksiyon sonunda ekstrakte edilen borik asit miktarları, Tablo 9.16'da verilen sıcaklıklardaki %H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> çözünürlük değerleri ile paralellik göstermektedir.

Karbondioksit ile doymuş sulu ortam içinde kolemanit mineralinden borik asit ekstraksiyonu deneylerinde borik asit ekstraksiyon verimine etki edeceği düşünülen deneysel parametreler sıcaklık, parçacık boyutu, CO<sub>2</sub> basıncının etkisi, katı/sıvı oranı ve reaksiyon süresi olarak belirlenmiştir. Belirlenen parametreler ile yapılan deneylerin sonuçları Tablo 9.16'da verilmiştir.

Kolemanit ile CO<sub>2</sub> arasında su fazında gerçekleşen reaksiyonun reaksiyon ısı, ürünler ve hammaddelerin oluşum entalpileri Denklem 8.2'deki stokiometriye göre hesaplanmıştır. Reaksiyon ısı -107,76 kJ/mol olarak hesaplanmış ve **Ek-8**'de verilmiştir. Bu sonuçtan anlaşılacağı üzere reaksiyon ekzotermiktir. Diğer taraftan kolemanit minerali ile sülfürik asit arasındaki reaksiyonun enerji değişimi Denklem 3.4'teki stokiometrik katsayılar ile hammadde ve ürünlerin oluşum entalpileri üzerinden -329,46 kJ/mol olarak hesaplanmış ve **Ek-9**'da verilmiştir. Kolemanit-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> reaksiyonundan ortaya çıkan kolemanit-CO<sub>2</sub> reaksiyonundan ortaya çıkan ısıdan yaklaşık olarak üç kat daha fazladır. Bu sonuç kolemanit-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> reaktöründe daha fazla soğutma yükü demektir.

Gülensoy ve Kocakerim kalsine edilmemiş kolemanit mineralinin CO<sub>2</sub> içeren oda sıcaklığındaki sulu çözeltide çözünmesinde %23,9'luk bir borik asit çözünme verimi elde etmişlerdir. Sıcaklığı 50°C'ye arttırdıklarında borik asit çözünme verimi %58,9'a çıkmıştır. Kalsine edilmiş kolemanit mineralinde borik asit çözündürülmesi kalsinasyon sıcaklığına paralel olarak artmıştır. 400°C'de kalsine edilen kolemanitten %96,3 borik asit ekstrakte edilmiştir Gülensoy ve Kocakerim (1978). Bu çalışmamızda ise kalsine edilmemiş kolemanit numunesinden 35°C'de ve 73 atm. basınçta %74 borik asit ekstraksiyon verimi elde edilmiştir.

**Tablo 9.16.** Karbondioksit ile kolemanitten borik asit ekstraksiyon sonuçları

Deney No	Sıcaklık, °C	Basınç, atm	Reaksiyon süresi, dk.	Parçacık boyutu, µm	Katı/Sıvı oranı, g/mL	%H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> Ekstraksiyon verimi
1	35±0,5	73±1,2	120	-40+20	0,1	74
2	35±0,5	71±1,1	180	-40+20	0,1	79,2
3*	47±0,5	75±1,2	60	-40+20	0,1	72,8
4*	47±0,5	77±1,2	120	-40+20	0,1	77,5
5	47±0,5	80±1,3	180	-40+20	0,1	91,6
6	60±0,5	89±1,4	120	-40+20	0,1	98,3
7	60±0,5	86±1,4	120	-106+63	0,1	90,7
8	60±0,5	85±1,4	120	+106	0,1	86,7
9	60±0,5	88±1,4	180	+106	0,2	62,5
10	60±0,5	91±1,5	240	+106	0,2	68,4
11	60±0,5	91±1,5	300	+106	0,2	75,9
12	60±0,5	89±1,4	360	+106	0,2	79,9
13	60±0,5	92±1,5	60	+106	0,1	72,4
14	60±0,5	89±1,4	90	-40+20	0,1	94,2
15	60±0,5	92±1,5	60	-40+20	0,1	94,4
16	60±0,5	92±1,5	30	-40+20	0,1	86,7
17	60±0,5	85±1,4	15	-40+20	0,1	68,7
18	60±0,5	88±1,4	180	+106	0,1	95,0
19	60±0,5	68±1,1	180	+106	0,1	92,1
20	60±0,5	49±0,8	180	+106	0,1	88,5
21	60±0,5	11±0,2	180	+106	0,1	86,9

\* reaksiyon sonrasında oluşan katı faza yıkama işlemi uygulanmamıştır.

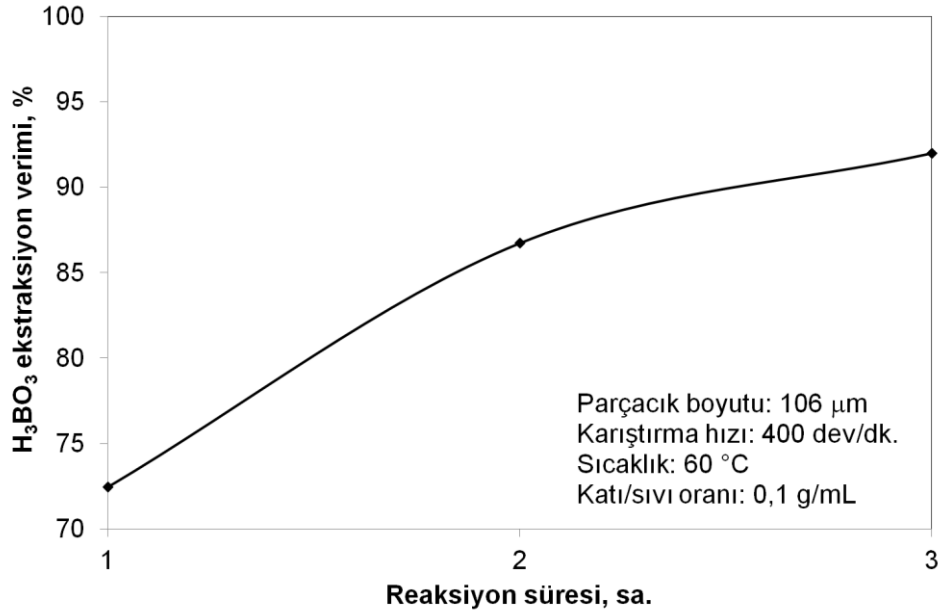
### 9.3.1. Reaksiyon Süresi Etkisi

Deneylerde reaksiyon süresinin etkisi farklı katı/sıvı oranlarında çalışılmıştır. Katı/sıvı oranının 0,1 g/mL olduğu deneylerde (Deney 8, Deney 13 ve Deney 18) ve katı/sıvı oranının 0,2 g/mL olduğu deneylerde (Deney 9-Deney 12) reaksiyon süresi dışındaki tüm deneysel parametreler sabit tutularak reaksiyon süresinin (60 dk. – 180 dk.) kolemanit mineralinin çözündürülmesi üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Reaksiyon süresi arttıkça CO<sub>2</sub> tüketimine bağlı olarak ekstraktlanan borik asit miktarında da bir artış görülmüştür. Farklı sürelerde yapılan deneylerde, CO<sub>2</sub> harcanmasına paralel olarak basıncın düşmesi beklenirken, reaktör içinde oluşan basınç artışının nedeni bu deneylerin farklı setler halinde yapılmasıdır. Dolayısıyla her bir deneyde reaktöre başlangıçta koyulan CO<sub>2</sub> miktarlarının farklı olması veya reaktörün kapağının kapatılması esnasında süblimleşen CO<sub>2</sub> miktarlarının farklı olması gerçekleştirilen deneylerde denge basınç değerlerinin reaksiyon süresiyle uyumsuz olmasına neden olmuştur. +20-40 µm aralığındaki parçacık boyutu ile yapılan deneyde (Deney 5) 3 saatlik reaksiyon süresinde bile

ulaşılan en yüksek borik asit ekstraksiyon verimi %91,6 olmuştur (şekil 9.35). Bu sonuçtan anlaşılacağı üzere en düşük parçacık boyutunda ve reaksiyon süresinin uzun olmasına rağmen kütle transferi limitasyonlarının hala geçerli olduğu görülmektedir. +106  $\mu\text{m}$  parçacık boyutundaki kolemanit ile yapılan deneylerde (Deney 9 - Deney 12) katı/sıvı oranı 0,2 olarak kullanılmıştır. Bu katı/sıvı oranında reaksiyon süresinin artmasıyla borik asit ekstraksiyon veriminde yaklaşık %18'lik bir artış olmuştur (şekil 9.36). Endüstriyel ölçekteki borik asit üretiminde kullanılan kolemanit 150 mikron parçacık boyutundadır. Bu nedenle katı/sıvı oranının 0,2 olduğu deneylerde parçacık boyutu 106 mikron olan kolemanit kullanılmıştır.

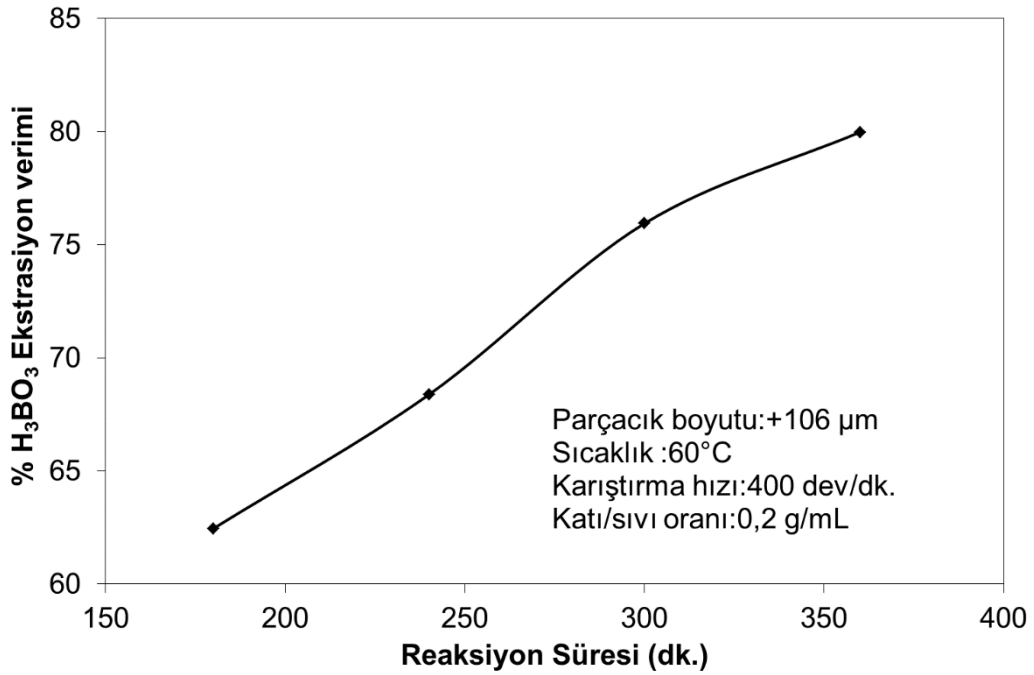
Ancak bu katı/sıvı oranında kolemanit içindeki borik asitin tamamı (15,79 g) yapıdan ayrılrsa bile bu miktardaki borik asit, 100 mL su içinde 60°C'de çözünürlük limitlerinin dışındadır. Dolayısıyla katı/sıvı oranının yükseltilmesi prostele yıkama-filtrasyon işlemlerinin yükünü arttıracaktır.

Katı/sıvı oranının 0,2 olduğu deneylerde (Deney 9- Deney 12) reaksiyon süresi dışındaki tüm deneysel parametreler sabit tutularak reaksiyon süresinin (180-360 dk.) kolemanit mineralinin çözündürülmesi üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Reaksiyon süresi arttıa basınç değerleri genellikle artmış ve ekstraklanan borik asit miktarında da bir artış görülmüştür. Deney 9'da borik asit ekstraksiyon verimi yaklaşık %63 iken Deney 12'de borik asit ekstraksiyon verimi %80 olarak bulunmuştur (şekil 9.36). Katı/sıvı oranının 0,1 olduğu Deney 8, Deney 13 ve Deney 18'de ekstraksiyon sresindeki artışla borik asit ekstraksiyon verimi yaklaşık %72'den %95'e yükselmiştir. Katı/sıvı oranının 0,1 ve reaksiyon süresinin 180 dakika olduğu Deney 18'de ekstraksiyon verimi %95 iken katı/sıvı oranının 0,2 olduğu Deney 12'de katı/sıvı oranındaki artışa paralel olarak reaksiyon süresinde iki kat (360 dk.) arttırılmıştır. Ancak elde edilen borik asit ekstraksiyon verimi %80 olarak bulunmuştur. Dolayısıyla aynı hacimde daha çok kolemanit mineralinin çözünmesinin kinetik parametreler soyutlandığında mümkün olmadığı görülmüştür. Bunun nedeni kolemanit minerali ile sulu ortamda çözünen karbondioksit arasında meydana gelen reaksiyondaki kütle transfer dirençlerinin yüksek olmasıdır. Karıştırma hızı arttırılarak bu dirençler ortadan kaldırılabılır.



**Şekil 9.35.** Kolemanit-karbondioksit reaksiyonunda reaksiyon süresinin etkisi (Katı/sıvı oranı: 0,1 iken)

Ata ve arkadaşlarının 2000 yılında yaptıkları çalışmada reaksiyon süresini 120 dk., sıcaklığı 70°C ve katı/sıvı oranını 0,1 olarak belirlemişlerdir Ata vd. (2000). Bu en uygun şartlar altında kolemanit mineralinden borik asit ekstraksiyon verimi 2,7 atm CO<sub>2</sub> basıncında yaklaşık %75 iken, kalsine kolemanitten borik asit ekstraksiyon verimini ise %99,55 olarak rapor etmişlerdir. Ata ve arkadaşlarının reaksiyon sıcaklığını 60°C'den 80°C'ye arttırmasına paralel olarak reaksiyon verimi de artmıştır. Ancak aynı zamanda sıcaklığında arttırılması karbondioksitin su içindeki çözünürlüğünü düşürdüğünden verimler 70°C'den sonra artmamış, dengeye ulaşmış veya düşmüştür. Çalışmamızdaki Deney 6'da kullanılan deneysel şartlar, Ata ve arkadaşlarının belirlemiş oldukları deneysel şartlarla paralellik göstermektedir. Ata ve arkadaşları reaksiyon süresi ve katı/sıvı oranı sabit tutup sıcaklığı arttırmasına rağmen borik asit verimini %75 bulurken, 60°C'de 90 atm basınç altında yürütülen Deney 6'da borik asit ekstraksiyon verimi yaklaşık %98 olarak bulunmuştur.



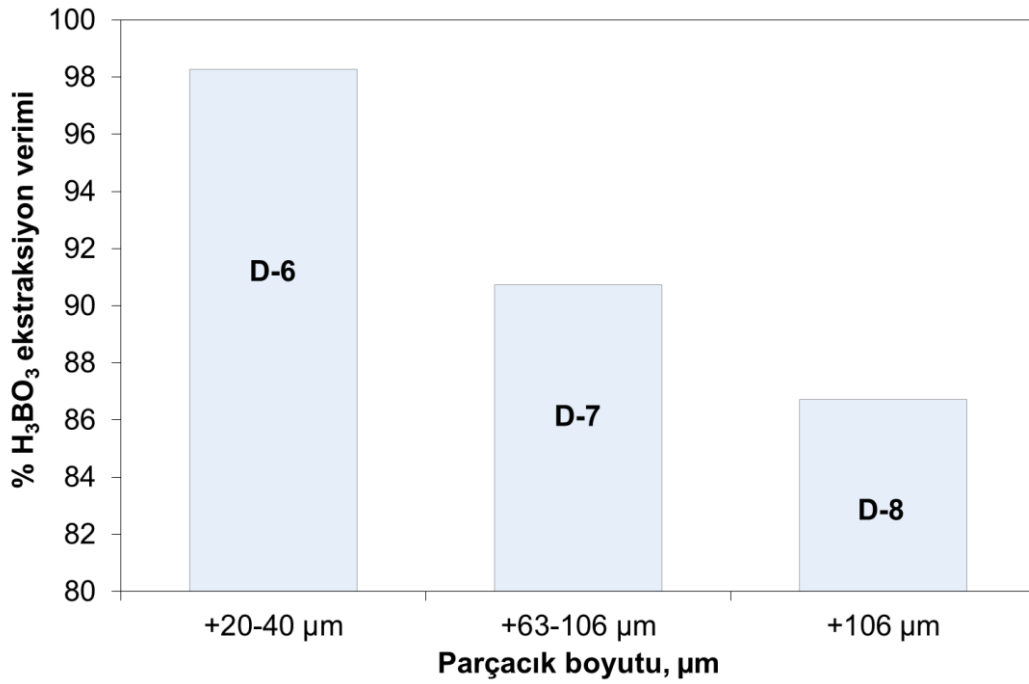
**Şekil 9.36.** Kolemanit-karbondioksit reaksiyonunda reaksiyon süresinin etkisi (Katı/sıvı oranı: 0,2 iken)

### 9.3.2. Parçacık Boyutunun Etkisi

Tablo 9.16'daki deneylerde, (Deney 6-Deney 8), tüm parametreler sabit tutularak farklı parçacık boyutlarında kolemanit minerali kullanılarak reaksiyonda parçacık boyutunun borik asit ekstraksiyon verimi üzerine etkisi araştırılmıştır. Parçacık boyutunun (+20-40 µm)'den (+106 µm)'ye çıkarılması borik asit ekstraksiyon verimini yaklaşık %98'den %86'ya düşürdüğü belirlenmiştir. Sonuçlar Şekil 9.37'de verilmiştir. Parçacık boyutu yüzey alanı ile doğrudan ilişkili olduğundan dolayı parçacık boyutu küçüldükçe yüzey alanı artmakta ve reaksiyon verimi artmaktadır. Endüstriyel olarak borik asit üretiminde kolemanit minerali ile sülfürik asit arasındaki reaksiyonda kolemanit mineralinin parçacık boyutunun %90'ı, 150 µm'dir. Dolayısı ile bu şartlarda borik asit ekstraksiyon verimini arttırmak için iki yöntem öngörülmüştür:

- Reaksiyon süresini arttırmak
- Karıştırma hızını yükseltmek Fogler (2005).

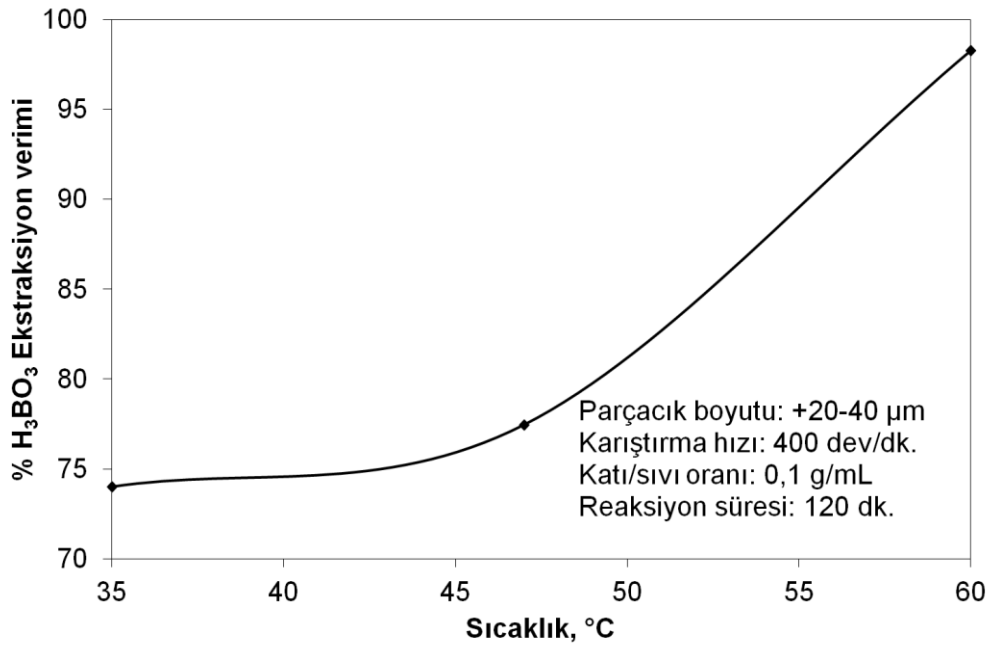
Endüstriyel olarak uygulanan geleneksel borik asit üretim prosesinde reaksiyon süresi yaklaşık 3-4 saat civarındadır. CO<sub>2</sub>-kolemanit reaksiyonunda da reaksiyon süresi artırılarak istenilen dönüşüm değerleri elde edilebilir. Proses oluştururken reaktör tasarımları buna göre yapılmalıdır.



Şekil 9.37. Kolemanit-karbondioksit reaksiyonunda parçacık boyutu etkisi

### 9.3.3. Reaksiyon Sıcaklığının Etkisi

Deneylerde (D-1, D-4 ve D-6) farklı sıcaklıklarda (35°C, 47°C ve 60°C) reaksiyon çalışılmıştır. 35°C reaksiyon sıcaklığında (D-1) CO<sub>2</sub> süperkritik şartlara ulaşmasına rağmen 2 saatlik reaksiyon süresi sonunda borik asit ekstraksiyon verimi %74 olarak gerçekleşmiştir. Reaksiyon sıcaklığının 47°C'ye yükseltilmesi (D-4) borik asit ekstraksiyon veriminde yaklaşık %3'lük bir katkı oluştururken sıcaklığın 60°C'ye yükseltilmesi (D-6) verimi %98'e yükseltmiştir. Sonuç olarak kolemanit ile karbondioksit arasındaki heterojen reaksiyonda borik asit ekstraksiyon verimine etkisi olan parametrelerden birinin sıcaklık olduğu belirlenmiştir (Şekil 9.38). Endüstriyel ölçekteki borik asit üretiminde kullanılan parçacık boyutuna yakın +106 mikronluk kolemanit ile gerçekleştirilen deneyde, (Deney 8: reaksiyon süresi 120 dk. ve sıcaklığı 60°C) borik asit ekstraksiyon verimi %86,7 olarak bulunmuştur. Bu ekstraksiyon verim değeri endüstrideki kabul edilebilir limit aralığında olmadığından dolayı reaksiyon süresi arttırılarak verim değeri yükseltilmelidir.



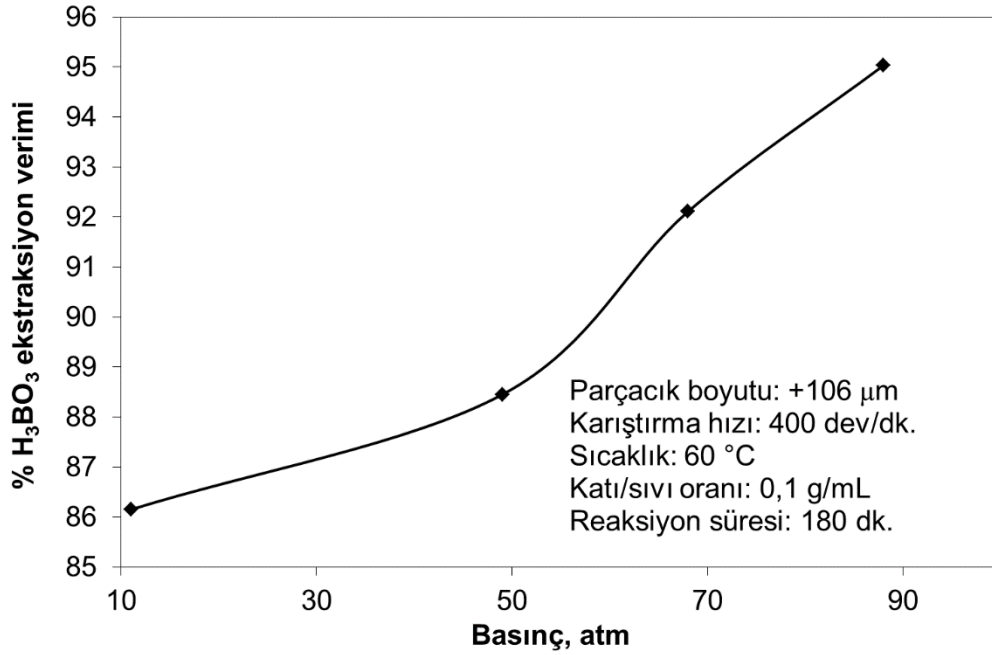
**Şekil 9.38.** Kolemanit-karbondioksit reaksiyonunda sıcaklığın etkisi

#### 9.3.4. Kolemanit-CO<sub>2</sub> reaksiyonunda CO<sub>2</sub> Basıncının Etkisi

Kolemanit-CO<sub>2</sub> reaksiyonunda CO<sub>2</sub> basıncının etkisi Deney 18 – Deney 21 arasındaki deneylerde incelenmiştir. Buradaki basınç değerleri reaksiyon sonunda sistemde okunan değerlerdir. CO<sub>2</sub> reaksiyonda harcandığından dolayı reaksiyon başlangıcındaki basınç değeri ile reaksiyon sonundaki değerden daha fazladır. Deney 21’de de başlangıçta ölçülen basınç değeri 23 atm iken 180 dakikalık reaksiyon süresi sonunda basınç değeri 11 atm olarak ölçülmüştür. Bu deneyler 60°C sıcaklıkta ve 0,1 katı/sıvı oranında, +106 µm parçacık boyutunda ve 3 saatlik reaksiyon süresinde gerçekleştirilmiştir. Tüm parametreler sabit tutularak kolemanit-karbondioksit reaksiyonunda borik asit ekstraksiyon verimine basıncın etkisi araştırılmıştır. 88 atm’de gerçekleştirilen deneyde (Deney 18) borik asit ekstraksiyon verimi %95 bulunurken 11 atm’de gerçekleştirilen deneyde (Deney 21) verim yaklaşık %87 olarak hesaplanmıştır. Şekil 9.39’da CO<sub>2</sub> basıncı ile borik asit ekstraksiyon veriminin değişimi gösterilmiştir. Karbondioksit ile kolemanit arasındaki reaksiyonda 10 g kolemanit için reaksiyon stokiometrisine göre yaklaşık 4 g CO<sub>2</sub> gereklidir. 4 gram kuru buz ile gerçekleştirilen deneyde (Deney 21) 11 atm’lik bir basınç elde edilmiştir. Deney 21 ile Deney 18’in kıyaslanması sonucunda basıncın artmasıyla ekstraksiyon veriminde % 8 lik bir artış olmuştur. Kolemanitin karbondioksit ile reaksiyona girebilmesi için öncelikle karbondioksitin su içinde çözünmesi gerekmektedir. Hangx tarafından yapılan çalışmaya göre karbondioksitin çözünürlüğü 10 bar’da yaklaşık 1 gr CO<sub>2</sub>/100 mL H<sub>2</sub>O iken 100 bar’da yaklaşık 5 g CO<sub>2</sub>/100 mL H<sub>2</sub>O olarak bulunmuştur Hangx (2005). Bizim çalışmamızda ise artan CO<sub>2</sub> basıncında çözünürlük



arttığından dolayı kritik basıncın (73,8 bar) üzerindeki değerlerde kolemanitin çözünme hızı daha fazladır.



Şekil 9.39. Kolemanit-karbondioksit reaksiyonunda CO<sub>2</sub> basıncının etkisi

### 9.3.5. Kolemanit-Karbondioksit Reaksiyonunda CO<sub>2</sub>'nin Yakalanması

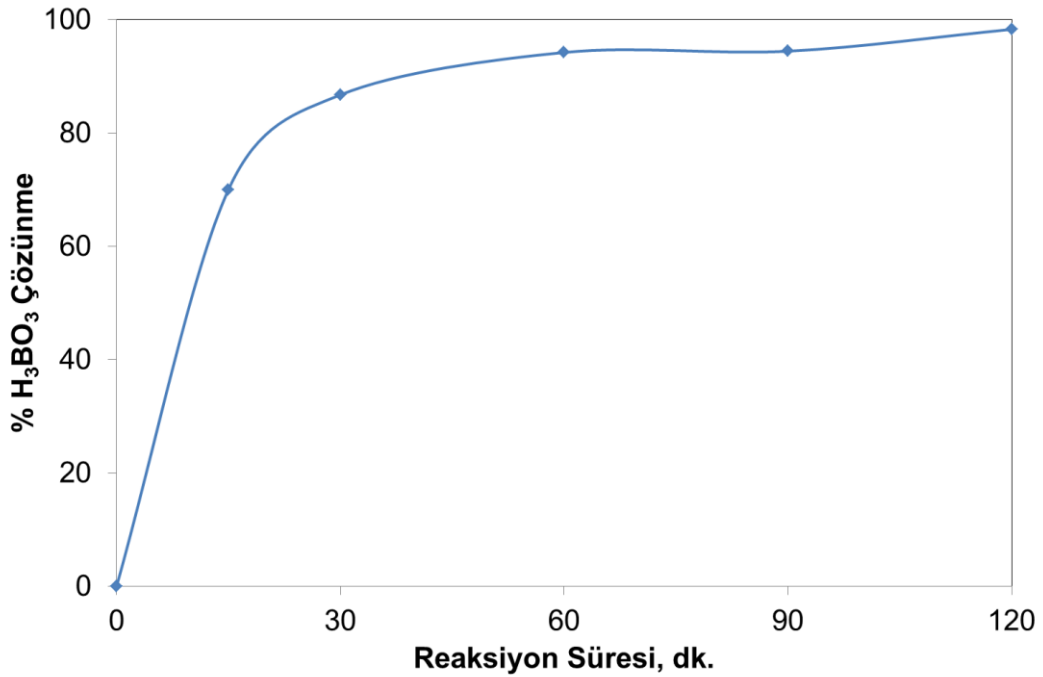
Kolemanit ile karbondioksit arasındaki reaksiyon sonucu kolemanit yapısı parçalanarak B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> açığa çıkmakta ve suyla reaksiyona girerek de borik asiti oluşturmaktadır. Aynı zamanda karbondioksitin su içinde çözünmesinden oluşan karbonat (CO<sub>3</sub><sup>-2</sup>) anyonları kalsiyum katyonları ile reaksiyona girerek kalsiyum karbonatı oluşturmaktadır. Böylelikle atmosferde sera gazı etkisi yaratan ve gittikçe konsantrasyonu fosil yakıtların tüketiminden dolayı artan CO<sub>2</sub>, bu reaksiyonda kararlı bir hale dönüştürülmektedir. Bu süreç doğada aşağıdaki gibi gerçekleşmektedir: Atmosferdeki CO<sub>2</sub> su içinde çözünmekte ve sulardaki katyonlar (Ca<sup>+2</sup> ve Mg<sup>+2</sup>) ile reaksiyona girerek kararlı bileşikler oluşturmaktadır Sipila vd. (2008). Doğadaki bu süreç ve bitkiler tarafından gerçekleştirilen fotosentez, insanoğlu tarafından salınan karbondioksit miktarını azaltacak boyutta değildir. Bu süreci hızlandırmak ve ekonomik hale getirmek farklı mineraller (dolomit, olivin, ankerit, magnefit ve siderit) literatürde araştırılmıştır Wang vd. (2013). Ancak reaksiyonlardaki verim düşüklüğü, oluşan ürünlerin katma değerinin düşük olması nedenleriyle bu prosesler endüstride uygulanamamaktadır. Karbondioksitin yukarıda bahsedilen mineraller ile depolanması CO<sub>2</sub> mineralizasyonu teknolojisi olarak adlandırılmaktadır. Bu yöntemde mineral olarak CO<sub>2</sub> kullanılması ile hem borik asit üretilecek hemde CO<sub>2</sub> kararlı bir bileşik kalsiyum karbonata dönüştürülecektir. Teorik olarak 1 kg kolemanit minerali ile 0,214 kg CO<sub>2</sub> depolanmaktadır.

### 9.3.6. Kolemanit-CO<sub>2</sub> Reaksiyonu Kinetiği

Kolemanit mineralinden borik asit üretiminde kolemanitin çözünme kinetiği ile ilgili literatürde birçok çalışma vardır. Fosforik asit çözeltilerinde kolemanitin çözünme kinetiği Temur ve ark. tarafından araştırılmıştır. Çözünme hızına parçacık boyutunun, sıcaklığın, asit konsantrasyonunun, katı/sıvı oranının ve karıştırma hızının etkileri incelenmiştir. %1,43- %19,52 aralığındaki asit konsantrasyonu ile homojen ve heterojen reaksiyonlar için kolemanitin çözünme kinetiği incelenmiştir. Parçacık boyutunun ve katı/sıvı oranının azalması ve sıcaklığın artması ile çözünme hızının arttığı ama karıştırma hızının etkisinin olmadığı görülmüştür. Çözünme hızı yüzey kimya reaksiyonu ile kontrol edilmiştir. Kolemanit ile fosforik asit reaksiyonunun aktivasyon enerjisi 53,91 kJ/mol bulunmuştur Temur vd. (2000). Başaran ve ark. kolemanitin HCl içeren çözeltilerde çözünme kinetiği ve reaksiyon hızı üzerine tane boyutunun, karıştırma hızının, asit konsantrasyonunun etkilerini araştırmıştır. Reaksiyon hızının, asit konsantrasyonunun ve sıcaklığın artmasıyla arttığı ve parçacık boyutunun artmasıyla azaldığı belirlenmiştir. Reaksiyon hızı, HCl konsantrasyonuna göre 0,5 mertebeden ve reaksiyona ait aktivasyon enerjisi 44,75 kJ/mol bulunmuştur. Liç prosesinin büzülen çekirdek modeli ile uyum içinde olduğu ve hızı kimyasal reaksiyonun kontrol ettiği tespit edilmiştir Başaran vd. (2004). Fraksiyonel dönüşümün süre ile değişimini gösteren bağıntı (Denklem 9.10) aşağıdaki gibidir:

$$dX/dt=3(1-X)^{(2/3)}5,0637/R_k \exp(-5382,49/T)C_{H_3O^+}^{0,5} \quad (\text{Denklem 9.10})$$

Kolemanit ile suda çözünmüş CO<sub>2</sub> arasındaki reaksiyonda zamanla kolemanit minerali yapısından çözeltiliye geçen borik asit miktarı, çözünme verimi olarak Şekil 9.40'ta verilmiştir. İlk 30 dk. zarfında kolemanit yapısındaki borik asitin %86'sı çözeltiliye geçerken süre 60 dakikaya çıkarıldığında borik asit verimi %94'e ulaşmıştır.



**Şekil 9.40.** Sulu çözeltiye geçen borik asitin zamanla değişimi (Deney 17 - Deney 14; Deney 6)

Kolemanit minerali ile sulu ortamda çözülmüş karbondioksit arasındaki heterojen reaksiyondaki kinetik verilerin incelenmesinde Avrami denklemi (Denklem 9.11) kullanılmıştır.

$$X = 1 - \exp(-kt^n) \quad (\text{Denklem 9.11})$$

Bu denklemde (X) dönüştürülen malzeme miktarını, (t) süreyi, (n) boyutsuz sayıyı (k) ise reaksiyon hızının sabitini göstermektedir. Reaksiyon hızı sabiti (k) değeri aşağıdaki Arrhenius denklemi (Denklem 9.12) ile hesaplanmaktadır.

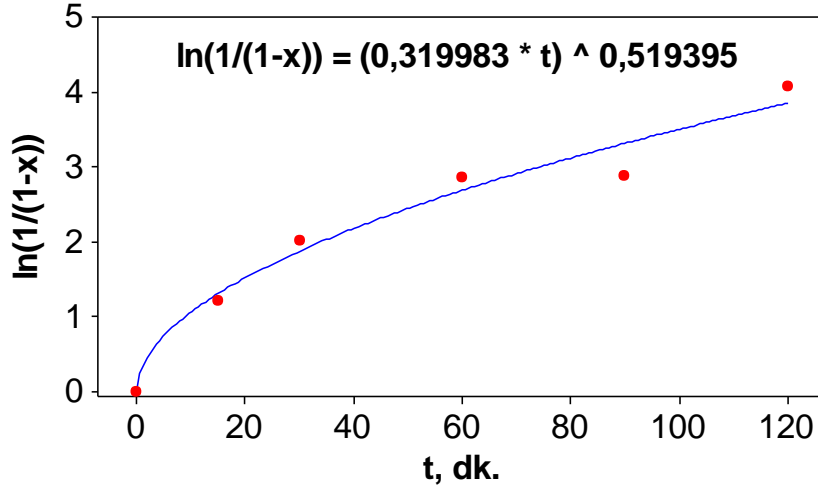
$$k = A \exp\left(-\frac{Ea}{RT}\right) \quad (\text{Denklem 9.12})$$

Bu denklemde (A) frekans faktörünü, (Ea) aktivasyon enerjisini, (R) gaz sabitini, (T) ise sıcaklığı göstermektedir.

Projede ayrıca, kolemanit mineralinin süperkritik şartlardaki CO<sub>2</sub> ile çözündürülme kinetiği araştırılmıştır. Kinetik veriler sulu çözeltiye geçen borik asit miktarının analitik olarak belirlenmesiyle elde edilmiştir. Elde edilen veriler 'Avrami' denklemine uygulanmış ve lineer olmayan regresyon metodu kullanılarak incelenmiştir.

Şekil 9.41'de kolemanit-CO<sub>2</sub> reaksiyonunda elde edilen kinetik verilerin Avrami modeline uygunluğunun araştırılması sonucunda hesaplanan denklem ve grafik verilmiştir. Verilerin Avrami modeline uygunluğu lineer olmayan regresyon analizi ile belirlenmiştir. Avrami

denkleminde kinetik parametreler n ve k değerleri sırasıyla 0,52 ve 0,32 1/dk. olarak hesaplanmıştır.



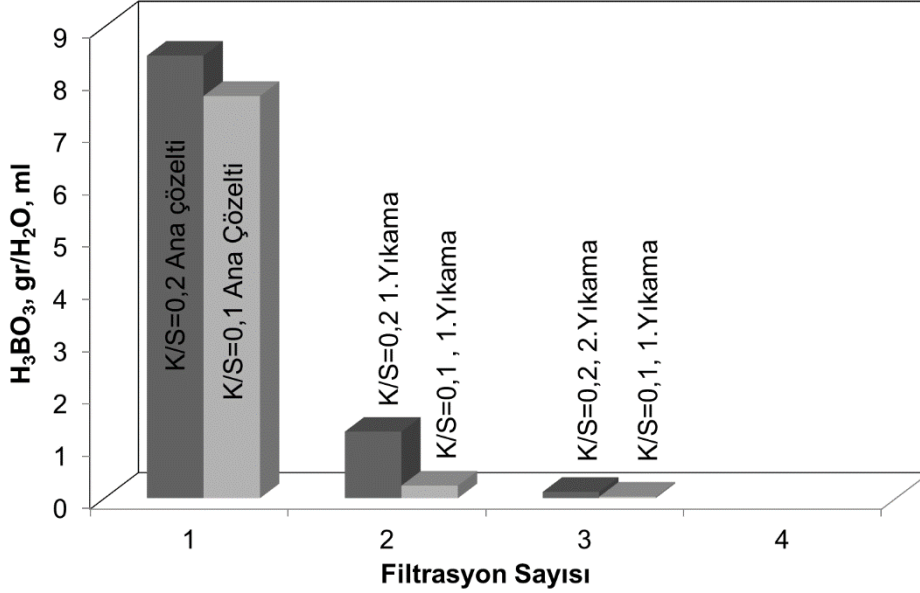
Şekil 9.41. Avrami modelinde dönüşüm fonksiyonunun zamanla değişimi

### 9.3.7. Kolemanit-CO<sub>2</sub> Reaksiyonundaki Katı Ürünlerin Karakterizasyonları:

Reaksiyon sonunda reaksiyona girmemiş hammaddeler ile oluşan katı ürünler filtre işlemi ile sıvı fazdan ayrılmıştır. Ayrıca yıkama işlemi ile katı fazda kalan ürünler su içinde çözündürülerek ortamdan uzaklaştırılmışlardır. Filtrasyon işleminde elde edilen katı ürün 105°C'de etüvde sabit tartıma gelinceye kadar kurutulmuştur. Filtrasyon sonunda elde edilen kekin nem içeriği ağırlıkça %29,1 olarak belirlenmiştir. Diğer taraftan su içinde çözünerek ayrılan ürün ise 50°C'de kristalize edilmiştir.

**Yıkama Deneyleeri:** Süperkritik CO<sub>2</sub> ile kolemanit arasındaki reaksiyon sonucunda oluşan katı faz ile sıvı faz filtrasyon işlemi ile ayrılmış ve ayrılan katı faz yaklaşık 50°C'deki sıcak su ile 2 kez yıkanmış ve filtre edilmiştir. Bu işlemde katı/sıvı oranı etkisi de araştırılmıştır. Reaksiyon ortamındaki ve yıkama sularındaki borik asit içeriği Şekil 9.42'de verilmiştir. Kolemanit ile süperkritik CO<sub>2</sub> arasındaki reaksiyonda oluşan borik asitin su içinde çözünürlük limitlerinde olması gereklidir ki reaksiyon sonrası reaksiyona girmemiş olan katı fazdan ve oluşan katı fazdan kolaylıkla ayrılabilsin. Katı/sıvı oranının 0,1 olduğu (Deney 18) reaksiyon sonucunda oluşan borik asit miktarı çözünürlük limitlerindedir. Ancak katı madde filtrasyon işlemi sonucunda ıslak olarak kaldığından dolayı bir miktar borik asiti de tutmaktadır. Birinci yıkama işlemi ile borik asitin önemli bir kısmı ayrılmıştır. Katı/sıvı oranının 0,2 olduğu (Deney 9) reaksiyon sonucunda oluşan borik asit miktarı çözünürlük limitlerinin üzerindedir. Dolayısı ile reaksiyon sonucu oluşan/kalan katı faz içindeki borik asitin ana çözelti ile tamamının uzaklaştırılmayacağı belirlenmiştir. Bundan dolayı ikinci ve üçüncü yıkama adımları borik

asitin tamamının katı fazdan ayrılması için gereklidir. Katı madde, filtrasyon işlemi sonucunda ıslak olarak kaldığından dolayı bir miktar borik asiti tutmaktadır.



**Şekil 9.42.** Kolemanit-karbondioksit reaksiyonunda ana çözeltideki ve yıkama sularındaki borik asit miktarları ve farklı katı sıvı oranı etkisi (K/S=0,2 Deney 9; K/S=0,1 Deney 18).

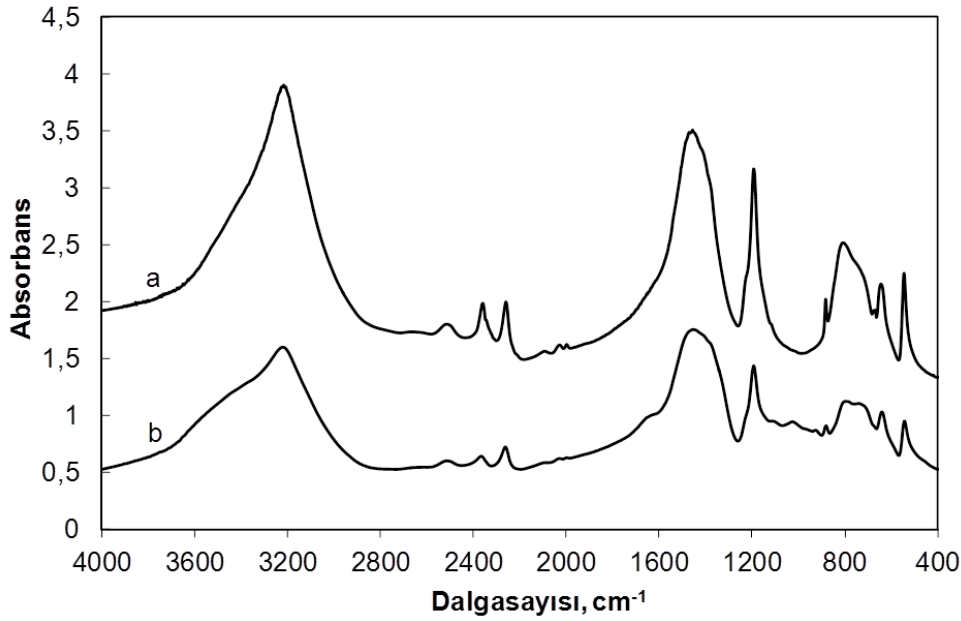
Kolemanit-CO<sub>2</sub> reaksiyonunda yan ürün olarak oluşan kalsiyum karbonat su içindeki çözünmüş borik asitin yaratacağı asitlikten dolayı çözünme riski taşımaktadır. Su içinde kalsitin çözünürlüğünün düşük olduğu 25°C'deki çözünürlük çarpım değerinden ( $K_{çç}=3,36 \times 10^{-9}$ ) kolayca anlaşılabilir Lide (2003). Kolemanit-CO<sub>2</sub> reaksiyonunda yan ürün olarak kalsit (CaCO<sub>3</sub>) oluşurken; kolemanit-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> reaksiyonunda yan ürün olarak kalsiyum sülfat (CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O) oluşmaktadır. Bu iki ürünün çözünürlük çarpım değerleri karşılaştırıldığında kalsiyum sülfatın çözünürlük çarpım değerinin ( $K_{çç}=3,14 \times 10^{-5}$ ) daha büyük olduğu görülmektedir. Dolayısıyla kalsiyum sülfat, kalsiyum karbonata göre su içinde daha çok çözünecektir. Buradan da anlaşılacağı üzere kolemanit-CO<sub>2</sub> reaksiyonu geleneksel yöntemdeki kolemanit-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> reaksiyonuna göre oluşan yan ürünlerin ayrılması bakımından daha avantajlıdır. Ancak oluşan yan ürün kalsitin borik asitin oluşturacağı asidik ortamda çözünürlüğü daha detaylı olarak araştırılmalıdır.

**FTIR Analizi:** Deney 6'da reaksiyon sonucunda filtrasyon işlemi ayrılan katı fazın karakterizasyonu kızıl ötesi spektrofotometre ile incelenmiştir. Filtre altındaki çözeltiden kristalize edilen toz ürünün kızıl ötesi spektrumundaki (Şekil 9.43) pikler karakteristik borik asit pikleridir Gönen (2009). Tablo 9.17'de borik asit yapısındaki kimyasal bağlar açıklanmıştır. Tablodan görüldüğü üzere, borik asitin pikleri ile kolemanit- CO<sub>2</sub> ekstraksiyonu sonucu su

içinde çözünmüş haldeki ürünün kristalizasyonundan elde edilen ürünün pikleri birbiriyle uyumludur. Ayrıca kıyaslamada borik asitin oluşturacağı asitlik içinde çözünmesi ihtimali bulunan kalsiyum karbonata ait pikler tespit edilememiştir.

**Tablo 9.17.** Borik asit ve filtre altı süzütüden kristalize edilen tozun kızıl ötesi karşılaştırması

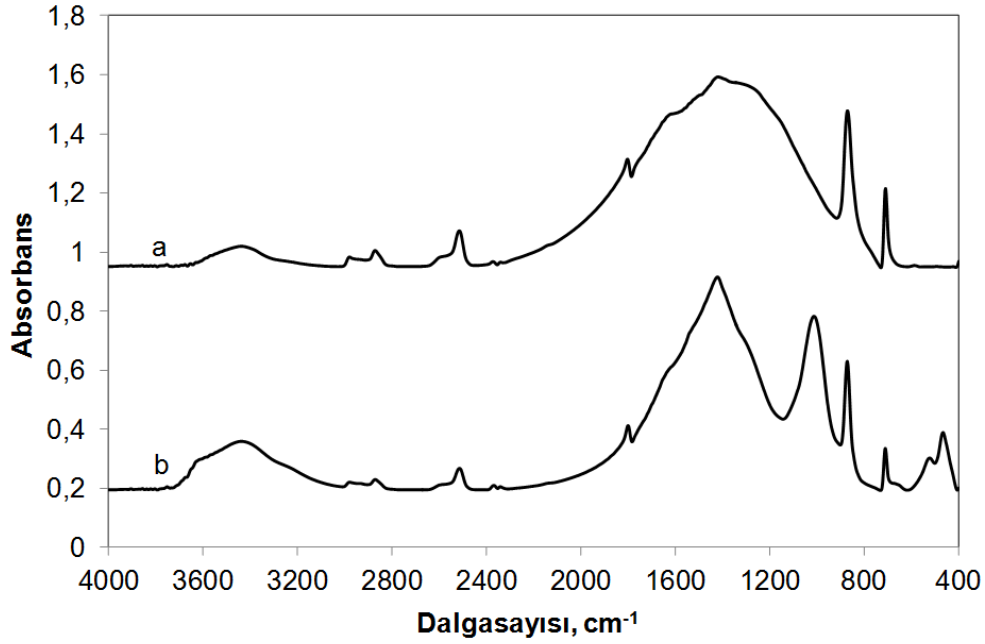
Borik asit pik dalga sayısı, $\text{cm}^{-1}$	Süzütüden kristalize edilen tozun pikleri (Deney 4)	Kimyasal Yapı
547	544	B-O-B bağı
650	642	B-O bozulma bağı
817	801	B-O-H yapısı düzlem dışı bükülme
885	882	$\text{BO}_3$ yapısı simetrik titreşim
1195	1193	B-O-H yapısı düzlem içi bükülme
1473	1455	$\text{BO}_3$ yapısı asimetrik titreşim
3219	3222	O-H gerilme titreşim



**Şekil 9.43.** Süperkritik karbondioksit ile ekstrakte edilen kolemanitin IR spektrumları **a.** referans borik asit, **b.** filtre altı çözültüden kristalize edilen toz (Deney 6)

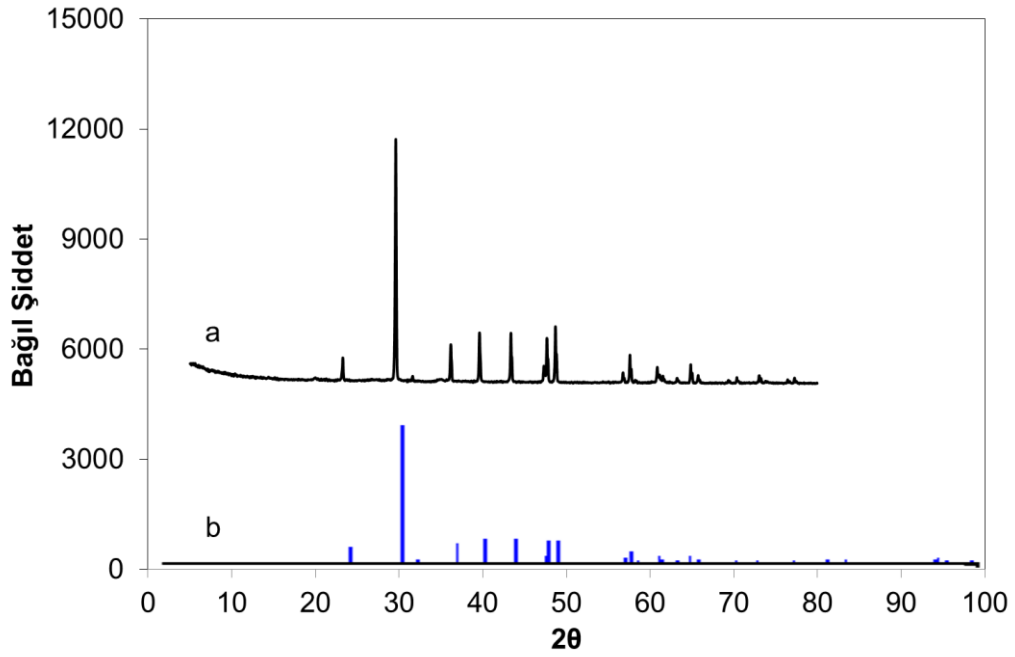
Şekil 9.44'te karbondioksit-kolemanit reaksiyonu sonucu filtre üstünde elde edilen toz ürünün ve saf  $\text{CaCO}_3$ 'ün kızıl ötesi spektrumları verilmiştir. Şekil 9.44.a'da  $\text{CaCO}_3$ 'ün karakteristik pikleri 1390, 871 ve 711  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayılarında görülmektedir. Bu piklerden 1390  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısındaki faz dışına doğru  $\text{CO}_3$  yapısının genişleme titreşimine; 871  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısındaki pik ise  $\text{CO}_3$  iyonunun düzlem dışı deformasyonuna ve 711  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısındaki pik ise  $\text{CO}_3$  iyonunun düzlem içi deformasyonuna aittir Colthup vd. (1990). Şekil 9.15'deki kolemanitin kızıl ötesi spektrumunda 1650  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısında görünen pik, yapıdaki kristal suyunun bükülme titreşimine aittir. Kolemanit-karbon dioksit reaksiyonu sonrasında kolemanitin 1368  $\text{cm}^{-1}$  ve

1339  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayılarındaki  $\nu_{\text{as}}(\text{B}_3\text{-O})$  yapısına ait pikler; 1124  $\text{cm}^{-1}$  ve 1045  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayılarındaki pikler  $\nu_{\text{as}}(\text{B}_4\text{-O})$  yapısına ait; 945  $\text{cm}^{-1}$  ve 904  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayılarındaki pikler  $\nu_{\text{s}}(\text{B}_3\text{-O})$  yapısına ait; 762  $\text{cm}^{-1}$  ve 734  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayılarındaki  $\nu_{\text{s}}(\text{B}_4\text{-O})$  yapısına ait piklerin Jun vd. (1995) yapıdan kaybolduğu anlaşılmaktadır. Reaksiyon sonrası kalan toz ürünündeki 1394, 868 ve 710  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısındaki pikler ağırlıklı olarak kalsiyum karbonat yapısına aittir. Diğer taraftan 1000  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısındaki pik ise Si-O ve Al-O yapılarının etkileşmelerinden kaynaklanmaktadır.



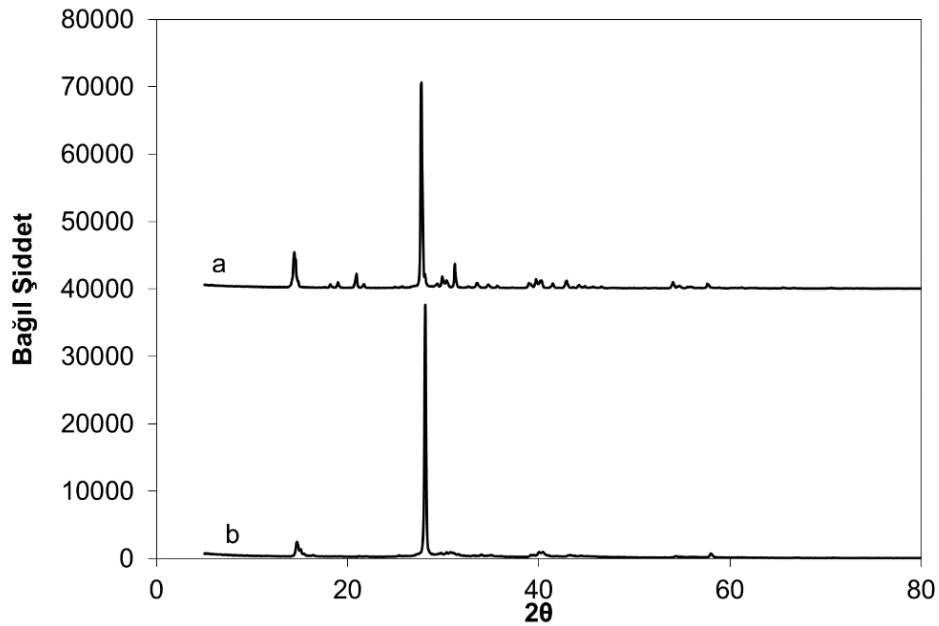
**Şekil 9.44.** Süperkritik karbondioksit ile ekstrakte edilen kolemanitin IR spektrumları **a.**  $\text{CaCO}_3$ 'ün ve **b.** filtre üstünde kalan katı ürünün (Deney 6)

**XRD Analizi:** Şekil 9.45'te sulu ortamda süperkritik  $\text{CO}_2$  ile kolemanit minerali arasındaki reaksiyon sonucu oluşan katı ürünün X-ışını kırınım diyagramı verilmiştir. Bu diyagramdaki  $2\theta$  29,60°'da gözlemlenen ana pik kalsiyum karbonatın standart X-ışını kırınım verisi (JCPDS 5-0586) ile kıyaslandığında karbonik asit ile kolemanit minerali arasındaki reaksiyonda kalsitin oluştuğunun bir göstergesidir Bastakoti vd. (2011).



**Şekil 9.45.** Kolemanit-karbondioksit reaksiyonundaki **a.** katı ürünün X-ışını kırınım diyagramı (Deney 6); **b.** Kalsiyum karbonat (JCPDS 5-0586) XRD paterni

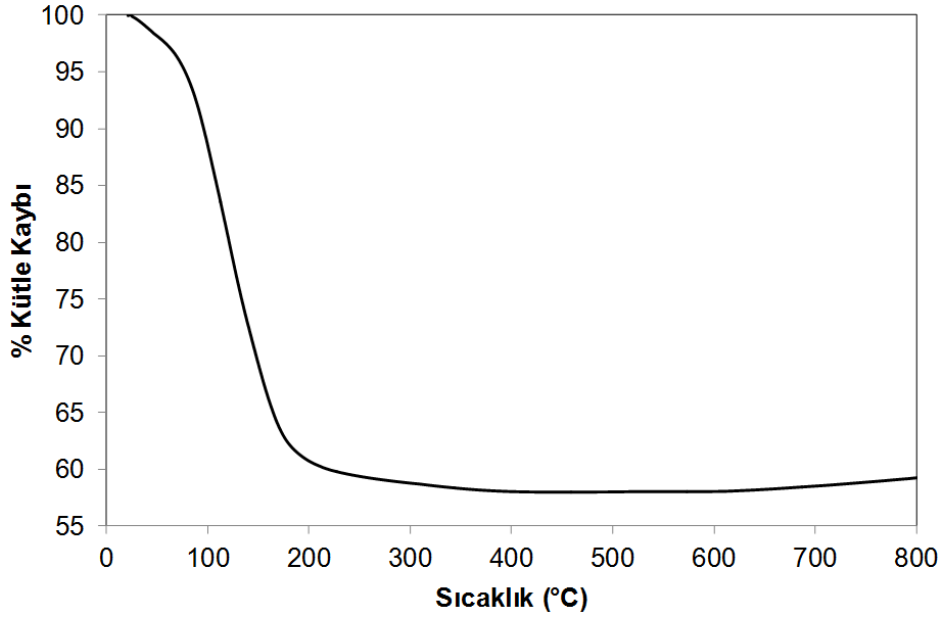
Sulu ortamdaki süperkritik CO<sub>2</sub> ile kolemanit arasındaki reaksiyon sonucu su içinde çözünerek ayrılan ürün filtre işlemi ile kalan katı fazdan ayrılmış daha sonra su, 50°C'de buharlaştırılarak su içindeki ürün kristalize edilmiştir. Şekil 9.46'da bu toza ait X-ışını kırınım diyagramı görülmektedir. Elde edilen ürünün borik asitin karakteristik piklerini taşıdığı 2θ 14,9°; 28,15° değerlerinden (JCPDS-30-0199) anlaşılmaktadır.



**Şekil 9.46.** **a.** Referans borik asitin; **b.** süperkritik CO<sub>2</sub>-kolemanit reaksiyonunda su içinde çözünen üründen elde edilen tozun XRD diyagramı (Deney 6)



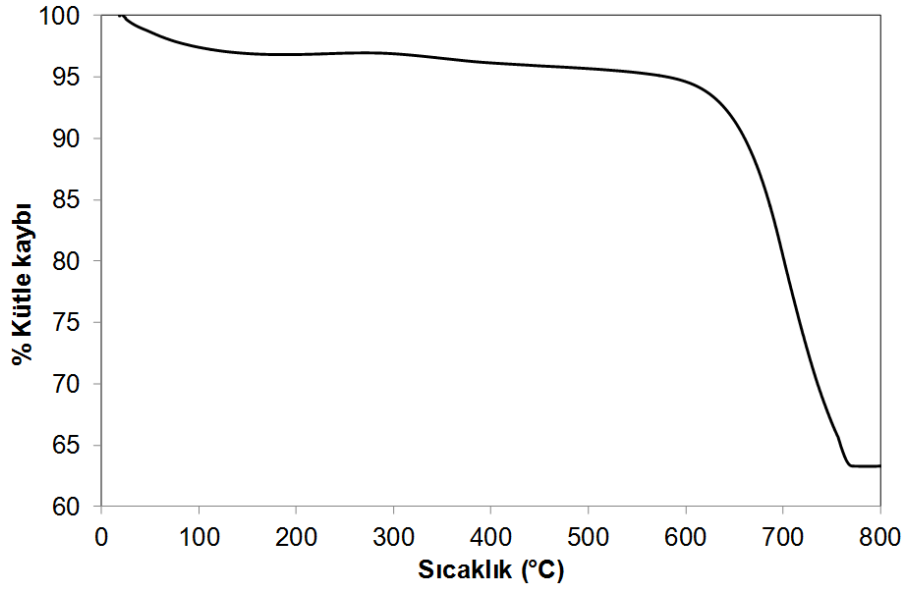
**TG Analizi:** Şekil 9.47’de süperkritik CO<sub>2</sub> ile kolemanit arasındaki reaksiyon sonucu sıvı fazdan kristalize edilen ürünün TG eğrisi görülmektedir. Ürün yapısındaki suyu 50°C ile 200°C arasında kaybetmektedir ve toplam kütle kaybı yaklaşık %43’tür. Bu değerler borik asit kimyasal yapısındaki su kaybı değerleri ile örtüşmektedir. Borik asitin %56,25 kısmı B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> yapısından oluşmakta ve geri kalan kısmı sudur. Borik asitin ısıtılması ile yapısındaki hidroksil grupları polimerize olarak (Denklem 9.13) su molekülünü oluşturmakta ve oluşan su yapıdan ayrılmaktadır. Kalan katı ürün ise B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>’tür.



**Şekil 9.47.** Kolemanit-karbondioksit reaksiyonu süzüntüsünden kristalize edilen tozun TG eğrisi (Deney 6)

Süperkritik CO<sub>2</sub> ile kolemanit arasındaki reaksiyon sonucunda oluşan katı ürün filtre ile ayrılmış iki kez sıcak su (50°C) ile yıkandıktan sonra 105°C’de kurutulmuştur. Elde edilen toz ürünün TG eğrisi Şekil 9.48’de gösterilmiştir. Ürün 600°C’de başlayan endotermik bir bozunma adımı vermiştir. Kolemanit ile CO<sub>2</sub> arasındaki reaksiyon sonucunda parçalanan kolemanit yapısından ayrılan B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ortamdaki su ile reaksiyon vererek H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>’ü oluşturmaktadır. Diğer taraftan serbest haldeki Ca<sup>+2</sup> katyonları da CO<sub>3</sub><sup>-2</sup> anyonları ile birleşerek kalsiti (CaCO<sub>3</sub>) oluşturmaktadır (Denklem 3.14). Kalsiyum karbonat 600°C’de bozunmaya başlamakta, bozunma sürecinde CO<sub>2</sub> yapıdan ayrılmakta ve toplam %44’lük bir kütle kaybı oluşturmaktadır Sanders ve Gallagher (2002). Şekil 9.48’de verilen TG eğrisinde kütle kaybı değeri yaklaşık %35 olarak belirlenmiştir. Bu değer saf kalsiyum karbonatın bozunmasında meydana gelen kütle kaybı değerinden (%44) daha düşüktür. Bu durumun nedeni kolemanit minerali içinde bulunan safsızlıklardır. Hammadde karakterizasyonunda yapılan XRF analizinde yaklaşık olarak kolemanit minerali içinde %5,9 SiO<sub>2</sub>; %3,0 MgO ve %1,41 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tespit edilmiştir. Bu

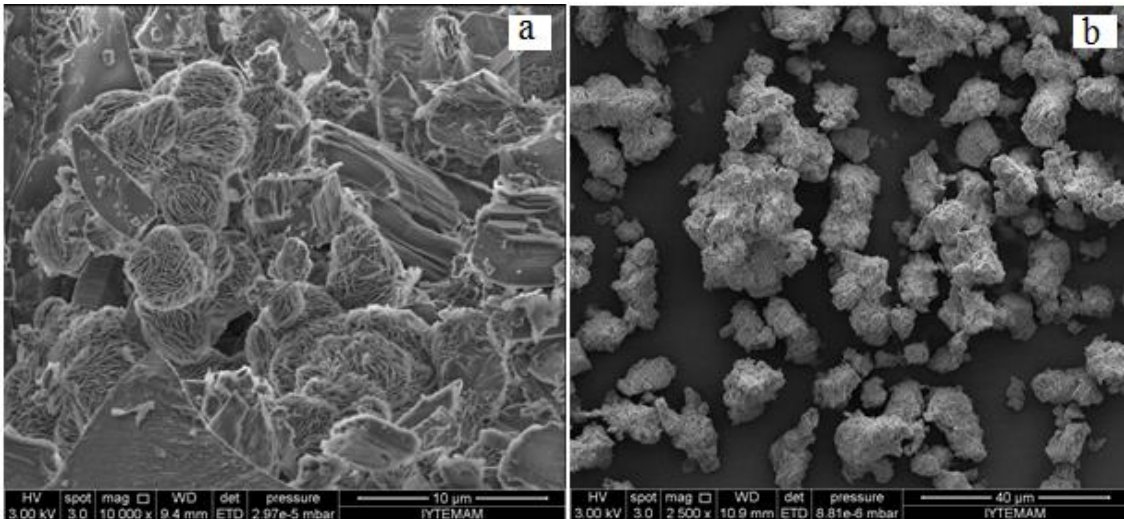
safsızlıklardan dolayı mineral içindeki CaO ve B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oranları da teorik değerlerin altında hesaplanmıştır.



**Şekil 9.48.** Kolemanit-karbondioksit reaksiyonu filtre üstünde kalan tozun TG eğrisi (Deney 6)

#### **Taramalı Elektron Mikroskop (SEM) Analizi:**

Kolemanit-CO<sub>2</sub> reaksiyonu sonucunda elde edilen tozların parçacık morfolojisinin belirlenmesi için SEM analizi yapıldı. Şekil 9.49'da sıvı fazdan kristalize edilen tozun ve kolemanit-CO<sub>2</sub> reaksiyonu sonucunda kalan katının SEM fotoğrafları gösterilmiştir. Sıvı fazdan kristalize edilen katının plakalar halinde bulunduğu ve bu plakaların birleşerek 10-20 µm aralığında değişen parçacıklar oluşturduğu Şekil 9.49.a'da gösterilmiştir. Oluşan bu katı tozlar topaklanarak 100-200 mikron boyutlarında daha büyük parçacıklar oluşturmaktadır.



**Şekil 9.49. a.** Filtre altından kristalize edilen tozun ve **b.** kolemanit-CO<sub>2</sub> reaksiyonunda kalan katının SEM fotoğrafları (Deney 9)

Diğer taraftan, filtre keki parçacıkları 20-40 µm arasındaki boyuttadır ve Şekil 9.49.b'de görüldüğü gibi genellikle kübik yapıdadırlar. Kolemanit-CO<sub>2</sub> reaksiyonu sonucunda elde edilen

tozların kimyasal karakterizasyonu EDX analizi ile yapılmıştır. Deney 4'te yıkama yapılmadığı için filtre keki içinde borik asit kaldığı EDX sonuçlarından görülmektedir. Tablo 9.18 ve Şekil 9.50a'da verilen EDX sonuçlarından sıvı fazından kristalize edilen tozun başlıca bileşenin bor olduğu görülmüş ve kalsiyum içeriği %3 (ağırlıkça) olarak bulunmuştur. Filtre altı çözülden kristalize edilen tozun kalsiyum içermesi filtrasyon esnasında filtre kağıdından küçük parçacıkların geçirmiş olabileceğini veya reaksiyon esnasında kalsiyum karbonat çözülmüş olabileceğini göstermiştir. Kolemanit-CO<sub>2</sub> reaksiyonundan elde edilen filtre keki yıkanmadığı için Şekil 9.50.b ve Tablo 9.18'de gösterildiği gibi (Deney 3) bor içeriği %4,4 (ağırlıkça) ve kalsiyum içeriği %21,0 (ağırlıkça) bulunmuştur. Tablo 9.18'de kolemanit-CO<sub>2</sub> reaksiyonu sonucunda oluşan katı fazın (Deney 3) ve filtre altından (Deney 5) kristalize edilen tozun ortalama kompozisyonunu gösterilmiştir.

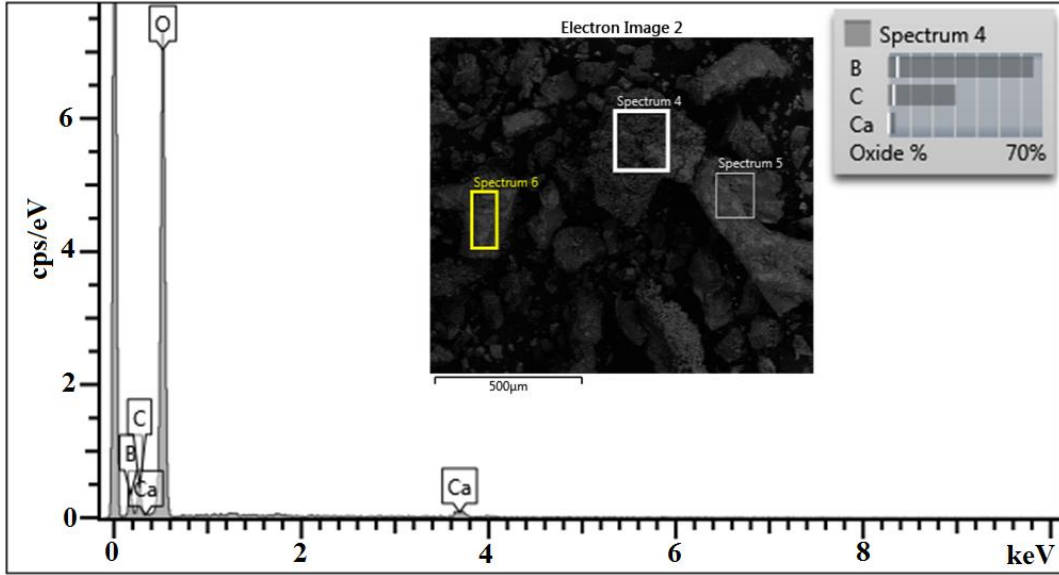
**Tablo 9.18** Kolemanit-CO<sub>2</sub> reaksiyonundan elde edilen tozların EDX analizi sonuçları

Deney	Element	Noktalar			Ortalama
		1	2	3	
<b>Filtre altından kristalize edilen toz (Deney 5)</b>	B, %	20,4	20,2	18,0	19,5 ±1,4
	C, %	8,4	8,6	10,0	9,0 ±0,9
	O, %	68,7	68,8	68,0	69,0 ±0,4
	Ca, %	2,5	2,3	4,1	3,0 ±1,0
<b>Filtre keki (Deney 3)</b>	B, %	5,4	4,8	2,9	4,4 ±1,3
	C, %	7,2	8,7	8,4	8,1 ±0,8
	O, %	51,9	52,9	50,7	51,8 ±1,1
	Mg, %	1,8	1,7	2,3	2,0 ±0,3
	Al, %	2,2	2,3	2,6	2,4 ±0,2
	Si, %	7,0	6,3	7,4	6,9 ±0,6
	K, %	1,4	1,6	1,6	1,6 ±0,1
	Ca, %	21,6	20,1	21,4	21,0 ±0,8
	Fe, %	1,4	1,7	2,8	1,9 ±0,7

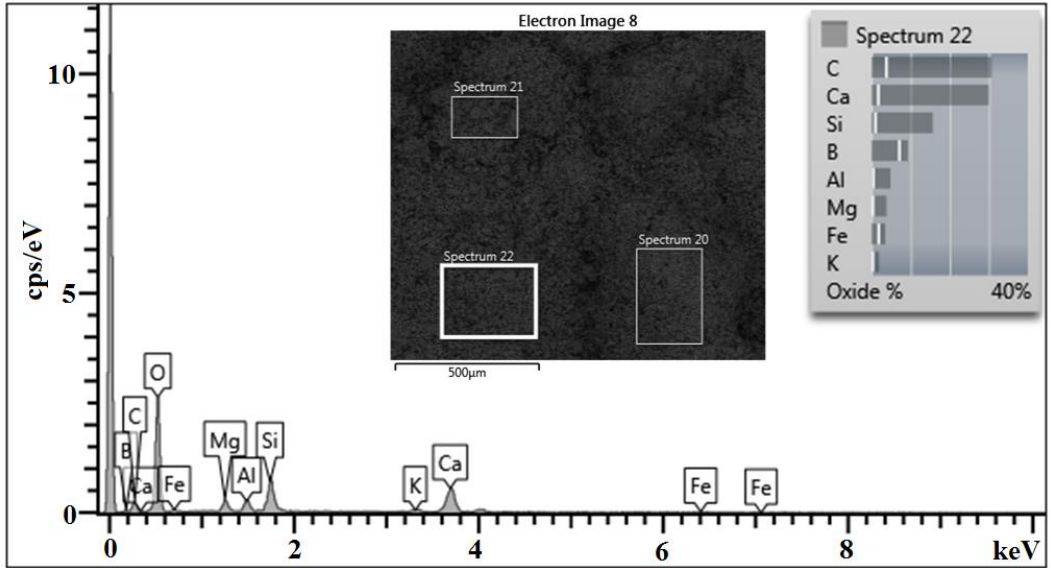
Tablo 9.18'de gösterildiği üzere, reaksiyon sonucunda kalan katı başlıca Ca, C, O elementlerinden oluşur ve az olarak Al, Si Mg, Fe elementleri içerir. Buradan filtre kekinin başlıca bileşenin CaCO<sub>3</sub> olduğu görülmüş ve kalanının da mineral içindeki safsızlıklar olduğu tespit edilmiştir. C ve B elementlerinin atom numaraları küçük olduğu için EDX duyarlılığı bu sonuçlar kaba bir tahmindir. Diğer taraftan, EDX analizinde kullanılan çift taraflı bantın C içeriği çok güvenilir değildir. Buradan, volumetrik titrasyon sonuçları EDX sonuçlarına göre daha güvenilir olduğu görülmüştür.

Kolemanit-CO<sub>2</sub> reaksiyonunda filtre kekinin çoğunluğu kalsitten oluşmaktadır ve kalsit polimer endüstrisinde dolgu malzemesi olarak kullanılmaktadır İzgin vd. (2013). Elde edilen kalsit

içindeki safsızlıklar uzaklaştırıldıktan sonra kağıt ve boya endüstrisinde pigment olarak kullanılabilir olduğu da literatürde gösterilmiştir.



a)



b)

**Şekil 9.50** Kolemanit-CO<sub>2</sub> reaksiyonundan elde edilen tozlarınEDX spektrumları **a.** Deney 5 **b.** Deney 3.

### 9.3.8. Süperkritik CO<sub>2</sub> ile Kolemanitten Borik Asit Üretiminde Kütle Denkliği

Karbondiyoksit ile kolemanitten borik asit üretimi deneylerinde filtrasyon sonucu elde edilen katı ürün ve süzüntü suyunun borik asit içerikleri analitik titrasyon ve gravimetrik yolla belirlenmiştir. Aşağıda verilen Tablo 9.19'da, kolemanitin başlangıçtaki H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> miktarı ile, deney sonunda ekstralanan H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> miktarının (hem katı faz hem de su fazı) karşılaştırılması verilmiştir. Sıvı fazda ve katı fazda belirlenen borik asit miktarı deneysel hatalardan dolayı başlangıçta mineral yapısındaki borik asit miktarından daha düşük bulunmuştur. Bu deneylerdeki % hata değeri de

borik asit kütle denklği üzerinden hesaplanmış ve Tablo 9.19'da verilmiştir. Ayrıca analitik olarak sıvı fazda titrasyon ile bulunan borik asit miktarları çözeltilinin buharlaştırılması ile de kontrol edilmiştir (**Ek-6**). Deney 5 için çözeltiden titrasyon ile bulunan borik asit miktarı (6,9 g), çözeltiden kristalizasyon ile bulunan değere (6,83) çok yakındır. Hesaplanan hatalar kabul edilebilir sınırlar içindedir.

**Tablo 9.19.** Kolemanit-karbon dioksit reaksiyonunda kütle denklği

Deney No	Mineral içindeki H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> miktarı, g	Katı faz içindeki H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> miktarı, g	Sıvı faz içindeki H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> miktarı, g	Toplam H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> miktarı, g	% Hata,
1	7,5	1,6	5,6	7,2	4,2
2	7,6	1,3	6,0	7,3	3,2
3*	7,5	1,6	5,5	7,0	6,6
4*	7,5	1,2	5,8	7,0	6,6
5	7,5	0,3	6,9	7,2	4,5
6	7,5	0,2	7,4	7,6	-1,2
7	7,7	0,3	7,0	7,2	5,6
8	7,8	0,4	7,0	6,4	8,0
9	15,8	4,6	9,9	14,5	8,2
10	15,8	3,6	10,8	14,4	8,8
11	15,8	2,4	12,0	14,4	8,9
12	15,8	1,8	12,6	14,4	8,6
13	8,4	1,6	6,1	7,7	8,1
14	7,6	0,0	7,1	7,1	5,8
15	7,6	0,1	7,2	7,2	4,6
16	7,6	0,7	6,6	7,3	3,9
17	7,6	2,0	5,2	7,2	5,1
18	8,4	0,4	8,0	8,2	0,5
19	8,4	0,3	7,7	8,0	4,7
20	8,4	0,4	7,4	7,8	7,3
21	8,4	1,3	7,3	8,5	-1,5

Kolemanitten süperkritik CO<sub>2</sub> ile borik asit ekstraksiyonu çalışması B-planlarında öngörülen bir çalışmadır. Tüp içinde sıvı olarak bulunan CO<sub>2</sub>'yi basınçlandıracak bir yüksek basınç pompasının olmamasından dolayı reaksiyonda gerekli olan CO<sub>2</sub> kuru buz olarak kullanılmıştır. Ulaşılan sonuçlar göstermiştir ki bu yöntem aktif olarak kullanılmakta olan sülfürik asit ile borik asit liç yöntemine alternatif olması ve küresel iklim değişikliğine yol açan CO<sub>2</sub>'nin miktarını azaltacağından dolayı pilot ölçekte araştırılmalıdır.

#### **9.4. SuperPro Designer ile Ekonomik Modelleme Çalışması**

Genellikle üretim süreci veriminin ve ürün kalitesinin artırılmasında, hammaddelerin ürün üzerindeki etkilerinin belirlenmesinde laboratuvarında elde edilen verilerden yola çıkarak modelleme çalışmaları yapılmaktadır. Bu kapsamda, geleneksel kolemanit-sülfürik asit prosesi ile geliştirilen kolemanit-karbondioksit prosesinin karşılaştırılması ve geliştirilen prosesin ekonomik ve teknik açıdan analizi SuperPro Designer Programı (Sürüm 9.0) kullanılarak yapılmıştır. SuperPro Designer Programı ile her iki proses için gerekli olan üniteler belirlenmiş ve tesis simülasyonları oluşturulmuştur. Bu ünitelerin çalışma koşulları, gerekli kimyasallar ve reaktörlerde gerçekleşen reaksiyonlar programa veri olarak girilmiştir. Borik asit üretimindeki her iki prosesin tesis akım şemaları, maliyetleri, elde edilen ürünlerin miktarları ve ekonomik değerleri belirlenmiştir.

Geleneksel yöntem ile borik asit üretim prosesinin endüstriyel parametreleri ile geliştirilen kolemanit-karbondioksit prosesinin deneysel parametreleri dikkate alınarak proses koşulları, devamlı (continuous) tesis işletme modu seçilerek programda uygulanmıştır. Tesiste kullanılan kimyasallar, gerçekleşen tepkimeler, tepkimelerdeki dönüşüm değerleri (X), ünitelerdeki şartlar (basınç, sıcaklık, miktar değerleri) programa girilmiş, üniteler arasındaki boru bağlantıları yapılmıştır. Ayrıca, ekonomik analiz için kullanılan utilitelerin birim fiyatları ile hammadde ve ürünlerin piyasa koşullarından elde edilen birim fiyatları programa girilmiştir. Burada bazı utilitelerin fiyatlarında programın kendi veritabanındaki değerler kullanılmıştır.

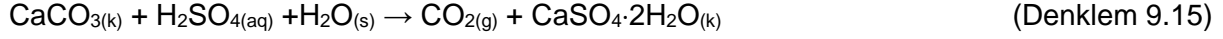
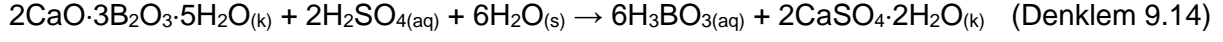
##### **9.4.1. Kolemanit-Sülfürik Asit Reaksiyonundan Borik Asit Üretim Prosesi P-1**

Geleneksel borik asit üretim prosesinde gerekli olan veriler literatürden elde edilmiştir. Bu veriler, SuperPro Designer Programında işlenerek kütle ve enerji denklilikleri hesaplanmış ve ekonomik parametreler bulunmuştur. Elde edilen verilerle bir tesis işletim simülasyonu oluşturulmuştur. İşletme ve piyasa koşulları dikkate alınarak oluşturulan akım şeması ile teknik ve ekonomik analiz değerlendirmesi yapılmıştır.

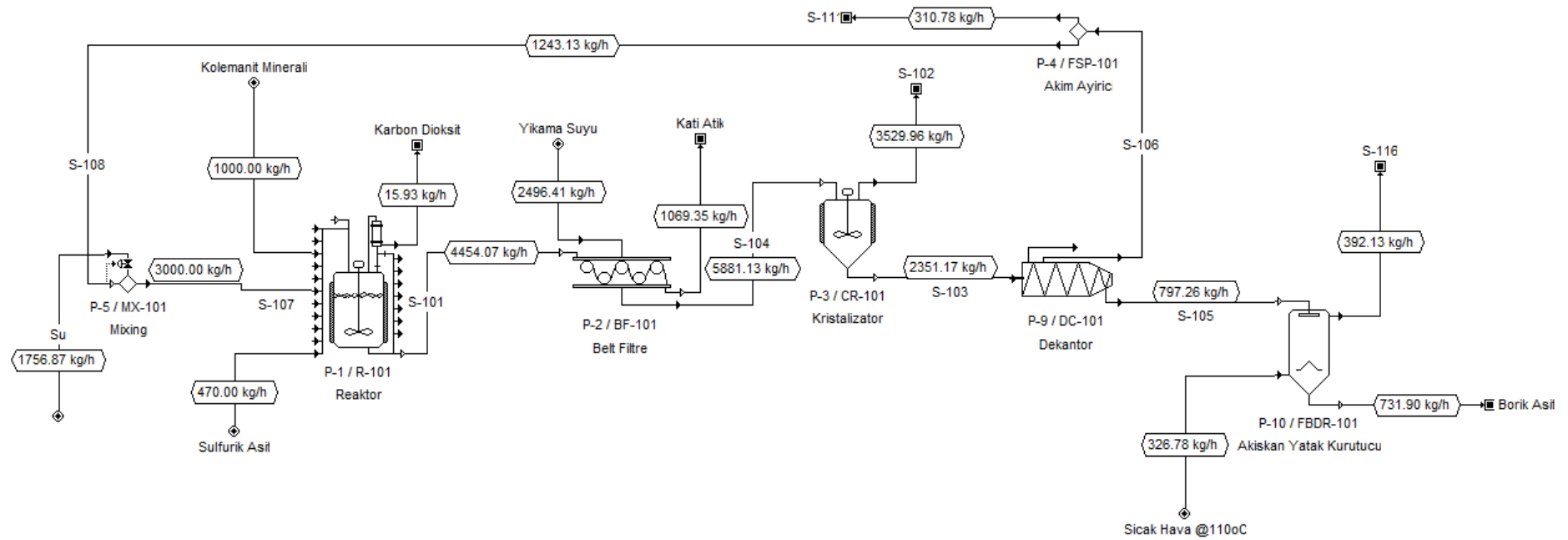
Borik asit üretim prosesi için oluşturulan akım şemasında 5 ünite vardır. Bu üniteler reaksiyon ünitesi (stokiyometrik reaktör), filtrasyon ünitesi (belt filtre), kristalizasyon ünitesi (vakumlu kristalizatör), santrifüj ünitesi (dekantör) ve kurutma ünitesi (akışkan yataklı kurutucu)'dur. Dekantörde borik asit lapası içinden ayrılan suyun %80'ni reaktöre geri beslenmiştir. Tesis devamlı (continuous) işletme moduna göre dizayn edilmiştir.

Kolemanit mineralinin %B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içeriğine göre içindeki safsızlıklar belirlenmiş ve buna göre oluşan reaksiyonlar Denklem 9.14 ve 9.15'te verilmiştir. Kolemanit mineralinin %85'i saf kolemanit, %6,0 kalsit, % 1 nem ve geri kalanı da asidik ortamda reaksiyona girmeyen

safsızlıklar (kil, kuartz) olarak kabul edilmiştir. Bununla birlikte mineralin içerdiği eser miktardaki diğer safsızlıklar ( $Fe_2O_3$ ,  $As_2S_3$ ) ve edilmiştir.



Geleneksel yöntem ile kolemanitten sülfürik asit kullanılarak gerçekleştirilen borik asit üretim prosesi SuperPro Designer Programı ile tasarlanmış ve Şekil 9.51'de gösterilmiştir. Bu proseste, parçacık boyutu 150  $\mu m$  altındaki kolemanit minerali ile derişik sülfürik asit (ağırlıkça %93) yaklaşık 90°C'de reaksiyona girerek kalsiyum sülfatı (jips) ve borik asiti oluşturmaktadır. Reaksiyondaki dönüşüm değeri  $X=0,99$  olarak programa girilmiştir. Reaksiyon sonunda çöken jips ve inert katılar yaklaşık 88°C'de filtre edilir ve saf su ile katı fazda kalan borik asit miktarını azaltmak için yıkanır. Yıkama-filtrasyon işleminden sonra elde edilen çözelti kristalizasyon işlemine tabi tutulur. Kristalizasyon işlemi öncesi çözelti 0,27 barda ve 65°C'de buharlaştırma işlemine tabii tutularak konsantre hale getirilir ve bu çözelti 2 saat zarfında kristalize edilir. Kristalizatörün hacmi 11,81 m<sup>3</sup> olarak hesaplanmıştır bu hacim cihazın toplam hacminin (40 m<sup>3</sup>) %29,5'ine karşılık gelmektedir. Kristalizasyon ünitesinden sonra santrifüj ünitesine gelen borik asit lapasının su içeriği yaklaşık %7'ye kadar düşürülür. Santrifüj ünitesinden sonra kurutma ünitesine beslenen borik asit lapası 110°C'de sıcak hava kullanılarak nem içeriği yaklaşık %0,03'e düşürülür. Kurutma ünitesinden çıkan borik asitin sıcaklığı ise 60°C'dir.



Şekil 9.51. SuperPro Designer Programı ile oluşturulan geleneksel proses ile borik asit üretimi akım şeması



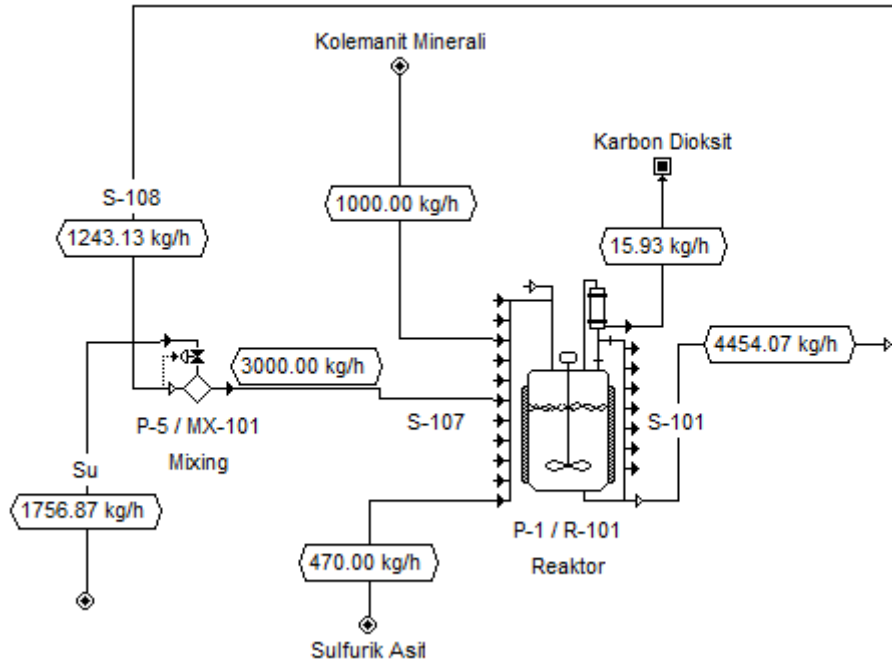
Endüstriyel saflıktaki kimyasalların özellikleri ve fiyatları Tablo 9.20’de gösterilmektedir. Kullanılan SuperPro Designer Programı’nda tüm birim fiyatlar US\$ olarak girilmiştir. Bu yüzden projenin bu kısmında tüm maliyetler ve gelirler US\$ cinsinden verilmiştir.

**Tablo 9.20.** Hammade ve ürünlerin piyasa fiyatları

Kimyasallar	Özellikleri	Fiyatı (\$/kg)
Sülfürik Asit	Teknik saflıkta %93	0,050
Kolemanit	% 40 - 42 B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> saflıkta	0,035
Karbondioksit Gazı	Endüstriyel saflıkta	0,020
Kalsiyum Karbonat	Doğal hammadde fiyatı	0,020
Kalsiyum Sülfat	Doğal hammadde fiyatı	0,020
Borik Asit	% 99,5 saflıkta,	0,840

#### 9.4.1.1. Geleneksel Proses (Kolemanit-Sülfürik Asit) Üniteleri Kütle Denklikleri

##### Reaktör:



**Şekil 9.52.** Reaktör ünitesi için kütle denkliği

Geleneksel proste reaktöre giren akımlar ile reaktörden çıkan akımlar kullanılarak reaktör etrafında genel kütle denkliği yapılmıştır. Kütle denkliği hesaplamalarında 1000 kg/saat %42 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içeriğine sahip kolemanit minerali ile ağırlıkça %93’lük sülfürik asit kullanılmıştır. Kolemanit minerali içindeki safsızlıklar ağırlıkça %6 kalsit, %1 nem ve %8 asitten etkilenmeyen katı madde (kuvars) şeklinde programa girilmiştir. Reaktörde, kolemanit ve kalsitin asitle çözündüğü iki adet reaksiyon gerçekleşmektedir. Reaksiyonlar stokiyometrik reaksiyon olarak belirlenmiş ve dönüşüm değerleri %99 olarak programa girilmiştir. Kolemanitin sülfürik asitle çözündüğü ana reaksiyon ekzotermiktir ve reaksiyon ısı (-801,43 kJ/kg) olarak

programa girilmiştir. Ekzotermik bu reaksiyondan ortaya çıkan ısı ile reaktörde gerekli olan ısıtma yükü 219,4 kW değerinden 32,5 kW değerine düşmüştür. Diğer taraftan kalsitin asitle çözüldüğü ikincil reaksiyondaki reaksiyon ısı mineral içindeki kalsit oranı düşük olduğundan dolayı ihmal edilmiştir. olan Şekil 9.52'de görüldüğü üzere reaktöre beslenen hammaddeler ile reaktörden çıkan ürünler ve yan ürünlerin miktarları birbirlerine eşittir. Reaktördeki şartlar ve reaktörün program tarafından hesaplanan özellikleri Tablo 9.21'de verilmiştir.

**Tablo 9.21.** Kolemanit-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> prosesi için dizayn edilen reaktörün özellikleri

Özellikler	Kolemanit-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Prosesi
Sıvı/Toplam Hacim	
Yükseklik/Çap	2,50
Karıştırma Gücü (kW/m <sup>3</sup> )	0,50
Tank Sıcaklığı (°C)	90
Bekleme Süresi (saat)	4
Maksimum Hacim (m <sup>3</sup> )	40
İşletme Basıncı (bar)	1,01
Yükseklik (m)	5,30
Çap (m)	2,12
Toplam Hacim (m <sup>3</sup> )	16,83
Güç-karıştırma (kW)	8,41
Isıtma (kW)*	219,4
Isıtma (kW)**	32,5
Soğutma	0

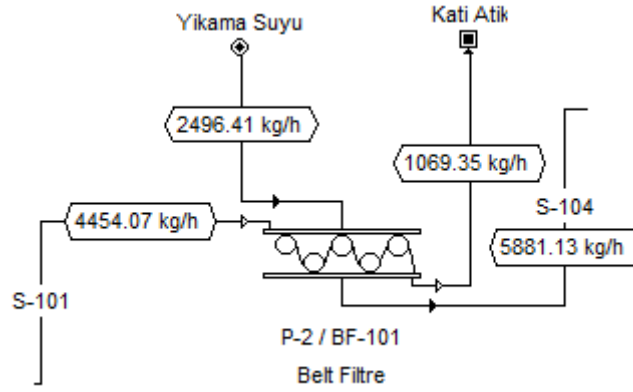
(\*:  $\Delta H_{rxn}=0$ ; \*\*:  $\Delta H_{rxn}=-801,43$  kJ/kg)

### **Filtrasyon Ünitesi:**

Reaksiyon sonrası oluşan katı ürünler ile inert katıların sıvı fazdan ayrılmasında devamlı belt filtre kullanılmıştır. Bu işlemde programa borik asitin sıcaklık ile çözünürlük değişimi veri olarak girilemediğinden dolayı yıkama suyu miktarları fazla hesaplanmıştır. Bu işlemde reaksiyona girmeyen kolemanit minerali, yan ürün olarak oluşan kalsiyum sülfat ve inert katı kuvarsın sıvı fazdan ayrılma oranı %99,9 olarak belirlenmiştir. Ayrıca programa girilen diğer veriler aşağıda belirtilmiştir.

- Ayrıma işlemi sonucunda filtre üstünde kalan katı ürünün su içeriği %20,
- Filtrasyon ünitesine yıkama suyu debisi 15 L/dk.m,
- Filtrasyon ünitesine beslenen katı debisi 300 kg/sa.m

Belt filtrenin genişliği ve yıkama suyu miktarı sırasıyla 3 m ve 2496,41 kg/sa. olarak hesaplanmıştır. Bu ünite etrafında yapılan kütle denklik hesapları sonuçları Şekil 9.53'te verilmiştir.



**Şekil 9.53.** Filtrasyon ünitesi için kütle denklği

### ***Kristalizasyon Ünitesi:***

89°C'de filtrasyon ünitesinden gelen borik asit çözeltisi 65°C'de ilk önce buharlaştırma işlemine maruz bırakılarak konsantre hale getirilir. Kristalizatörde buharlaştırmayı kolaylaştırmak ve borik asitin süblimleşmesini azaltmak için 0,27 bar basınç (vakum) uygulanmıştır. Daha sonra sistem 35°C'ye soğutulmuş ve doymun çözeltinin katı faza geçmesi sağlanmıştır. Bu ünitedeki parametreler aşağıda verilmiştir:

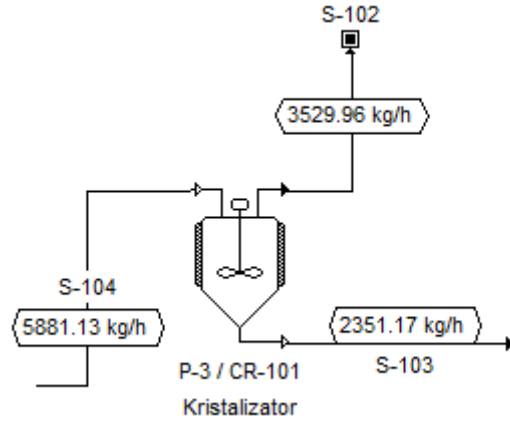
- Bekleme süresi 2 saat,
- Sisteme giren çözeltinin 65°C'de buharlaştırma oranı %70,
- Kristalizasyon ünitesi kullanılabilir hacim oranı %90,
- 35°C'de borik asitin kristallenme verimi %98,
- Borik asit kristalizasyon ısısı 80,9 kcal/kg
- Karıştırma gücü 0,1 kW/m<sup>3</sup>,
- Soğutma işleminde 5°C'deki su kullanılmıştır.

Kristalizasyon ünitesinin şartları ve özellikleri Tablo 9.22'de verilmiştir.

**Tablo 9.22.** Kristalizasyon ünitesinin şartları ve özellikleri

Özellikler	Kristalizasyon Ünitesi
Yükseklik/Çap	2,5
Tank Sıcaklığı (°C)	65
Bekleme Süresi (saat)	2
Maksimum Hacim (m <sup>3</sup> )	40
İşletme Basıncı (bar)	0,27
Yükseklik (m)	4,71
Çap (m)	1,88
Toplam Hacim (m <sup>3</sup> )	11,81
Karıştırma Gücü (kW)	1,18
Isıtma (kW)	707,5
Soğutma Sıcaklığı (°C)	35
Soğutma (kW)	129,5

Bu belirlenen parametreler doğrultusunda program tarafından hesaplanan kütle denklığı Şekil 9.54'te gösterilmiştir. Sisteme giren madde miktarı ile sistemden çıkan madde miktarları birbirine eşittir. Ayrıca kristalizasyon ünitesi hacmi yukarıda belirlenen parametreler doğrultusunda 11,81 m<sup>3</sup> olarak hesaplanmıştır.



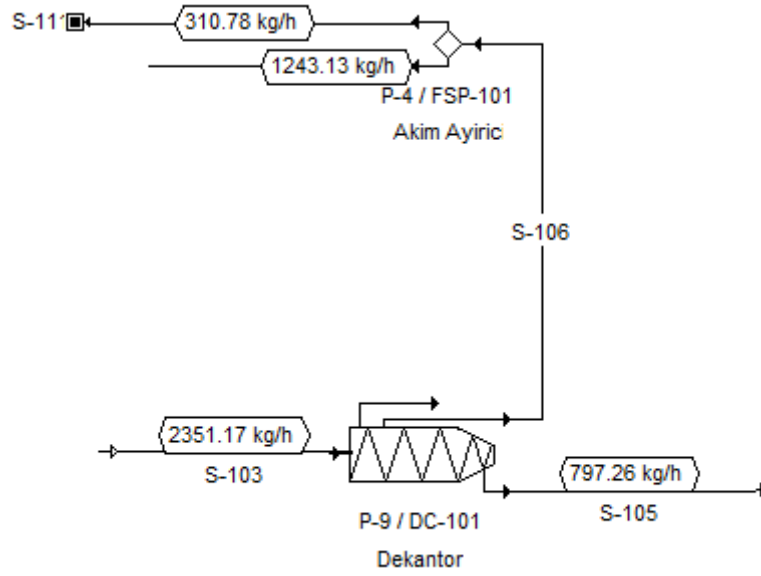
**Şekil 9.54.** Kristalizasyon ünitesi için kütle denklığı

### **Santrifüj Ünitesi:**

Kristalizasyon ünitesinden çıkan lapa halindeki ıslak borik asit içeriğindeki su miktarını azaltmak için dekantöre beslenir. Bu temel işlemdeki parametreler aşağıda verilmiştir:

- Borik asit parçacık büyüklüğü 0,5 mm,
- Katı madde uzaklaştırma verimi %99,
- Suyun yoğunluğu ve viskozitesi sırasıyla 1000 g/L ve 1,5 cP,
- Katı madde (borik asit lapası) yoğunluğu 1030 g/L'dir.

Bu veriler ile program tarafından yapılan kütle denklığı Şekil 9.55'te gösterilmiştir. Ayrıca, dekantör kapasitesi 2238 L/saat olarak belirlenmiştir. Hammadde içindeki dolomitten kaynaklanan magnezyum safsızlığı ihmal edildiğinden dolayı ürün içinde oluşabilecek magnezyum sülfat tuzu uzaklaştırmak için bu noktada saf su ile yıkama ve filtrasyon işlemi uygulanmamıştır. Dekantörden çıkan süzüntü suyu borik asit içerdiğinden dolayı reaktöre geri beslenmiştir. Dekantörden çıkan süzüntü suyunun reaktöre geri besleme oranı %80 olarak seçilmiştir. Geri besleme akımının oranı arttırıldığında sistemde safsızlıklar da birikeceğinden bir kısmı tahliye edilmiştir.



**Şekil 9.55.** Santrifüj ünitesi için kütle denklığı

### **Kurutma Ünitesi:**

Dekantörden çıkan %7-8 nem içerikli katı ürün, akışkan yataklı kurutma ünitesine beslenir. Bu üniteye lapa halindeki borik asitin nem içeriği 110°C'de sıcak hava ile %0,03 değerine düşürülmüştür. Bu akışkan yataklı kurutucu ünitesinin parametreleri aşağıda verilmiştir:

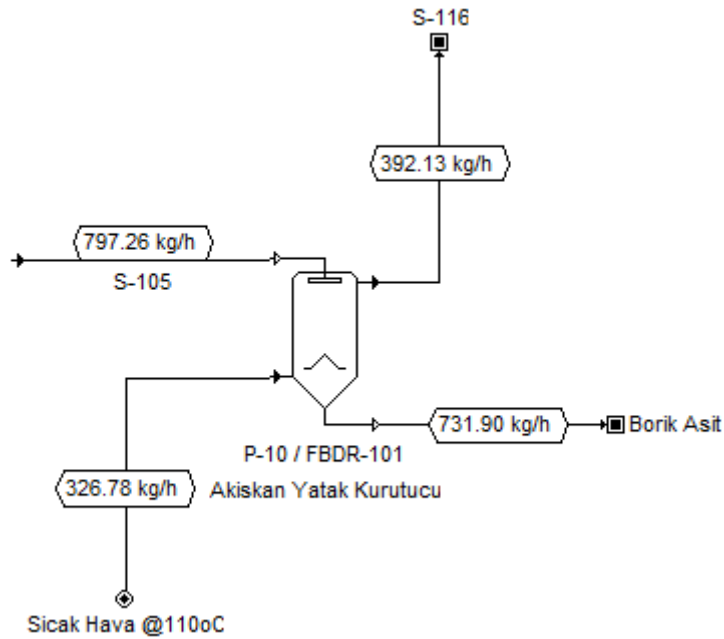
- Yatak sıcaklığı 60°C,
- Su buharlaştırma hızı 100 (kg/sa.)/m<sup>3</sup>,
- Giren hava sıcaklığı 110°C,
- Sıcak hava/su uzaklaştırma oranı kütlece 5,
- Havayı ısıtmak için 152°C'de kızgın buhar kullanılmıştır.

Kurutma ünitesinin şartları ve özellikleri Tablo 9.23'te verilmiştir.

**Tablo 9.23.** Kurutma ünitesinin şartları ve özellikleri

Özellikler	Kurutma Ünitesi
Yükseklik/Çap	10
Çap (m)	0,44
Maksimum çap (m)	3
Yükseklik (m)	4,37
Kurutma Kapasitesi (kg/sa.)	65,35
Hacim (m <sup>3</sup> )	0,65
Tank Sıcaklığı (°C)	60
Güç (kW)	15,95
Hava Sıcaklığı (°C)	110
Kızgın Buhar (°C)	152

Bu veriler ile program tarafından yapılan kütle denkleği Şekil 9.56'da gösterilmiştir. Ayrıca, akışkan yataklı kurutucunun hacmi ve kapasitesi sırasıyla 6523,554 L ve 65,35 kg/sa. olarak hesaplanmıştır.



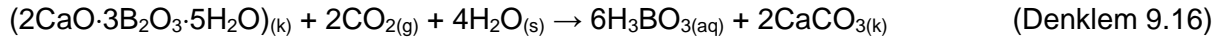
**Şekil 9.56.** Kurutma ünitesi için kütle denkleği

#### 9.4.2. Kolemanit-Karbondioksit Reaksiyonundan Borik Asit Üretim Prosesi (P-2)

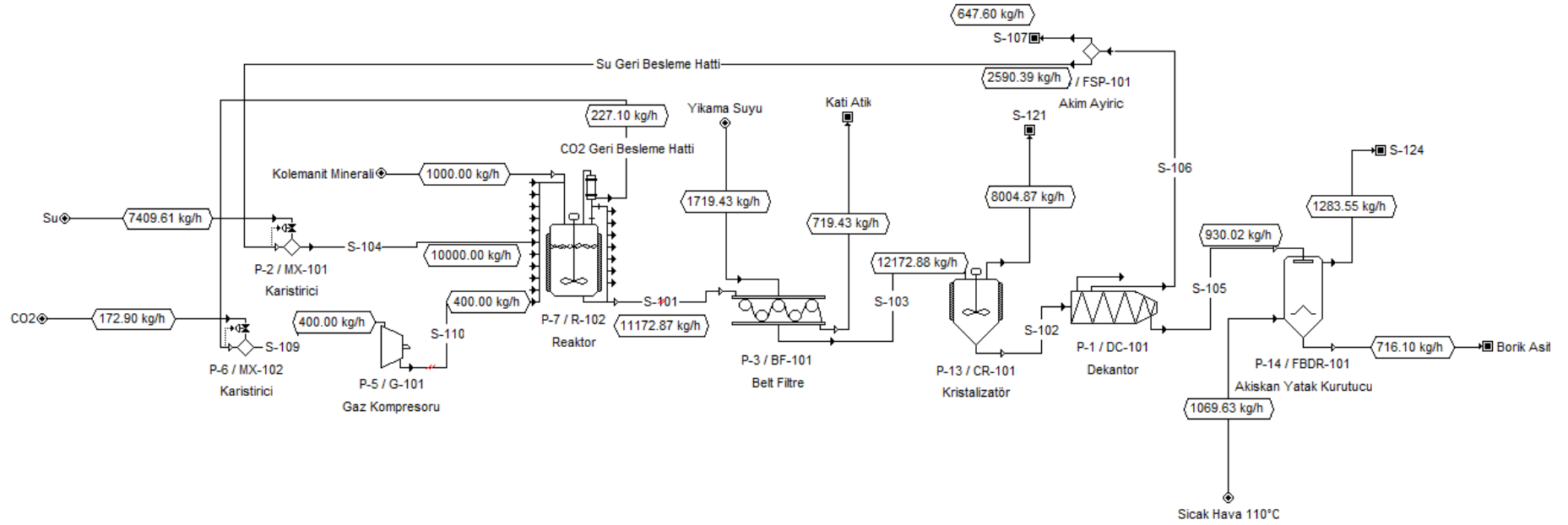
Kolemanit-karbondioksit reaksiyonundan borik asit üretimi prosesinin verileri, SuperPro Designer Programında işlenerek kütle enerji denklikleri hesaplanmış ve ekonomik parametreler bulunmuştur. Deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen verilerle bir tesis işletim simülasyonu oluşturulmuştur. İşletme ve piyasa koşulları dikkate alınarak oluşturulan akım şeması üzerinden teknik ve ekonomik analiz değerlendirilmesi yapılmıştır.

Borik asit üretim prosesi için oluşturulan akım şemasında 5 ünite vardır. Bu üniteler reaksiyon ünitesi (stokiyometrik basınçlı reaktör), filtrasyon ünitesi (belt filtre), kristalizasyon ünitesi (vakumlu kristalizatör), santrifüj ünitesi (dekantör) ve kurutma ünitesi (akışkan yataklı kurutucu)'dur. Reaksiyona girmemiş CO<sub>2</sub>'nin tamamı ve dekantörden ayrılan suyun %80'ni reaktöre geri beslenmektedir. Tesis devamlı (continuous) işletme moduna göre dizayn edilmiştir.

Kolemanit mineralinin %B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içeriğine ve diğer analiz sonuçlarına göre içindeki safsızlıklar belirlenmiş ve buna göre oluşan reaksiyon Denklem 9.16'da verilmiştir. Kolemanit mineralinin %85 saf kolemanit, %6,0 kalsit, %1 nem ve geri kalanı da asidik ortamda reaksiyona girmeyen safsızlıklar (kil, kuvars) olarak kabul edilmiştir. Bununla birlikte mineralin içerdiği eser miktardaki diğer safsızlıklar (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>) ihmal edilmiştir.



Bu proste, parçacık boyutu +106 µm üstündeki kolemanit minerali ile endüstriyel saflıktaki karbondioksit sulu ortamda 60°C'de reaksiyona girerek kalsiyum karbonatı (kalsit) ve borik asiti oluşturmaktadır. Reaksiyon sonunda çöken kalsit ve inert katılar yaklaşık 50°C'de filtre edilir ve saf su ile katı fazda kalan borik asit miktarını azaltmak için yıkanır. Yıkama-filtrasyon işleminden sonra elde edilen çözelti kristalizasyon işlemine tabi tutulur. Kristalizasyon işlemi öncesi çözelti 0,27 barda ve 60°C'de buharlaştırma işlemi ile konsantre hale getirilir ve bu çözelti 2 saat zarfında kristalize edilir. Kristalizatörün hacmi 24,27 m<sup>3</sup> olarak hesaplanmıştır bu hacim cihazın toplam hacminin (40 m<sup>3</sup>) %60,7'sine karşılık gelmektedir. Kristalizasyon ünitesinden sonra santrifüj ünitesine gelen borik asit lapasının su içeriği yaklaşık %7'ye kadar düşürülür. Santrifüj ünitesinden sonra kurutma ünitesine gelen borik asite 110°C'de sıcak hava gönderilerek nem içeriği %0,03'e düşürülür. Kurutma ünitesinden çıkan borik asitin sıcaklığı ise 60°C'dir. Kolemanit minerali ve karbondioksit kullanılarak gerçekleştirilen borik asit üretim prosesi SuperPro Designer Programı ile tasarlanmış ve Şekil 9.57'de gösterilmiştir.



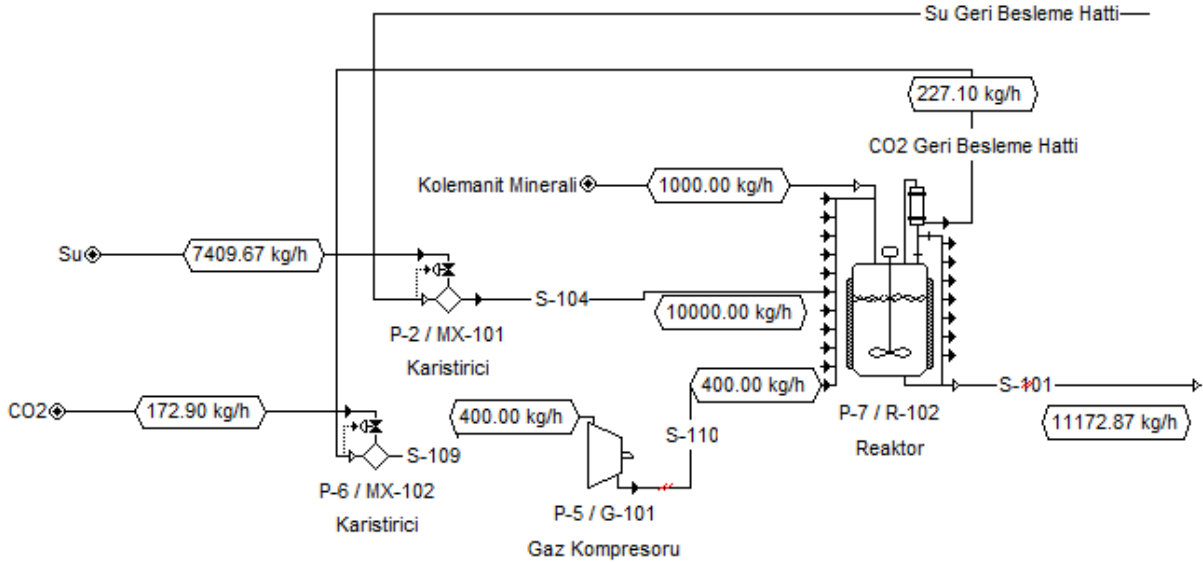
**Şekil 9.57.** SuperPro Designer Programı ile oluşturulan kolemanit-karbondioksit prosesi akım şeması



### 9.4.2.1. Geliştirilen Proses (Kolemanit-Karbondioksit) Üniteleri Kütle Denklikleri

#### Reaktör (Basınçlı):

Kolemanit-karbondioksit prosesinde reaktöre giren akımlar ile reaktörden çıkan akımlar kullanılarak reaktör etrafında genel kütle denkliği yapılmıştır. Kütle denkliği hesaplamalarında 1000 kg/sa %42 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içeriğine sahip kolemanit minerali ile endüstriyel saflıktaki karbondioksit kullanılmıştır. Kolemanit minerali içindeki safsızlıklar ağırlıkça %6 kalsiyum karbonat, %1 nem ve %8 asitten etkilenmeyen madde (kuvars) şeklinde programa girilmiştir. Reaktörde, kolemanitin karbondioksit ile çözündüğü bir adet reaksiyon gerçekleşmektedir. Gerçekleşen bu reaksiyon stokiyometrik reaksiyon olarak belirlenmiş ve dönüşüm değerleri %95 olarak programa girilmiştir. Kolemanit ile karbondioksit arasındaki ekzotermik reaksiyonda ortaya çıkan ısı (-262,13 kJ/kg) programa girildiğinde reaktörün ısıtma yükü 381,46 kW'tan 326 kW değerine düşmüştür. Kolemanit-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> reaksiyonuna göre kolemanit-CO<sub>2</sub> reaksiyonunda ortaya çıkan ısı daha düşük olduğundan dolayı reaktörün ısıtılmasına katkısı daha az olmuştur. Şekil 9.58'de görüldüğü üzere reaktöre beslenen hammaddeler ile reaktörden çıkan ürünlerin miktarları birbirlerine eşittir. Reaktördeki şartlar ve reaktörün özellikleri Tablo 9.24'te verilmiştir.



Şekil 9.58. Reaktör ünitesi için kütle denkliği

**Tablo 9.24.** Kolemanit-CO<sub>2</sub> prosesi için dizayn edilen reaktörün özellikleri

Özellikler	Kolemanit-CO <sub>2</sub> Prosesi
Sıvı/Toplam Hacim	0,80
Yükseklik/Çap	2,50
Karıştırma Gücü (kW/m <sup>3</sup> )	0,50
Tank Sıcaklığı (°C)	60
Bekleme Süresi (sa.)	3
Maksimum Hacim (m <sup>3</sup> )	40
İşletme Basıncı (bar)	75
Yükseklik (m)	6,79
Çap (m)	2,71
Toplam Hacim (m <sup>3</sup> )	31,41
Güç (kW)	15,71
Isıtma (kW)*	381,46
Isıtma (kW)**	326,00
Soğutma	0

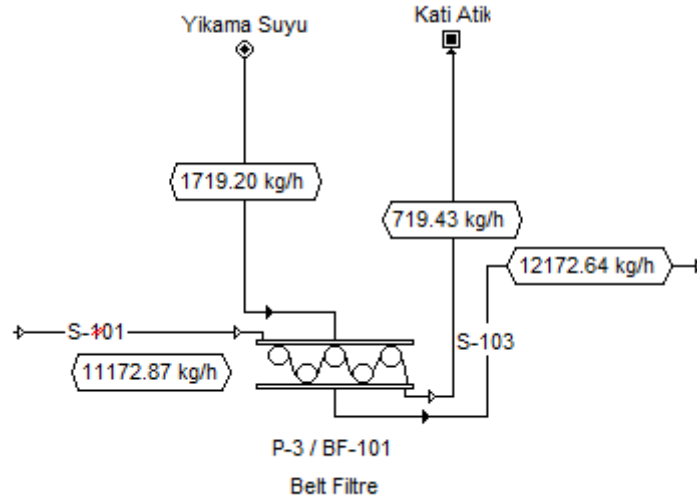
(\*:  $\Delta H_{rxn}=0$ ; \*\*:  $\Delta H_{rxn}=-262,13$  kJ/kg)

#### **Filtrasyon Ünitesi:**

Reksiyon sonrası oluşan katı ürünler, sıvı fazdan devamlı belt filtre kullanılarak ayrılmıştır. Bu işlemde programa borik asitin sıcaklık ile çözünürlük değişimi veri olarak girilemediğinden dolayı yıkama suyu miktarları fazla hesaplanmıştır. Bu işlemde reaksiyona girmeyen kolemanit minerali, yan ürün olarak oluşan kalsiyum karbonat ve inert katı kuvarsın sıvı fazdan ayrılma oranı %99,9 olarak belirlenmiştir. Ayrıca programa girilen diğer veriler aşağıda verilmiştir.

- Ayrıma işlemi sonucunda filtre üstünde kalan katı ürünün su içeriği %20
- Filtrasyon ünitesine yıkama suyu debisi 15 L/dk.m
- Filtrasyon ünitesine beslenen katı debisi 300 kg/sa.m'dir.

Belt filtrenin genişliği ve yıkama suyu miktarı sırasıyla 2 m ve 1719,43 kg/sa. olarak hesaplanmıştır. Bu ünite etrafında yapılan kütle denklik hesapları sonuçları Şekil 9.59'da verilmiştir.



**Şekil 9.59.** Filtrasyon ünitesi için kütle denklığı

### ***Kristalizasyon Ünitesi:***

60°C'de filtrasyon ünitesinden gelen borik asit çözeltisi 65°C'de ilk önce buharlaştırma işlemine maruz bırakılarak konsantre hale getirilir. Kristalizatörde buharlaştırmayı kolaylaştırmak ve borik asitin süblimleşmesini azaltmak için 0,27 bar basınç (vakum) uygulanmıştır. Daha sonra sistem 35°C'ye soğutulmuş ve doymuş çözeltinin katı faza geçmesi sağlanmıştır. Bu üniteye parametreler aşağıda verilmiştir:

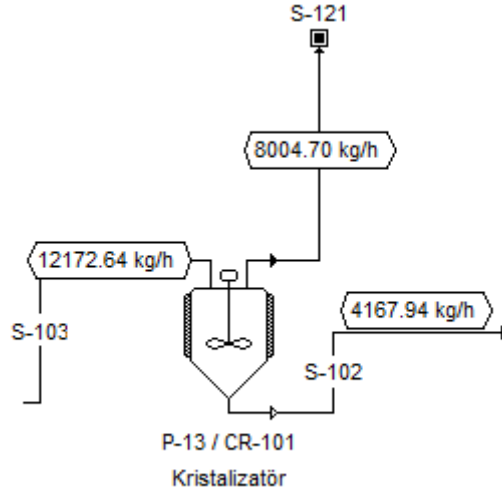
- Bekleme süresi 2 saat,
- Sisteme giren çözeltinin 65°C'de buharlaştırma oranı %70,
- Kristalizasyon ünitesi kullanılabilir hacim oranı %90,
- 35°C'de borik asitin kristallenme verimi %98,
- Borik asit kristalizasyon ısı 80,9 kcal/kg
- Karıştırma gücü 0,1 kW/m<sup>3</sup>,
- Soğutma işleminde 5°C'deki su kullanılmıştır.

Kristalizasyon ünitesinin şartları ve özellikleri Tablo 9.25'te verilmiştir.

**Tablo 9.25.** Kristalizasyon ünitesinin şartları ve özellikleri

Özellikler	Kristalizasyon Ünitesi
Yükseklik/Çap	2,5
Tank Sıcaklığı (°C)	65
Karıştırma Gücü (kW/m <sup>3</sup> )	0,1
Bekleme Süresi (sa.)	2
Maksimum Hacim (m <sup>3</sup> )	40
İşletme Basıncı (bar)	0,27
Yükseklik (m)	5,99
Çap (m)	2,40
Toplam Hacim (m <sup>3</sup> )	24,27
Güç (kW)	2,43
Isıtma (kW)	136,51
Soğutma Sıcaklığı (°C)	35
Soğutma (kW)	4194,24

Bu belirlenen parametreler doğrultusunda program tarafından hesaplanan kütle denkleği verileri Şekil 9.60'ta gösterilmiştir. Sisteme giren madde miktarı ile çıkan madde miktarları denktir. Ayrıca kristalizasyon ünitesi hacmi yukarıda belirlenen parametreler doğrultusunda 24,27 m<sup>3</sup> olarak hesaplanmıştır.



**Şekil 9.60.** Kristalizasyon ünitesi için kütle denkleği

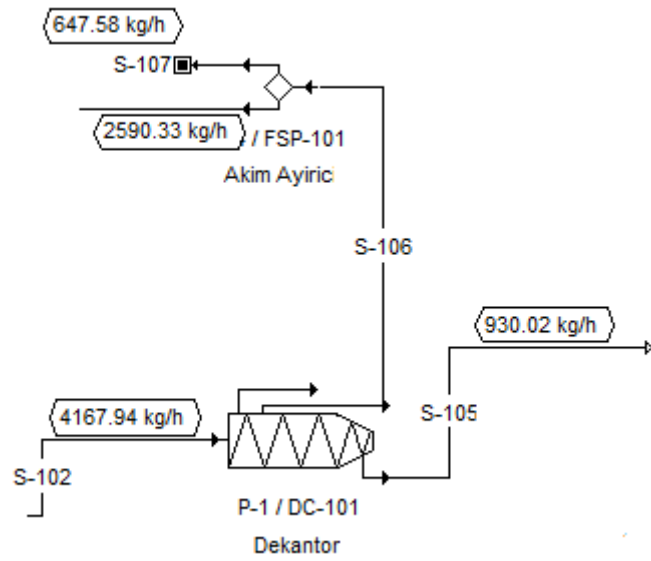
#### **Dekantör Ünitesi:**

Kristalizasyon ünitesinden çıkan lapa halindeki ıslak borik asit içeriğindeki su miktarını azaltmak için dekantöre beslenir. Bu temel işlemdeki parametreler aşağıda verilmiştir:

- Borik asit parçacık büyüklüğü 0,5 mm,
- Katı madde uzaklaştırma verimi %99,

- Suyun yoğunluğu ve viskozitesi sırasıyla 1000 g/L ve 1,5 cP,
- Katı madde (borik asit lapası) yoğunluğu 1030 g/L'dir.

Bu veriler ile program tarafından yapılan kütle denkleği Şekil 9.61'de gösterilmiştir. Ayrıca, dekantör kapasitesi 3.97 L/sa. olarak belirlenmiştir. Hammadde içindeki dolomitten kaynaklanan magnezyum safsızlığı ihmal edildiğinden dolayı ürün içinde oluşabilecek magnezyum sülfat tuzu uzaklaştırma işlemi uygulanmamıştır. Dekantörde çıkan sıvı akım içeriğindeki borik asitten dolayı %80 oranında reaktöre geri beslenmiştir.



**Şekil 9.61.** Dekantör ünitesi için kütle denkleği

### **Kurutma Ünitesi:**

Dekantör ünitesinden çıkan %7-8 nem içerikli katı ürün, akışkan yataklı kurutma ünitesine beslenir. Bu üniteye lapa halindeki borik asidin nem içeriği 110°C'de sıcak hava ile %0,03 değerine düşürülmüştür. Bu akışkan yataklı kurutucu ünitesinin parametreleri aşağıda verilmiştir:

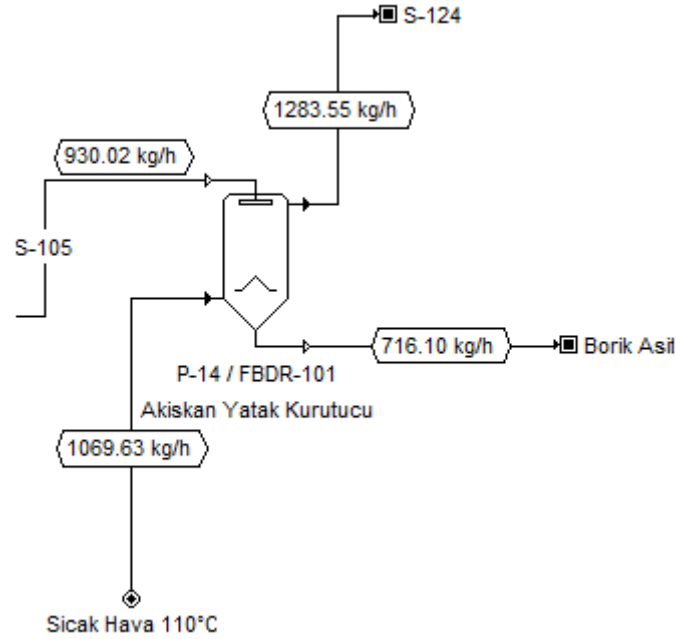
- Yatak sıcaklığı: 60°C,
- Su buharlaştırma hızı: 100 (kg/sa.)/m<sup>3</sup>,
- Giren hava sıcaklığı: 110°C,
- Kg sıcak hava / kg su uzaklaştırma oranı: 5,
- Havayı ısıtmak için kullanılan buhar sıcaklığı : 152°C'dir.

Kurutma ünitesinin şartları ve özellikleri Tablo 9.26'da verilmiştir.

**Tablo 9.26.** Kurutma ünitesinin şartları ve özellikleri

Özellikler	Kurutma Ünitesi
Yükseklik/Çap	10
Çap (m)	0,65
Maksimum çap (m)	3
Yükseklik (m)	6,49
Kurutma Kapasitesi (kg/sa.)	213,93
Hacim (m <sup>3</sup> )	2,14
Tank Sıcaklığı (°C)	60
Güç (kW)	18,68
Hava Sıcaklığı (°C)	110
Kızgın Buhar (°C)	152

Bu veriler ile program tarafından yapılan kütle denkleği Şekil 9.62’de gösterilmiştir. Ayrıca, akışkan yataklı kurutucunun hacmi ve kapasitesi sırasıyla 2,14 m<sup>3</sup> ve 213,93 kg/sa. olarak hesaplanmıştır.



**Şekil 9.62.** Kurutma ünitesi için kütle denkleği

### 9.4.3. Ekonomik Analiz

Tesis maliyet analizinde yer alan maliyetler, sabit sermaye maliyeti ve işletme maliyeti olmak üzere iki bölümde toplanmıştır. SuperPro Designer programında dikkate alınan sabit sermaye maliyet faktörleri Tablo 9.27’de gösterilmiştir. Tesis doğrudan sabit sermaye hesabında, direk sabit yatırım maliyet hesabında, program tarafından belirlenen faktörler tesisteki ana ekipmanların satın alma maliyetleri ile çarpılarak hesaplanmıştır. Dolaylı sabit yatırım maliyetinde yine program tarafından verilen faktörler direk sabit yatırım değerleri ile çarpılarak

belirlenmiştir. Diğer sabit masraflar da Tablo 9.27'deki katsayıların direk ve dolaylı sabit yatırım değerleri ile çarpılarak hesaplanmıştır.

İşletme maliyetini oluşturacak olan parametre ve bilgiler SuperPro Designer Programı'ndaki utilite fiyatları US\$ olarak (kızgın buhar 152°C'de 0,012 \$/kg; soğutma suyu (5-10°C) 0,004 \$/kg) girilmiştir. Ayrıca, tesiste kullanılan elektrik enerjisi fiyatı 0,10 US\$/kWsa. Olarak programa girilmiştir. İşçi birim fiyatı 3\$/saat olarak belirlenmiştir. Sigorta, vergiler ve tesis masrafı tesisin ilk yatırım bedelinin sırasıyla %1, %2 ve %5'i olarak belirlenmiştir.

**Tablo 9.27.** Tesis doğrudan sabit yatırımında dikkate alınan maliyet faktörleri

<b>Direk sabit yatırım maliyeti faktörleri</b>	
Listelenmeyen ekipmanlar	0,20
Boru tesisatı	0,35
Enstrümantasyon	0,40
İzolasyon	0,03
Elektrik Ekipmanları	0,10
Binalar	0,45
Çevre Düzenlemesi	0,15
Yardımcı Tesisler	0,40
Listelenmeyen Ekipman Kurulumu	0,17
<b>Dolaylı sabit yatırım maliyeti faktörleri</b>	
Mühendislik	0,25
İnşaat	0,35
<b>Diğer maliyet faktörleri</b>	
Yüklenici Fiyatı	0,05
Beklenmeyen Durumlar	0,10

Geleneksel borik asit üretim prosesi (P-1) ile geliştirilen borik asit üretim prosesi (P-2) ekonomik analizlerini oluşturmada yatırım maliyet faktörlerinden satın alma maliyet faktörleri (ekipman, boru tesisatı, alet, yalıtım, elektrik tesisatı, tesis yapıları, arsa genişletme, yardımcı tesisat giderleri), doğrudan sabit yatırım faktörleri, DFC, (mühendislik, inşaat) ile toplam maliyet faktörleri (müteahhit ücreti, olasılık) ve üretim maliyet faktörlerinden işçi ve çalışma faktörleri (işçi sigortası, denetim, üretim kaynakları, laboratuvar giderleri), DFC faktörleri (sigorta, bölgesel vergiler, fabrika giderleri) gibi çeşitli faktörler değerleri program tarafından ayarlanmıştır. Daha sonra Şekil 9.51 ve Şekil 9.57'deki geleneksel ve geliştirilen prosesler için akımların tesis giriş ve çıkışlarına göre sınıflandırılmaları ile ayarları yapılmıştır. Bu ayarlama Tablo 9.20'deki hammadde ve ürünlerin piyasa fiyatları kullanılmıştır. Son olarak projeye etki eden ekonomik faktörlerin zaman faktörleri (analiz yılı, inşaatın başlama yılı, inşaat periyodu, proje başlangıç periyodu, enflasyon), DFC (Direk sabit yatırım) harcamaları, başlangıç ve onay giderleri, amortisman ve kar çeşitliliği değerleri ile telif hakkı ödemeleri ve satış masrafları, borçlar, üretim seviyesi ve çalışılan anapara gibi değerler ayarlanmıştır. Bu

ayarlamalar sonucunda elde edilen ürünler için ekonomik süreç analizi özet tabloları elde edilmiştir. Ekonomik analizde, proje inşasına 2014 yılında başlandığı ve inşaatın 30 ay sürdüğü düşünülmüştür. Proje ömrü 15 yıl alınmıştır. Enflasyon oranı ise %5 olarak seçilmiştir. Ürünlerin satış değerleri baz alınarak hesaplanan veriler ve ekonomik süreç analizi özet tablosu Tablo 9.28’de gösterilmiştir.

**Tablo 9.28.** Üretim proseslerinin ekonomik analizi

<b>Borik Asit Ürünü Ekonomik Süreç Analizi</b>	<b>P-1</b>	<b>P-2</b>
Toplam Sermaye Yatırımı (\$)	14.628.000	18.828.000
İşletme Maliyeti (\$/yıl)	3.520.000	4.198.000
Ana Gelir (\$/yıl)	4.857.000	4.783.000
Diğer Gelirler (\$/yıl)	177.854	129.980
Toplam Gelirler (\$/yıl)	5.034.000	4.913.000
Maliyet Esaslı Yıllık Oran (kg MP/yıl)	5.796.676	5.696.056
Birim Üretim Maliyeti (\$/kg MP)	0,61	0,74
Net Birim Üretim Maliyeti (\$/kg MP)	0,61	0,74
Birim Üretim Geliri (\$/kg MP)	0,87	0,86
Brüt Kâr Marjı (%)	30,07	14,54
Yatırım Getirisi (%)	15,21	11,29
Geri Ödeme Zamanı (yıl)	6,58	8,86
IRR (Vergi Sonrası) (%)	8,52	3,83

Geliştirilen borik asit üretim prosesi süperkritik CO<sub>2</sub> kullandığından dolayı ilk yatırım ve işletme maliyeti geleneksel prosesin maliyetlerinin üzerindedir. Ancak CO<sub>2</sub> gibi atmosferde sera etkisi oluşturan bir gazın kullanılması nedeniyle bu proses uzun vadede ekonomik olacaktır. Günümüzde enerji üretiminden kaynaklanan CO<sub>2</sub>'nin sadece kararlı bir şekilde depolanması için büyük ölçekli çalışmalar yürütülmektedir. Bu araştırmalarda CO<sub>2</sub>'nin okyanus dibinde, petrol yataklarında depolanması; veya farklı mineraller ile reaksiyona sokularak kararlı bileşikler halinde depolanması incelenmektedir. Bu bahsedilen süreçler CO<sub>2</sub>'nin depolanması dışında bir fayda sağlamamaktadır. Bu geliştirilen proseste ise hem borik asit elde edilecek hemde CO<sub>2</sub> kararlı bir bileşik olan kalsite dönüştürülecektir.



## 10.0. SONUÇLAR

Hammaddelerin karakterizasyon sonuçları ve borik asitin süperkritik ve kritik altı şartlarda etanol içinde çözünürlüğü deneylerinden elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir. Bununla birlikte, boraks ve tinkalden süperkritik etanolle; kolemanitten süperkritik karbondioksit ile gerçekleştirilen borik asit ekstraksiyonu çalışmalarından elde edilen sonuçlar da aşağıda verilmiştir.

- Kolemanit ile tinkal minerallerindeki %B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içeriklerinden minerallerin saflık değerleri belirlenmiştir. Kolemanit mineralinin %85,4'ü saf kolemanit iken tinkal mineralinin %93,9'u boraksa ait olduğu analitik titrasyon ile belirlenmiştir.
- Süperkritik etanol içinde borik asitin çözünürlüğü 1/10 katı sıvı oranında 150°C'den 250°C'ye sıcaklığın artması ile borik asit taşınım veriminin arttığı belirlenmiştir. 250°C'de artan katı/sıvı (0,05-0,1) oranında da taşınım verimi yaklaşık %58'den %82'ye artmaktadır. Etanol tarafından ekstrakte edilen borik asit miktarını daha doğru belirleyebilmek için borik asit-etanol karışımı analitik titrasyon ile incelenmiştir. Analitik olarak belirlenen borik asit miktarı, etanolün buharlaştırılması ile bulunan değerden daha fazladır. Dolayısıyla borik asitin bir kısmı etanol buharlaştırılırken uçmaktadır.
- Borik asitin etanol ile buharlaşmasının araştırıldığı deneyde 18 saat sonra başlangıçtaki borik asitin yaklaşık %14'ünün etanol ile birlikte uçtuğu tespit edilmiştir.
- Sıcaklığın kritik sıcaklığın altında yapılan deneylerde (D-5, D-6, D-8, D-10 ve D-11) reaktör içinde camsı yapıda malzeme kaldığı tespit edilmiştir. Kritik sıcaklığın altındaki çözme işlemlerinde süperkritik şartlarda olduğu gibi devamlı bir faz yerine sıvı-buhar dengesinde oluşan iki faz vardır. Sistemin basıncı çalışma sıcaklığındaki etanolün buhar basıncına eşittir. Genleşme kabına transfer sırasında basınç düşmekte ve kaynama oluşmaktadır. Bu süreçlerde borik asitin bir kısmı polimerize olarak reaktör içinde camsı yapıya dönüşmüştür.
- 150°C ve 9 atm'de borik asitin taşınma verimi %84 bulunmuştur. 0,5 gram reaktör içinde susuz borik asit olarak camsı yapı oluşturmuştur. Borik asit etanol fazından oda sıcaklığında doğal evaporasyonla ayrıldıktan sonra tartım ile bulunan sonuç analitik titrasyon ile bulunan sonuçtan farklıdır. Buradan borik asitin alkol ile taşındığı ve trietil borat oluşturarak genleşme kabına aktarıldığı IR analizi ile tespit edilmiştir.
- Süperkritik etanol ile 250°C ve 76 atm'de işlenen -20 µm parçacık boyutundaki kolemanit mineralinden borik asit ekstraksiyon verimi %2,5 bulunmuştur.
- Süperkritik etanol ile boraks yapısından borik asit ekstraksiyonunda ortama eklenen çinko nitrat, ekstraksiyon verimini %19'a arttırdığı görülmüştür.

- Box-Behnken istatistiksel deney tasarım yöntemi ile elde edilen yanıt fonksiyonu ile tahmin edilen  $\%H_3BO_3$  verileri deneysel olarak belirlenen veriler ile başarılı bir şekilde örtüşmektedir.
- ANOVA analiz tablosunda verildiği üzere **sıcaklık, katı/sıvı oranı, parçacık boyutu ve bekleme süresi** olarak denenen dört değişken parametre ( $X_1, X_2, X_3, X_4$ ) ile bunlardan sıcaklık/katı-sıvı oranı ( $X_1, X_2$ ) ve sıcaklık/parçacık boyutu ( $X_1, X_3$ ) aralarındaki etkileşimlerin önemli olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca ANOVA analiz tablosu verilerine göre (Tablo 9.11) en önemli değişkenin katı/sıvı oranı ( $X_2^2$ ) olduğu da ortaya konmuştur.
- Gerçek deneysel verilere göre ulaşılabilecek en yüksek borik asit ekstraksiyon verimi değeri ( $\%27,13$ ) aşağıdaki optimum şartlarda sıcaklık/katı-sıvı oranı/bekleme süresi/parçacık boyutunda ( $250^\circ C/0,05/10 \text{ dk.}/20 \mu m$ ) elde edilmiştir.
- Tinkal mineralinden süperkritik etanol ile borik asit ekstraksiyonunda sıcaklık, katı/sıvı oranı, parçacık boyutu ve bekleme süresinin etkileri araştırılmıştır. Burada  $250^\circ C$  de  $0,05 \text{ g/mL}$  katı sıvı oranında,  $20 \mu m$  parçacık boyutunda ve 5 dakika bekleme süresinde borik asit ekstraksiyon yüzdesi yaklaşık  $\%32$  olduğu görülmüştür.
- Borik asit-etanol karışımının vakum altında ayrıştırılmasında artan sıcaklık ile birlikte borik asitin etanol ile birlikte taşındığı tespit edilmiştir. Borik asitin etanol ile taşınmasında esterleşme reaksiyonu etkilidir, artan sıcaklık ile birlikte reaksiyon hızı artmaktadır. Ancak oluşan esterden borik asit geri kazanımı ester hidrolizi ile mümkündür. Karışıma su eklenmesi ile borik asit ayrıştırma verimi  $\%35,8$ 'den  $\%82,4$ 'e çıkmıştır.
- Sulu ortamda süperkritik karbondioksit ile kolemanit minerali arasındaki heterojen reaksiyonda basınç, sıcaklık, katı/sıvı oranı ve parçacık boyutunun reaksiyon üzerindeki etkileri ortaya konmuştur.  $60^\circ C$  reaksiyon sıcaklığında, 2 saatlik reaksiyon süresinde  $+20-40 \mu m$  parçacık boyutunda borik asit ekstraksiyon verimi yaklaşık  $\%98$  olarak bulunmuştur.
- Endüstriyel borik asit üretimindeki kolemanit parçacık boyutuna yakın olan kolemanit numunesinde ( $+106 \mu m$ ) 2 saatlik reaksiyon süresi sonunda borik asit ekstraksiyon verimi yaklaşık  $\%86$  olarak belirlenmiştir.
- Diğer taraftan, atmosferde sera etkisi oluşturan  $CO_2$  gazının hammadde olarak kullanılması hem çevre faktörleri açısından bir avantaj olacak hem de sülfürik asitle rekabet edemeyen diğer asitlere bir alternatif oluşturacaktır.
- Kolemanit- $CO_2$  reaksiyonunda farklı katı/sıvı oranlarında sürenin etkisi araştırılmıştır. Katı/sıvı oranının  $0,1$  olduğu Deney 8, Deney 13 ve Deney 18'de ekstraksiyon süresindeki artışla borik asit ekstraksiyon verimi yaklaşık  $\%72$ 'den  $\%95$ 'e yükselmiştir.  $+106 \mu m$  parçacık boyutundaki kolemanit ile yapılan deneylerde (Deney 9 - Deney 12) katı/sıvı

oranı 0,2 olarak kullanılmıştır. Bu katı/sıvı oranında reaksiyon süresinin artmasıyla borik asit ekstraksiyon veriminde yaklaşık %18'lik bir artış olmuştur.

- Kolemanit-CO<sub>2</sub> reaksiyonunda, tüm parametreler sabit tutularak farklı parçacık boyutlarında (Deney 6-Deney 8) kolemanit minerali kullanılarak reaksiyonda parçacık boyutunun borik asit ekstraksiyon verimi üzerine etkisi araştırılmıştır. Parçacık boyutunun (+20-40 µm)'den (+106 µm)'ye çıkarılması borik asit ekstraksiyon verimini yaklaşık %98'den %86'ya düşürdüğü belirlenmiştir.
- Kolemanit-CO<sub>2</sub> reaksiyonunda farklı sıcaklıklarda (35°C, 47°C ve 60°C) reaksiyon çalışılmıştır (Deney 1, Deney 4 ve Deney 6). 35°C reaksiyon sıcaklığında (Deney 1) CO<sub>2</sub> süperkritik şartlara ulaşmasına rağmen 2 saatlik reaksiyon süresi sonunda borik asit ekstraksiyon verimi %74 olarak gerçekleşmiştir. Reaksiyon sıcaklığının 47°C'ye yükseltilmesi (Deney 4) borik asit ekstraksiyon veriminde yaklaşık %3'lük bir katkı oluştururken sıcaklığın 60°C'ye yükseltilmesi (Deney 6) verimini %98'e yükseltmiştir.
- Kolemanit-CO<sub>2</sub> reaksiyonunda tüm parametreler sabit tutularak borik asit ekstraksiyon verimine basıncın etkisi araştırılmıştır. 88 atm'de gerçekleştirilen deneyde (Deney 18) borik asit ekstraksiyon verimi %95 bulunurken 11 atm'de gerçekleştirilen deneyde (Deney 21) verim yaklaşık %87 olarak hesaplanmıştır.
- Kolemanit-CO<sub>2</sub> reaksiyonunda elde edilen kinetik veriler Avrami Modeli kullanılarak nonlineer regresyon analizi ile belirlenmiştir. Avrami denkleminde kinetik parametreler n ve k değerleri sırasıyla 0,52 ve 0,32 dk<sup>-1</sup> olarak hesaplanmıştır.
- Kolemanit-sülfürik asit (geleneksel) prosesi ile kolemanit-karbondioksit (geliştirilen) prosesi SüperPro Designer programında teknik ve ekonomik açıdan analiz edilmiş ve prosesler karşılaştırılmıştır.
- Her iki prosesin analizinde kolemanit besleme debisi 1000 kg/sa alınmıştır. Kolemanit-karbondioksit prosesinin ilk yatırım maliyeti 18,828 milyon \$'dır. Tesisin geri ödeme süresi 8,86 yıl olarak hesaplanmıştır. Diğer taraftan kolemanit-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> prosesi ilk yatırım maliyeti 14,628 milyon \$ ve geri ödeme süresi de 6,58 yıl olarak hesaplanmıştır. Süperkritik şartlardaki kolemanit-CO<sub>2</sub> prosesi yatırım maliyeti açısından geleneksel prosese göre pahalıdır. Ancak tesiste enerji üretimi sırasında oluşan CO<sub>2</sub>'nin kullanımı göz önüne alındığında bu proses çevreci ve sürdürülebilir olacaktır.
- Kolemanit-CO<sub>2</sub> reaksiyonu ile borik asit üretim prosesinde düşük CO<sub>2</sub> basınçlarında (11 bar) borik asit ekstraksiyon verimi yaklaşık %87 bulunmuştur. Bu sonuçtan daha düşük CO<sub>2</sub> basınçlarında çalışmanın ilk yatırım maliyetini ve işletme maliyetini düşüreceği öngörülmektedir.

## 11.0. GELECEK ÇALIŞMALAR

Proje sonunda elde edilen veriler doğrultusunda kolemanit-CO<sub>2</sub> reaksiyonu için aşağıdaki noktaların aydınlatılması gerekmektedir. Bunlar:

- Geleneksel (kolemanit-sülfürik asit) ve geliştirilen (kolemanit- CO<sub>2</sub>) borik asit üretim proseslerinin çevresel etkilerinin değerlendirildiği yaşam döngüsü analizi,
- Su fazında kolemanit-CO<sub>2</sub> arasında gerçekleşen heterojen reaksiyonda CO<sub>2</sub> basıncının azalması ölçülerek reaksiyon kinetiği verisinin eldesi ve farklı modellerin test edilmesi,
- Su ortamında çözülmüş CO<sub>2</sub> ile kolemanit arasındaki reaksiyon sonucunda su içinde çözülmüş olarak elde edilen borik asitin ortamdaki kalsiyum karbonatın çözünmesi üzerine etkisinin araştırılmasının yapılması,
- Kolemanit-CO<sub>2</sub> reaksiyonunda CO<sub>2</sub> mineralizasyonu üzerinde parametrelerin incelenmesi,
- Tüm bu veriler doğrultusunda pilot ölçekte üretim çalışmalarının yapılmasıdır.

## TÜBİTAK PROJE ÖZET BİLGİ FORMU

<b>Proje No:</b> 111M639
<b>Proje Başlığı:</b> Süperkritik Akışkan Ekstraksiyonu ile Bor Minerallerinden Borik Asit Üretimi
<b>Proje Yürütücüsü ve Araştırmacılar:</b> Yrd. Doç. Dr. Mehmet GÖNEN (Proje yürütücüsü), Yrd. Doç. Dr. M. Yunus PAMUKOĞLU (Araştırmacı), Ayşe BUDAK (Bursiyer), Sevin LEVENT (Bursiyer).
<b>Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi:</b> Süleyman Demirel Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü E-9 Blok, Batı Yerleşkesi 32260 Çünür/ISPARTA
<b>Destekleyen Kuruluş(ların) Adı ve Adresi:</b> TÜBİTAK (Adres: TÜBİTAK Başkanlık Tunus Caddesi No:80 06100 Kavaklıdere/ANKARA)
<b>Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri:</b> 01.06.2012-01.06.2014
<b>Öz:</b> Süperkritik etanol ile tincal mineralinden %32 verimle borik asit ayrıştırılmış; süperkritik karbondioksit ile su ortamında kolemanit mineralinden %98 verimle borik asit ekstraktlanmıştır. Proje doğal kaynaklarımızdan temel bor kimyasalı, borik asit, üretiminde atmosferde sera gazı etkisi oluşturan CO <sub>2</sub> 'nin kullanılması yönüyle önemlidir. Baca gazları içindeki CO <sub>2</sub> kolemanit reaksiyonu sonucunda kararlı bir bileşik olan kalsite (CaCO <sub>3</sub> ) dönüşmektedir. Bu proses kolemanit mineralinden borik asit üretiminin yanında CO <sub>2</sub> tutulumu da sağladığından dolayı sürdürülebilir ve çevreci bir prosestir. SüperPro Designer programı ile hem geleneksel (kolemanit-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) hemde geliştirilen (kolemanit-süperkritik CO <sub>2</sub> ) prosesler için proses dizayn yapılmış ve prosesler teknik ve ekonomik açıdan karşılaştırılmıştır.
<b>Anahtar Kelimeler:</b> Borik asit, süperkritik etanol, süperkritik karbondioksit, tincal, kolemanit, süperkritik akışkan ekstraksiyonu
<b>Fikri Ürün Bildiri Formu Sunuldu mu?</b> Evet <input type="checkbox"/> Gerekli Değil <input checked="" type="checkbox"/>
Fikri ürün Bildirim Formunun tesliminden 3 ay içerisinde patent başvurusu yapılmalıdır.
<b>Projede Yapılan Yayınlar:</b> 1. Budak, A., Gönen M., 2014. "Extraction of Boric Acid from Colemanite Mineral by Supercritical Carbon Dioxide", J. of Supercritical Fluids, 92, 183-189. <b>Uluslararası Toplantıda Sunularak Tam Metin Olarak Yayımlanan Bildiri</b> 1. Budak, A., Gönen M.*, 2013. "Investigation of Solubility and Transport of Boric Acid in Ethanol at Subcritical and Supercritical Conditions", International Porous and Powder Materials Symposium and Exhibition, September 3-6, 2013, İzmir, TURKEY. 2. Budak, A.*, Levent S. Gönen M., 2014. "CO <sub>2</sub> Sequestration by Boron Mineral: Colemanite Under Supercritical Conditions", 2 <sup>nd</sup> International Conference on Environmental Science and Technology, May 14-17,2014, Side-Antalya, TURKEY. 3. Budak, A., Levent S., Gönen M.*, 2014. "Extraction of Boric Acid from Tincal Mineral by Ethanol", 14 <sup>th</sup> European Meeting on Supercritical Fluids, May 18-21, 2014, Marseilles, FRANCE. <b>Ulusal Toplantıda Tam Metin Olarak Kabul Edilen Bildiri</b> 1. Budak, A. Levent S., Gönen M.*, 2014. "Süperkritik Şartlarda Kolemanit Mineralinin Karbondioksit ile Çözünme Kinetiğinin İncelenmesi", 11. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, 2-5 Eylül 2014, Eskişehir, TURKEY.
<b>Ekte Bulunan "ARDEB Başarı Öyküsü Formu", "Kazanımlar" Bölümünde Belirtilen Kriterlere Göre Proje Çıktılarınızın Başarı Öyküsü Niteliği Taşındığını Düşünüyorsanız "ARDEB Başarı Öyküsü Formu"nu doldurunuz.</b>

## KAYNAKLAR

- Akçil, A., Tuncuk A., Deveci H., 2009. "Borik Asit Üretiminde Amonyum Tuzları, İnorganik ve Organik Asit Liç Sistemlerinin İncelenmesi", Madencilik, 48-1, 3-16.
- Albuquerque, C. L. C., Meireles M. A. A., 2012. "Defatting of Annatto Seeds Using Supercritical Carbon Dioxide as a Pretreatment for the Production of Bixin: Experimental, Modeling and Economic Evaluation of the Process", J. of Supercritical Fluids, 66, 86-95.
- Alp, B., Gönen M., Savrık S. A., Balköse D., Ülkü S., 2012. "Dehydration, Water Vapor Adsorption and Desorption Behavior of  $Zn[B_3O_3(OH)_5] \cdot H_2O$  and  $Zn[B_3O_3(OH)_3]$ ", Drying Technology, 0:1-11.
- An, J., Xue X., 2013. "Life Cycle Environmental Impact Assessment Of Borax And Boric Acid Production In China", Journal of Cleaner Production, Vol. 66, 121-127.
- Ata, O. N., Çolak, S., Çopur, M., Çelik, C., 2000. "Determination Of The Optimum Conditions For Boric Acid Extraction With Carbon Dioxide Gas İn Aqueous Media From Colemanite Containing Arsenic", Ind. Eng. Chem. Res. 39, 488–493.
- Attina, M., Cacace F., Occhiucci G., Ricci A., 1992. "Gaseous Borate And Polyborate Anions", Inorganic Chemistry, 31, 3114–3117.
- Bai, Hai-Xin, Yang Xiu-Rong, 2007. "Spectrophotometric Determination of Water Content in Alcohol Organic Solvents", J. of the Chinese Chem. Society, 54, 619-624.
- Balasubramanian, R., Lakshmi Narasimhan T. S., Viswanathan R., Nalini S., 2008. "Investigation of the Vaporization Of Boric Acid By Transpiration Thermogravimetry and Knudsen Effusion Mass Spectrometry", J. Phys. Chem. B, 112, 13873-13884.
- Bastakoti, B. P., Guragain S., Yokoyama Y., Yusa S., Nakashima K., 2011. "Synthesis of Hollow  $CaCO_3$  Nanospheres Templated by Micelles of Poly (styrene-b-acrylic acid-b-ethylene glycol) in Aqueous Solutions", Langmuir 27(1), 379–384.
- Başaran, N.A., Kahruman, C., Yusufoglu, İ. 2004. "Kolemanitin HCl Çözeltilerinde Çözünme Kinetiğinin İncelenmesi", II. Uluslararası Bor Sempozyumu, 23-25 Eylül 2004, Eskişehir Türkiye.
- Bates, D. M., Watts, D. G., 1997. "Nonlinear Regression Analysis And Its Applications", John Wiley & Sons, Inc. New York.
- Bertocci, İ, P., Mazzinghi P., 1992. "Method For Producing Pure Boric Acid", Patent No: 5084260.
- Bıyıkoglu, A., Yeksan E., 2008. "Production Of Anhydrous Borax From Borax Pentahydrate", International Journal of Hydrogen Energy 33(23): 7103-7109.
- Bolten, D., Türk M., 2012. "Micronisation of Carbamazepine Through Rapid Expansion of Supercritical Solution (RESS)", J. of Supercritical Fluids, 62, 32-40.
- Box, G. E. P., Draper N. R., 1987. "Empirical Model-Building and Response Surfaces", Wiley, Pp: 424.
- Brinker, C. J., Scherer G. W., 1990. Sol-gel Science, the Physics and Chemistry of Sol-gel Processing (14. baskı), Academic Press, Boston.
- Cansell, F., Aymonier C., 2009. "Design Of Functional Nanostructured Materials Using Supercritical Fluids", J. Supercritical Fluids, Vol. 47, Issue 3, 508-516.
- Cavalcanti, R. N., Navarro- Díaz H. J., Santos D. T., Rostagno M. A., Meireles M. A. A., 2012. "Supercritical Carbon Dioxide Extraction of Polyphenols from Pomegranate (*Punica granatum* L.) Leaves: Chemical Composition, Economic Evaluation and Chemometric Approach", Journal of Food Research, Vol. 1, No. 3.

- Colthup, N. B., Daly, L. H., Wiberley, S. E., 1990. "Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy", Academic Press:San Diego, CA.
- Çetin, B., Ünal H. İ., Erol O., 2012. "Synthesis, Characterization and Electrokinetic Properties of Polyindene/Colemanite Conducting Composite", *Clays and Clay Minerals*, Vol. 60, No:3, 300-314.
- Dasgupta, D. R., Banerjee B. K., 1956. "X-Ray Crystallographic Study of the Change of Ortho-Boric Acid During Thermal Treatments", Vol. 22, A, No:5.
- Docks, E. L., 2000. "Boric Acid Esters, in : Kirk Othmer Encyclopedia of Chemical Technology", John Wiley & Sons, Inc..
- Doğan, H., Yartaşı T., 2009. "Kinetic Investigation Of Reaction Between Ulexite Ore And Phosphoric Acid", *Hydrometallurgy* 96, 294–299.
- Egbuchunam, T., Balköse D., 2012. "Effect of Supercritical Ethanol Drying on the Properties of Zinc Oxide Nanoparticles".
- Ekinci, Z., Şayan E., Beşe A.V., Ata O.N., 2007. "Optimization and Modelling Of Boric Acid Extraction From Colemanite in Water Saturated With Carbon Dioxide and Sulphur Dioxide Gases", *Int. J. Miner. Process.*, 82, 187-194.
- Ekmekyapar, A., Demirkıran N., Künkül A., 2008. "Dissolution Kinetics Of Ulexite in Acetic Acid Solutions", *Chemical Engineering Research and Design* 86, 1011-1016.
- Erdemir, A., 1995. "Lubrication from Mixture of Boric Acid with Oils and Greases", US Patent, 5.431.830.
- Esfandiari, N., Ghoreishi S. M., 2013. "Kinetics Modeling of Ampicillin Nanoparticles Synthesis Via Supercritical Gas Antisolvent Process", *J. of Supercritical Fluids*, 81, 119-127.
- Farooq, A. M., Tasadduq I., Al-Sultan K., 1997. "Response Surface Methodogy: A Neural Network Approach", *European Journal of Operational Research*, 101, 65-73.
- Felder, R. M., Rousseau R. W., 2005. "Elementary Principles of Chemical Processes", (3<sup>rd</sup> Edition), John Wiley & Sons.
- Fogler, H. S., 2005. "Elements of Chemical Reaction Engineering", (4<sup>th</sup> Edition), Prentice Hall.
- Gönen, M., Balköse D., Gupta R. B., Ülkü S., Supercritical Carbon Dioxide Drying Of Methanol–Zinc Borate Mixtures, *Ind. Eng. Chem. Res.* 48, 6869-6876, (2009).
- Gönen, M., Balköse D., Alp F. B., Atakul S., Ülkü S., 2009. "Supercritical Ethanol Drying of Zinc Borates", 4th International Boron Symposium Proceedings Book, Eskişehir, Turkey, pp:179-190.
- Gönen, M., 2009. "Nanosized Zinc Borate Production", (Ph.D. Thesis), İzmir Institute of Technology, İzmir Turkey.
- Gönen, M., Balköse D., Ülkü S., 2011. "Supercritical Ethanol Drying of Zinc Borates of  $2\text{ZnO}\cdot 3\text{B}_2\text{O}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{ZnO}\cdot \text{B}_2\text{O}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ", *J. Supercritical Fluids*.
- Gülensoy, H., Kocakerim M.M., 1978. "Solubility of Colemanite Mineral in CO<sub>2</sub>-containing Water and Geological formation of this mineral, *Bulletin of Mineral Research and Exploration Institute of Turkey*, 90, 1-19.
- Hangx, S.J.T., 2005. "Behaviour of the CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O System and Preliminary Mineralization Model and Experiments", HPT Laboratory, Department of Earth Sciences, Utrecht University.
- Hısm, S., 2009. "Bor Minerallerinden Çıkararak Çeşitli Borik Asit Esterlerinin Sentezlenmesi ve Yapılarının Tayini", Yüksek Lisans Tezi (Akdeniz Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü).

- Holmes, J. D., Lyons D. M., Ziegler K. J., 2003. "Supercritical Fluid Synthesis of Metal and Semiconductor Materials", Chem. Eur. J. 9, 2144-2150.
- Honda, R., Tajima T., 2006. "Apparatus for Improving Production Efficiency of Dry Ice", US Patent No: 2006/0156757 A1.
- Hosten, Ç., Çirak M., 2012. "Flocculation Behavior of Clayey Dolomites in Borax Solutions", Powder Technology, 263-270.
- Huang, Z., Luan D.-Y., Shen S.-C., Hidajat K., Kawi S., 2005. "Supercritical Fluid Extraction of the Organic Template From Synthesized Porous Materials: Effect of Pore Size", J. of Supercritical Fluids, 35, 40-48.
- Huang, Z., Guo Y., Miao H., Teng L., 2014. "Solubility of Progesterone in Supercritical Carbon Dioxide and Its Micronization Through RESS", Powder Technology, 258, 66-77,.
- İzgin, O., Aydin M., Arsu N., 2013. "Preparation of Nanocoatings in the Presence of Precipitated CaCO<sub>3</sub> Fillers by UV-curing", Progress in Organic Coatings, 76, 950-954.
- Jacobs, P. F., Fisher R.P., Mu J.J., 1994. "Production of Boric Oxide", European Patent, EP 0654 442 A1.
- Jun, L., Shuping X., Shiyang G. 1995. "FT-IR and Raman Spectroscopic Study of Hydrated Borates", Spectrochimica Acta. 51A (4), 519-532.
- Jun, L., Shiyang G. Shuping X. Bing L., 1997. "Thermochemistry of Hydrated Calcium Borates", J. Chem. Thermodynamics, 29, 1071-1075.
- Kamali, H., Ghaziaskar H. S., Khakshour A., Kaboudvand M., 2013. "Supercritical CO<sub>2</sub> Extraction of Phthalic Anhydride", Benzoic Acid and Maleic Acid From Petrochemical Wastes, J. of Supercritical Fluids, 74, 46-51.
- Kistler, S. S., 1941. 'Method of Making Aerogel', US Patent No: 2,249,767
- Kocakuşak, S., Akçay K., Ayok T., Köroğlu H. J., Koral M., Savaşçı O.T., 1996. "Tolun Production of anhydrous, crystalline boron oxide in fluidized bed reactor", Chem. Engineering and Processing, 35, 311-317.
- Köksoy, O., 2001. "Taguchi ve Cevap Yüzeyi Felsefelerinin Birleştirilmesi: Problem ve Çözüm Teknikleri", Hacettepe Üniversitesi.
- Kuehl, R.O., 2000. "Design of Experiments: Statistical Principles of Research Design and analysis", 2<sup>nd</sup> Edition, Duxbury, New York.
- Kulkarni, A. A., Zeyer K. P., Jacobs T., Kienle A., 2007. "Miniaturized Systems for Homogeneously and Heterogeneously Catalyzed Liquid- Phase Esterification Reaction", Ind. Eng. Chem. Res. 46, 5271-5277.
- Kuskay, B., Bulutcu A. N., 2011. "Design Parameters of Boric Acid Production Process from Colemanite Ore in the Presence of Propionic Acid", Chemical Eng. and Proc. 50, 377–383.
- Künkül, A., Yapıcı B., Kocakerim M. M., Copur M., 1997. "Dissolution Kinetics of Ulexite in Ammonia Solutions with Saturated CO<sub>2</sub>", Hydrometallurgy, 44, 135- 145.
- Lack, E., Weidner E., Knez Z., Grüner S., Weinreich B., Seidlitz H., "Particle Generation With Supercritical CO<sub>2</sub>", <http://www.natex.at/download/CPF-PGSS-article.pdf>, (Erişim Tarihi: 27 Mayıs 2014).
- Lahoda E. J., 1985. "Recovery of Boric Acid from Nuclear Waste" US Patent No: 4.540.512.



- Levelt Sengers, J. M. H., 2000. "Supercritical Fluids: Their Properties and Applications, Supercritical Fluids Fundamentals and Applications", ed: Kiran E., Debenedetti P. G., Peters C. J., Vol: 336, Dordrecht, Boston, London, Pp: 1-29.
- Lemmon, E.W., McLinden M.O., Friend D. G., "Thermophysical Properties of Fluid Systems" in NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69, Eds. P.J. Linstrom and W.G. Mallard, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899, <http://webbook.nist.gov>, (Erişim Tarihi: 29 Nisan 2014).
- Lide, D. R., 2003. "CRC Handbook of Chemistry and Physics", 84<sup>th</sup> Edition CRC press.
- Marr, R., Gamse T., 2000. "Use of Supercritical Fluids for Different Processes Including New Developments - a Review", Chemical Engineering and Processing, 39, 19-28.
- Martin, Á., Pham H. M., Kilzer A., Kareth S., Weidner E., 2010. "Micronization of Polyethylene Glycol by PGSS (Particles from Gas Saturated Solutions)-Drying of Aqueous Solutions", Chemical Engineering and Processing, 49, 1259-1266.
- Mergen, A., Demirhan M. H., Bilen M., 2003. "Processing of Boric Acid from Borax by Wet Chemical Method", Advanced Powder Technology, Vol. 14 No 3, 279-293.
- Metz, B., O. Davidson, Coninck de H. C., Loos M., Meyer L. A., 2005. "IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage. Prepared by Working Group III of the Intergovernmental Panel on Climate Change", Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, Sf. 442.
- Morales, G. V., Capretto, M. E., Merado Fuentes L., 2000. "Quirogo, O. D., Dissolution kinetics of hydroboracite in water saturated with carbon dioxide", Hydrometallurgy 58, 127–133.
- Myers, R. H., Montgomery, D. C., 1995. "Response Surface Methodology, Process and Product Optimization Using Designed Experiments", John Wiley & Sons, Inc. New York.
- Neter, J., Wassermann, W., Whitmore, G. A., 1999. "Applied Statistics", Allyn and Bacon.
- Nies, N. P., 1962. "Production of Boric Acid", US Patent No: 3.031.264.
- Okay, O., Güçlü H., Soner E., Balkaş T., 1985. "Boron Pollution in the Simav River, Turkey and Various Methods of Boron Removal", Water Res. 19-7, 857-862.
- Özmetin, C., Kocakerim M. M., Yapici S., Yartaşı A., 1996. "A semiempirical Kinetic Model for Dissolution of Colemanite in Aqueous Acetic Acid Solutions", Ind. Chem. Res. 35, 2355–2359.
- Özdemir, M., Kıpçak İ., 2010. "Recovery of Boron from Borax Sludge of Boron Industry", Minerals Engineering, 23, 685-690.
- Pankajavalli, R., Anthonysamy S., Ananthasivan K., Vasudeva Rao P.R., 2007. "Vapour Pressure and Standard enthalpy of sublimation of H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>", J. of Nuclear Materials 362, 128-131.
- Park, S., Yeo S., 2008. "Recrystallization of Caffeine Using Gas Antisolvent Process", J. of Supercritical Fluids, 47, 85-92.
- Parks, J. L., Edwards M., 2005. "Boron in the Environment", Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 35(2), 81-114.
- Patnaik, P., 2002. "Handbook of Inorganic Chemicals", Mc. Graw-Hill Handbooks, New York, Sf. 119-120.
- Peker, H., Srinivasan M. P., Smith J. M., McCoy B. ,J., 1992. "Caffeine Extraction Rates from Coffee Beans with Supercritical Carbon Dioxide", AIChE Journal, 38 (5), 761-770.

- Pişkin, S, Yılmaz M. S., 2011. "Production of Methyl Borate for Sodium Borohydride (NaBH<sub>4</sub>): Hydrogen Storage Medium", 2011 International Conference on Chemistry and Chemical Process, IPCBEE 10,59-61.
- Pişkin, M. B., Yılmaz M. S., 2012. "Application of FTIR Spectroscopy Coupled with Attenuated Total Reflectance for the Determination of Trimethyl Borate", International Journal of Biological, Ecological and Environmental Sciences (IJBEES) 1, (6)188-191.
- Prado, J. M., Dalmolin I., Carareto N. D. D., Basso R. C., Meirelles A. J. A., Oliveira Vladimir J., Batista E. A. C., Meireles M. A. A., 2012. "Supercritical Fluid Extraction of Grape Seed: Process Scale-Up, Extract Chemical Composition and Economic Evaluation", Journal of Food Engineering, 109, 249-257.
- Roskill, 2010. "Reports on Metals and Minerals. The Economics of Boron" 12<sup>th</sup> Edition. Roskill Information Service: London.
- Sanders, J. P., Gallagher P.K., 2002. "Kinetic Analyses Using Simultaneous TG/DSC Measurements Part I: Decomposition of Calcium Carbonate in Argon", Thermochimica Acta, 388, 115-128.
- Sapmaz, A., Aygören E., 2006. "Dokuzuncu Kalkınma Planı (2007-2013)", Bor Çalışma Grubu Raporu, DPT.
- Schoderboeck, L., Mühlegger S., Losert A., Gausterer C., Hornek R., 2011. "Effects Assessment: Boron Compounds in the Aquatic Environment", Chemosphere, 82(3), 483-487.
- Schubert, D. M., "Borates in Industrial Use. Group 13 Chemistry III Industrial Applications" [Online] Roesky, H.W., Atwood, D.A. Eds. Structure & Bonding. Springer: Berlin, 2003, 105, pp. 1-40. <http://www.springerlink.com/content/mj26plqvva2b/?p=fc56c8e2f98a4ae4b47b8f1fd0d47c18&pi=0> (Erişim Tarihi: 10 Temmuz 2007).
- Seidell, A., Linke W. F., 1965. "Solubilities of Inorganic and Metaorganic Compounds", American Chem. Soc. Vol. 2.
- Shiloff, J. C., 1972. "Boric Acid Production", U.S. Patent, 3.650.690.
- Smith, J. M., Van Ness H. C., Abbott M. M, 1996. "Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics", McGraw-Hill, pp: 635, 636.
- Stackelberg, M. V., Quatram F., Dressel J. Z., 1937. "Elektrochem 43, 14.
- Şahin, O., Bulutçu A. N., 2002. "Production of High Bulk Density Anhydrous Borax in Fluidized Bed Granulator", Chemical engineering and Processing, (41)2, 135-141.
- Şehirlioğlu, A. K., 1997. "Ürün Ve Süreç Kalitesini İyileştirmede Kullanılan İstatistiksel Modelleme Teknikleri Üzerine Bir Araştırma", Sayfa No: 362.
- Sipila, J., S. Teir, R. Zevenhoven, 2008. "Carbon Dioxide Sequestration by Mineral Carbonation", Literature review update 2005-2007, Abo Akademi, Faculty of Technology Heat Engineering Laboratory.
- Tania, P., Deborah J. S., 2002. "An Annotated Bibliography Of Application Papers Using Certain Classes Of Fractional Factorial And Related Designs", Journal of Statistical Planning and Inference 106: Pp: 245 – 269.
- Taptık, Y., Keleş, Ö., 1998. "Kalite Savaşı Araçları", Kalder Kalite Yayınları No: 23, İstanbul.
- Taylan, N., Gürbüz H., Bulutçu A. N., 2007. "Effects of Ultrasound on the Reaction Step of Boric Acid Production Process from Colemanite", Ultrason. Sonochem. 14, 633–638.

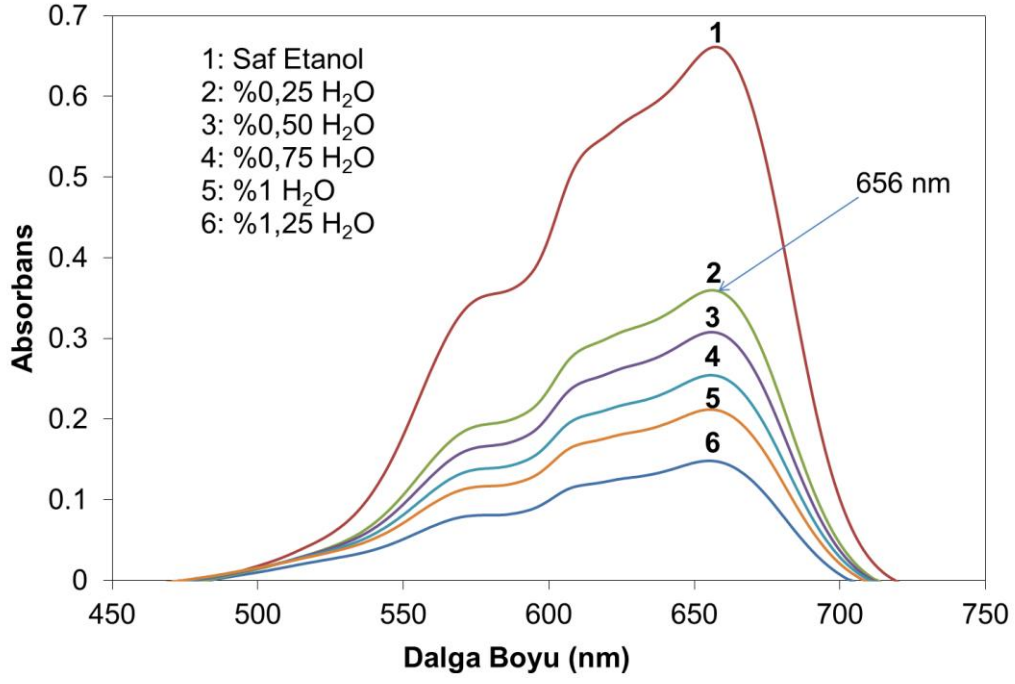
- Temur, H., Yartaşı A., Çopur M., Kocakerim M. M., 2000. "The Kinetics of Dissolution of Colemanite in H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> Solutions", *Ind. Chem. Res.* 39, 4114–4119.
- Thee, H., Smith K. T., Silva G. D., Kentish S. E., Stevens G. W., 2012. "Carbon Dioxide Absorbtion into Unpromoted and Borate Catalyzed Potassium Carbonate Solutions", *Chem. Engineering J.*, 181–182, 694–701.
- Toews, K. L., Shroll R. M., Wai C. M., 1995. "pH-Defining Equilibrium between Water and Supercritical CO<sub>2</sub>. Influence of Organics and Metal Chelates", *Anal. Chem.*, 67, 4040–4043.
- Ucar, A., Yargan M., 2009. "Selective Separation of Boron Values From the Tailing of a Colemanite Processing Plant", *Separation and Purification Technology* 68, 1–8.
- Ullmann, 2002. "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry", 6<sup>th</sup> Ed., USA.
- Waclawska, I. 1998. "Controlled Rate Thermal Analysis of Hydrated Borates". *J. Therm. Anal.*, 53, 519-532.
- Wang, X., Alvarado V., Swoboda-Colberg N., Kaszuba J.P., 2013. "Reactivity of Dolomite in Water-Saturated Supercritical Carbon Dioxide: Significance for Carbon Capture and Storage and for Enhanced Oil and Gas Recovery", *Energy Conversion and Management*, 564-573.
- Ward, D. A., Ko E. I., 1995. "Sol-Gel Synthesis of Zirconia Supports: Important Properties for Generating n-Butane Isomerization Activity upon Sulfate Promotion", *Journal of Catalysis*, 157, 321-333.
- Weinthal, E., Parag Y., Vengosh A., Muti A, Kloppmann W., 2005. "The EU Drinking Water Directive: The Boron Standard and Scientific Uncertainty", *Eur. Env.* 15, 1-12.
- Vemavarapu, C., Mollana M. J., Lodaya Mayur, Needham T. E., 2005. "Design and Process Aspects of Laboratory Scale SCF Particle Formation Systems", *International Journal of Pharmaceutics*, 292, 1–16.
- Wiebe, R., Gaddy V. L., 1940. "The Solubility of Carbon Dioxide in Water at Various Temperatures from 12 to 40 °C and at Pressures to 500 Atmospheres. Critical Phenomena\*", *J. Am. Chem. Soc.*, 62, 4, 815–817.
- Wofford, W. T., Glayna E. F., 1998. "Boric acid Equilibria in Near-Critical and Supercritical Water", *Ind. Chem. Res.*, 37, 2045-2051.
- Yeşilyurt, M., 2004. "Determination of the Optimum Conditions for the Boric Acid Extraction from Colemanite Ore in HNO<sub>3</sub> Solutions", *Chemical Engineering and Processing* 43 1189–1194.
- Yılmaz, O., Ünlü F., Karakoç G., Maraşlıoğlu D., Gökçek S., 2010. "Production of Boric Carbonate and Sodium Bicarbonate from Sodium Borate Solvents", *World Intellectual Property Organization*, WO 2010/140989 A1.
- Yılmaz, Ö., 2009. "Aspir (*Carthamus Tinctorius* L.) Tohumunun Süperkritik CO<sub>2</sub> Ekstraksiyonu", (Yüksek Lisans Tezi), Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı.
- Yılmaz, O., Yücel Y., Ergül T., Uludağ T., Şentürk B., Akcin H., Kayandan İ., Demirbağ C., 2011. "Calcined Tincal Production by Calcination Autogenic Grinding and Separation (CASG) Method in a Single Step", *US Patent*, 0027158 A1.
- Yun, J., Lee H., Asaduzzaman A. K. M., Chun B., 2013. "Micronization and Characterization of Squid Lecithin/Polyethylene Glycol Composite Using Particles from Gas Saturated Solutions (PGSS) Process", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 19, 686-691.

Zarenezhad, B., Garside J., 2003. "Crystallization of Boric Acid through Reactive Dissolution of Oxalic Acid Crystals in Aqueous Borax Solution", Dev, Chem. Eng. Mineral Process., 11(5/6), 603-620.

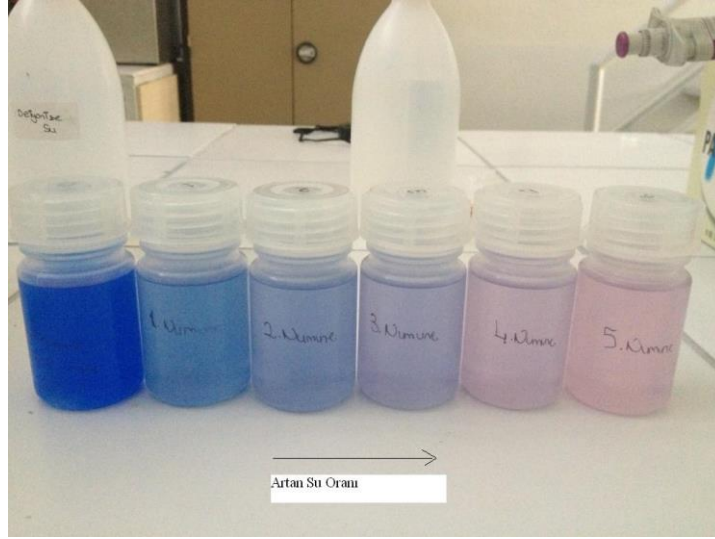
## EKLER

Ek-1. Etanol içindeki su miktarına göre $\text{CoCl}_2$ absorpsiyon spektrumları.....	155
Ek-2. Etanol-Su çözeltilerinin $\text{CoCl}_2$ varlığında UV ölçümü ile elde edilen kalibrasyon grafiği .....	156
Ek-3. Tinkal Mineralinde $\%B_2O_3$ Miktarı Ölçümü.....	158
Ek-4. Kolemanit Mineralinde $\%B_2O_3$ Miktarı Ölçümü .....	159
Ek-5. Tinkal ve kolemanit minerallerinin $B_2O_3$ Analizindeki Ham Veriler Hesaplanması .....	160
Ek-6. Kolemanit-Karbondioksit Reaksiyonunda (Deney 5) $\%H_3BO_3$ Verimi Hesaplaması...	161
Ek-7. Kütle Denklik Hesaplamaları.....	164
Ek-8. Kolemanit- $\text{CO}_2$ Reaksiyonunda Reaksiyon Isısının Hesaplanması .....	167
Ek-9. Kolemanit- $\text{H}_2\text{SO}_4$ Reaksiyonunda Reaksiyon Isısının Hesaplanması.....	168

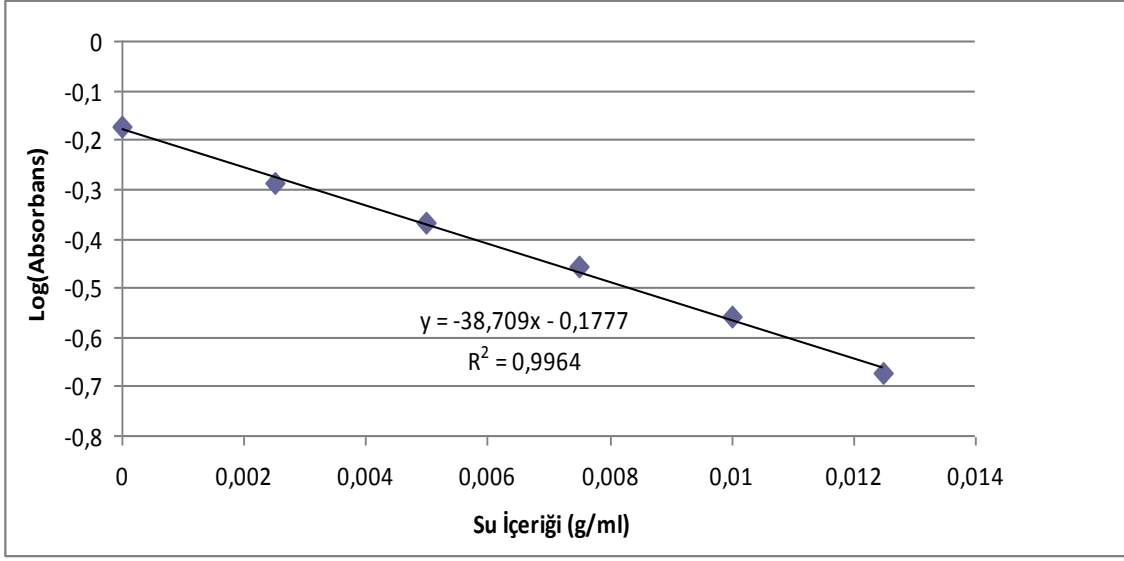
**Ek-1. Etanol içindeki su miktarına göre CoCl<sub>2</sub> absorpsiyon spektrumları**



**Etanol içindeki su miktarını belirlemek için hazırlanan çözeltiler:**



**Ek-2. Etanol-Su çözeltilerinin  $\text{CoCl}_2$  varlığında UV ölçümü ile elde edilen kalibrasyon grafiği**



**Tablo 1.** UV analizi ile ekstraksiyon sonrası etanol içinde su analizi

Sıra	Etanol (ml)	CoCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O, g	Absorbans (ABS)	Boraks, g	Su Miktarı,g	%H <sub>2</sub> O
1.	48,75	0,0056	0,31	5,00	1,7	3,4
2.	47	0,0053	0,425	3,75	0,7	1,5
3.	47	0,0052	0,404	2,50	0,8	1,7
4.	48,5	0,0056	0,399	3,75	1,1	2,3
5.	48	0,0051	0,414	3,75	1,0	2,1
6.	48	0,0056	0,43	3,75	0,9	2,0
7.	47,5	0,0052	0,408	5,00	1,0	2,2
8.	47,5	0,0054	0,443	5,00	0,9	1,8
9.	47	0,0056	0,443	3,75	0,6	1,4
10.	47	0,0057	0,465	2,51	0,6	1,2
11.	47	0,0057	0,391	5,00	1,1	2,4
12.	48	0,0056	0,458	2,50	0,6	1,3
13.	47	0,0057	0,393	3,75	1,1	2,4
14.	47	0,0052	0,445	2,50	0,6	1,4
15.	47	0,0057	0,408	3,75	1,0	2,2
16.	47	0,0053	0,448	3,75	0,8	1,8
17.	47	0,0057	0,412	5,00	1,0	2,2
18.	46,5	0,0052	0,448	2,50	0,8	1,8
19.	48	0,0052	0,398	3,75	1,1	2,3
20.	47	0,0056	0,429	5,00	0,9	2,0
21.	47	0,0053	0,503	3,75	0,6	1,3
22.	47,5	0,0055	0,431	3,75	0,9	1,9
23.	47	0,0057	0,489	3,75	0,6	1,4
24.	47,5	0,0056	0,532	2,50	0,5	1,0
25.	47,5	0,0054	0,398	3,75	0,8	1,7
26.	47,5	0,0055	0,428	3,75	0,7	1,5
27.	47,5	0,0055	0,431	3,75	0,7	1,5
28.	47,5	0,0056	0,441	3,75	0,7	1,4
29.	47	0,0057	0,444	3,75	0,6	1,4



### **Ek-3. Tinkal Mineralinde %B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Miktarı Ölçümü:**

- 400 mL behere 1,0000 g civarında tartım alınır.
- 50 mL kaynamış saf su ve 5 mL 6 N HCl ilave edilir.
- Beherin ağzı, saat camı kapatılarak 3-5 dak. kaynatılır.
- 3-4 damla metil kırmızısı damlatılır.
- 6 N NaOH ile metil kırmızısına karşı nötrleştirilir (Çöktürme tam olduğunda çökelek hafif kırmızı, çözelti ise sarıdır).
- Tekrar kaynatılarak siyah bant süzgeç kağıdından 500 mL'lik erlene süzülür.
- Sıcak saf su ile beher ve süzgeç kağıdı iyice yıkatılır.
- 0,5 N HCl ile çözelti asidik yapılır, soğutulur.
- Soğuduktan sonra ayarlı 0,5 N NaOH ile nötrleştirilir.
- 4 -6 damla fenolftalein damlatılır.
- Yaklaşık olarak 10 g gliserol ilave edilir.
- 0,5 N NaOH (ayarlı) çözeltisi ile fenolftaleinin rengi görününceye kadar (pembe) titre edilir.
- Tekrar 10 g gliserol ilave edilir. Renk değişmiyorsa titrasyon bitmiştir. Renk sarıya dönerse, pembe renk görününceye kadar titrasyona devam edilir. Sarfiyat okunur.

#### **Hesaplama :**

$$\% B_2O_3 = \frac{0,017405 * F * S * 100}{T}$$

T

**S** = 0,5 N NaOH çözeltisinin sarfiyatı (mL)

**F** = 0,5 N NaOH çözeltisinin faktörü

**T** = Numune tartımı (g)

#### **Ek-4. Kolemanit Mineralinde %B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Miktarı Ölçümü:**

- Üç Adet 400 ml.'lik beherin her birine 0,5-1 g civarında 0,075 mm öğütülmüş numune 0,0001 g hassasiyetle tartılır.
- Her behere 10 mL (1:3'lük) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve 75 mL saf su konur.
- Beherlerin üzerleri saat camı ile örtülerek 10 dakika kaynatılır.
- Sıcak çözeltiliye 10 damla metil kırmızısı (%0,1'lik) damlatılır ve susuz Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ile nötralize edilir. (Köpürme ile çözelti kaybını önlemek için Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> yavaş yavaş ilave edilir.) Bu noktadan sonra Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 1,5-2 g fazlası ilave edilir.
- Saat camları örtülerek 10 dakika kaynatılır.
- Beyaz bant süzgeç kağıdından 500 mL'lik erlenlere sıcak iken süzülür. Sıcak su ile beher ve süzgeç kağıtları iyice yıkanır. (Hacim takriben 150 mL olmalı)
- Erlendeki çözelti H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1:3'lük) ile asidik yapılır ve 1 mL fazlası ilave edilir.
- Erlenlerin üzerine huni konularak 5 dakika kaynatılır. (Renk sarılaşır bir miktar daha asit ilave edilir.) Böylece ortamdan CO<sub>2</sub> uzaklaştırılmış olur.
- Erlen muhteviyatı su banyosu veya atmosferde oda sıcaklığına kadar soğutulur. Huniler erlen içine kaynatılmış soğutulmuş saf su ile yıkanır.
- 6 N NaOH ile renk hafif sarı yapılır. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1:3'lük) ile renk hafif kırmızı yapılır.
- 0,5 N NaOH ile ortam tam nötr hale dikkatli bir şekilde getirilir.
- 100 mL (1+1) gliserin/glisero/ mannitol ve 4 damla fenolftalein (%1'lik) ilave edilerek 0,5 N NaOH ile titrasyona başlanır.
- Renk dönüşümüne yakın 50 mL gliserol ilave edilir.
- Renk değişmezse (Sabit kalırsa) titrasyona son verilir.
- Eğer renk açılırsa titrasyona soğan kabuğu rengi (hafif pembemsi) sabit kalıncaya kadar devam edilir.
- Kör yapılır ve sarfiyattan düşülür.

#### **Hesaplama :**

$$\%B_2O_3 = \frac{0,017405 \times (S - S_0) \times F}{T} \times 100$$

**T** : Numune tartımı (g)

**S** : 0,5 N NaOH sarfiyatı (mL)

**S<sub>0</sub>** : Numune hariç aynı reaktifleri kullanılarak yapılan kör 0,5 N NaOH sarfiyatı (mL)

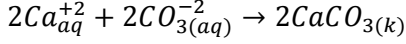
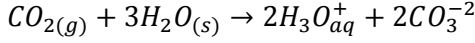
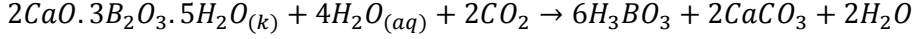
**F** : 0,5 N NaOH çözeltisinin faktörü.

**Ek-5. Tinkal ve kolemanit minerallerinin B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Analizindeki Ham Veriler Hesaplanması:**

Hammaddeler	Parçacık boyutu aralığı, µm	%B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ortalama
1.Deney (Tinkal)	Ana Stok Hammadde	34,48	34,27±0,35
	-106+63	29,68	29,66±0,07
	-63+40	29,18	28,85±0,51
	-40+20	27,69	27,18±0,75
	-20	24,79	24,31±0,71
2. Deney (Tinkal)	Ana Stok Hammadde	33,99	
	-106+63	29,58	
	-63+40	28,46	
	-40+20	26,62	
	-20	23,78	
1. deney (Kolemanit)	Ana Stok Hammadde	44,83	43,38±1,26
	+106	45,59	44,22±1,49
	-106+63	44,20	43,16±1,02
	-63+40	43,20	43,05±0,15
	-40+20	43,18	42,46±0,76
	-20	43,16	42,02±1,17
2. deney (Kolemanit)	Ana Stok Hammadde	43,15	
	+106	44,44	
	-106+63	43,12	
	-63+40	42,91	
	-40+20	42,54	
	-20	42,08	
3. deney (Kolemanit)	Ana Stok Hammadde	42,35	
	+106	42,65	
	-106+63	42,15	
	-63+40	43,03	
	-40+20	41,65	
	-20	40,82	

### Ek-6. Kolemanit-Karbondioksit Reaksiyonunda (Deney 5) %H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> Verimi Hesaplaması:

Bu deneyde gerçekleşen reaksiyonlar aşağıda ve diğer işlemler ise Şekil A'da verilmiştir.



Ana çözeltinin miktarı: 102 mL

1.Yıkamadaki çözeltinin miktarı: 46,5 mL

2.Yıkamadaki çözeltinin miktarı: 48 mL

Ana çözeltiden, 1. Yıkamadan ve 2. Yıkamadan 5'er mL alınarak üzerlerine gliserol ilave edilmiş ve fenolftalein eşliğinde 0,5 N ayarlı NaOH (**F=1,01**) ile titrasyon yapılmıştır.

#### Ana çözelti için:

5 ml de sarfiyat → 10,50 mL

102 ml deki sarfiyat → 214,20 mL

214,20 x 1,01 = 216,342 mL/102 mL ana çözeltide

$$M = \frac{n}{V} \rightarrow 0,5 = \frac{n}{(216,342/1000)} \rightarrow n = 0,108 \text{ mol } H_3B_3$$

H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>'ün molekül ağırlığı = 61,83 g/mol

$$n = \frac{m}{m_A} \rightarrow 0,1087 = \frac{m}{61,83} \rightarrow m = 6,69 \text{ g } H_3BO_3$$

#### 1.Yıkama için:

5 ml de sarfiyat → 0,67 mL

46,5 ml deki sarfiyat → 6,231 mL

6,231 x 1,01 = 6,2933 ml/46,5 mL ana çözeltide

$$M = \frac{n}{V} \rightarrow 0,5 = \frac{n}{(6,2933/1000)} \rightarrow n = 0,00315 \text{ mol } H_3B_3$$

H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>'ün molekül ağırlığı = 61,83 g/mol

$$n = \frac{m}{m_A} \rightarrow 0,00315 = \frac{m}{61,83} \rightarrow m = 0,19 \text{ g } H_3BO_3$$

#### 2.Yıkama için:

5 ml de sarfiyat → 0,1 mL

48 ml deki sarfiyat → 0,96 mL

0,96 x 1,01 = 0,97 mL/48 mL ana çözeltide

$$M = \frac{n}{V} \rightarrow 0,5 = \frac{n}{(0,97/1000)} \rightarrow n = 0,00049 \text{ mol } H_3B_3$$

H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>'ün molekül ağırlığı = 61,83 g/mol

$$n = \frac{m}{m_A} \rightarrow 0,00049 = \frac{m}{61,83} \rightarrow m = 0,03 \text{ gH}_3\text{BO}_3$$

Toplam H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> miktarı = Ana çözelti + 1. Yıkama + 2. Yıkama

Toplam H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> miktarı = 6,69 + 0,19 + 0,03

Toplam H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> miktarı = 6,91 g

**Filtre üstü için:**

Filtre kağıdı dara: 0,9882 g

Filtre kağıdı brüt: 5,4259 g

Net: 4,4377 g

Filtre üstünden 0,2080 gram örnek tartıldı.

0,2080 g için sarfiyat → 0,44 mL

4,4377 g → 9,39 mL

9,39 X 1,01 = 9,48 mL/4,4377 g

$$M = \frac{n}{V} \rightarrow 0,5 = \frac{n}{(9,48/1000)} \rightarrow n = 0,00474 \text{ mol H}_3\text{B}_3$$

H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>'ün molekül ağırlığı = 61,83 g/mol

$$n = \frac{m}{m_A} \rightarrow 0,00474 = \frac{m}{61,83} \rightarrow m = 0,29 \text{ gH}_3\text{BO}_3$$

**Toplam bulunan H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> miktarı:** 6,91 + 0,29 = 7,20 g

**Başlangıçta kolemanit numunesinin (+20–40µm) yüzde B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içeriği: %42,46**

Başlangıçta 10, 00 gram numune alındı.

H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>'ün %56,25'i B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'tür.

$$10,00 \times \left( \frac{42,46}{100} \right) / 0,5625 = 7,54 \text{ g H}_3\text{BO}_3 \text{ (Başlangıçta numunenin H}_3\text{BO}_3 \text{ içeriği)}$$

$$\%H_3BO_3 = \frac{\text{Bulunan H}_3\text{BO}_3 \text{ miktarı, g}}{\text{Başlangıç numunenin H}_3\text{BO}_3 \text{ miktarı, g}} \times 100 = \frac{6,91}{7,54} \times 100 = \%91,6 \text{ H}_3\text{BO}_3$$

**Çözeltilerin petri kabında kurutulması ile borik asit miktarı belirleme işlemi sonuçları:**

Ana Çözelti için: 0,6503 g/10 mL de

6,6331 g/102 mL

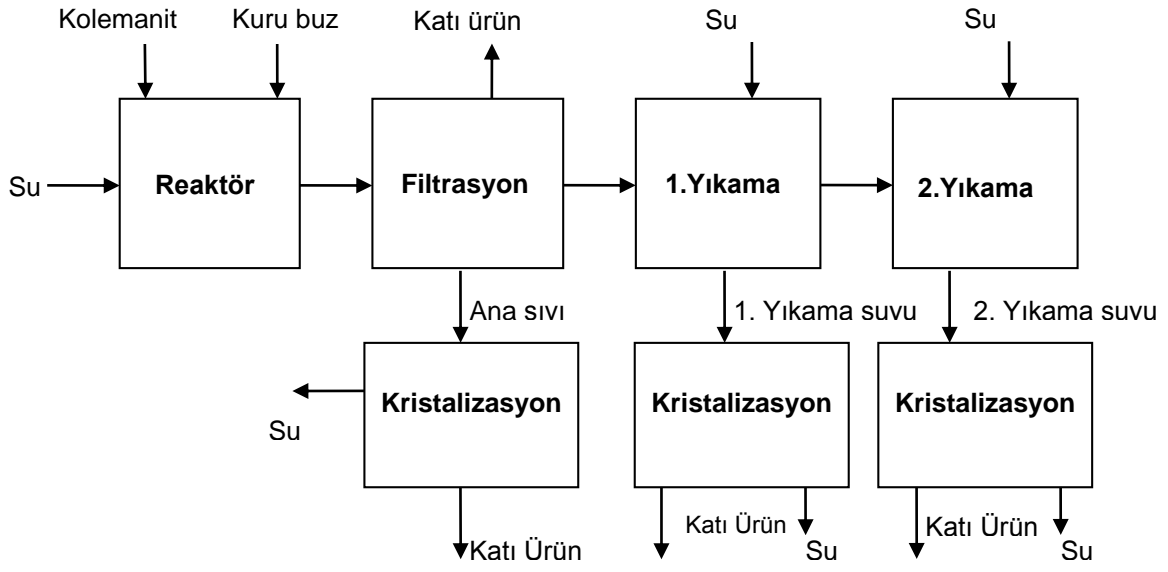
1.Yıkama için: 0,0384 g/10 mL de

0,17856/46,5 mL

2.Yıkama için: 0,0054 g/10 mL de

0,02592 g/48 mL

**Petri kabında kurutulan toplam = 6,6331 + 0,17856 + 0,02592 = 6,8376 g**



**Şekil A.** Kolemanitten Süperkritik CO<sub>2</sub> ile Borik Asit Üretimi Akış Şeması

## Ek-7. Kütle Denklik Hesaplamaları

### A. Kolemanit-Sülfürik Asit Prosesi

**Cevherin orijinal bazdaki bileşimi:**

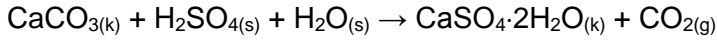
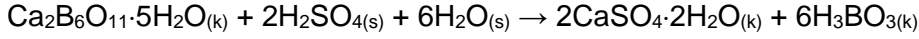
% 43,38 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (% 85,39 Kolemanit)

% 5,94 CaCO<sub>3</sub>

%1 Nem, H<sub>2</sub>O

Mineral içindeki demir (Fe) ve arsenik (As) gibi safsızlıklar ihmal edilmiştir.

### Temel Reaksiyonlar



### Gerekli H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:

$$\begin{aligned} & [X \text{ gram cevher} \times \frac{85,39 \text{ gram}}{100 \text{ gram cevher}} \times \frac{1 \text{ mol H}_2\text{SO}_4}{1 \text{ mol kolemanit}} \times \frac{1 \text{ mol kolemanit}}{410,96 \text{ gram}} \times \frac{98 \text{ gram}}{1 \text{ mol H}_2\text{SO}_4} \times \frac{100}{93} \\ & + X \text{ gram cevher} \times \frac{5,94}{100} \times \frac{1 \text{ mol CaCO}_3}{100,08 \text{ gram}} \times \frac{1 \text{ mol H}_2\text{SO}_4}{1 \text{ mol CaCO}_3} \times \frac{98 \text{ gram}}{1 \text{ mol H}_2\text{SO}_4} \times \frac{100}{93} = 0,281X \end{aligned}$$

### Oluşan jips:

$$\begin{aligned} & X \text{ gram cevher} \times \frac{85,39 \text{ gram}}{100 \text{ gram cevher}} \times \frac{2 \text{ mol jips}}{1 \text{ mol cevher}} \times \frac{1 \text{ mol cevher}}{410,96 \text{ gram}} \times \frac{172 \text{ gram}}{1 \text{ mol jips}} + x \text{ gram cevher} \\ & \times \frac{5,94 \text{ gram CaCO}_3}{100 \text{ gram cevher}} \times \frac{1 \text{ mol jips}}{1 \text{ mol CaCO}_3} \times \frac{1 \text{ mol CaCO}_3}{100,08 \text{ gram}} \times \frac{172 \text{ gram}}{1 \text{ mol jips}} = 0,816X \end{aligned}$$

### Oluşan inert:

$$1 - \frac{85,39}{100} - \frac{5,94}{100} - \frac{1}{100} = 0,0767X$$

### Oluşan H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>:

$$X \text{ gram cevher} \times \frac{85,39}{100} \times \frac{6 \text{ mol H}_3\text{BO}_3}{1 \text{ mol cevher}} \times \frac{1 \text{ mol cevher}}{410,96 \text{ gram}} \times \frac{61,83 \text{ gram}}{1 \text{ mol H}_3\text{BO}_3} = 0,7708X$$

### Oluşan CO<sub>2</sub>:

$$X \text{ gram cevher} \times \frac{5,94}{100} \times \frac{1 \text{ mol CO}_2}{1 \text{ mol CaCO}_3} \times \frac{1 \text{ mol CaCO}_3}{100,08 \text{ gram}} \times \frac{44 \text{ gram}}{1 \text{ mol CO}_2} = 0,0261X$$

### Toplam Kütle Dengesi:

**X= Kolemanit miktarı (kg); Y= Su miktarı (kg) Z=Üretilmek istenen borik asit miktarı (kg)**

$$X + 0,281X + Y = Z + \left( \frac{0,816 + 0,0767}{0,6} \right) X$$

$$Y = Z + 0,209X$$

**H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> dengesi**

$$0,7708X = Z + \frac{0,893}{0,6}X \times 0,4 \times 0,03$$

$$Z = 0,7529X$$

**Gerekli H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>**

$$0,2783 \times Z = 0,2783Z$$

**Gerekli Net Su**

$$\text{Gerekli net su (Y)} = 0,9619X$$

**Atık Miktarı:**

$$\text{Atık miktarı} = \frac{0,893}{0,6} \times Z = 1,488Z$$

**Verim:**

$$\text{Verim} = \left(1 - \frac{28.661 \times 0,4 \times 0,03}{0,7708 \times Z}\right) \times 100 = \%97,7$$

**Filtre kekinin yapısı:**

Oluşan filtre keki = 28.661 kg/sa

$$\text{Jips} = 0,816 \times Z = 0,816Z$$

$$\text{İnert} = 0,0767 \times Z = 0,0767Z$$

$$\text{Çözelti} = Z \times 0,40 = 0,40Z \rightarrow 0,40Z \times 0,03 = 0,012Z$$

## **B. Kolemanit-Karbondioksit Prosesi**

**Cevherin orijinal bazdaki bileşimi:**

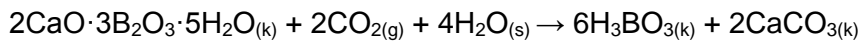
%43,38 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (%85,39 Kolemanit)

% ,94 CaCO<sub>3</sub>

%1 Nem, H<sub>2</sub>O

Mineral içindeki demir (Fe) ve arsenik (As) gibi safsızlıklar ihmal edilmiştir.

**Temel Reaksiyonlar**



**X= Kolemanit miktarı (kg)**



**Gerekli CO<sub>2</sub>:**

$$X \text{ gram cevher} \times \frac{85,39 \text{ gram kolemanit}}{100 \text{ gram cevher}} \times \frac{1 \text{ mol kolemanit}}{410,96 \text{ gram}} \times \frac{2 \text{ mol CO}_2}{1 \text{ mol kolemanit}} \times \frac{44 \text{ gram}}{1 \text{ mol CO}_2} \\ = 0,1828 X$$

**Gerekli H<sub>2</sub>O:**

$$X \text{ gram cevher} \times \frac{85,39 \text{ gram kolemanit}}{100 \text{ gram cevher}} \times \frac{1 \text{ mol kolemanit}}{410,96 \text{ gram}} \times \frac{4 \text{ mol H}_2\text{O}}{1 \text{ mol kolemanit}} \times \frac{18 \text{ gram}}{1 \text{ mol H}_2\text{O}} \\ = 0,1496 X$$

**Oluşan H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>:**

$$X \text{ gram cevher} \times \frac{85,39 \text{ gram kolemanit}}{100 \text{ gram cevher}} \times \frac{1 \text{ mol kolemanit}}{410,96 \text{ gram}} \times \frac{6 \text{ mol H}_3\text{BO}_3}{1 \text{ mol kolemanit}} \times \frac{61,83 \text{ gram}}{1 \text{ mol H}_3\text{BO}_3} \\ = 0,7708 X$$

**Oluşan İnerit:**

$$1 - \frac{85,39}{100} - \frac{5,94}{100} - \frac{1}{100} = 0,0767X$$

**Oluşan CaCO<sub>3</sub>:**

$$X \text{ gram cevher} \times \frac{85,39 \text{ gram kolemanit}}{100 \text{ gram cevher}} \times \frac{1 \text{ mol kolemanit}}{410,96 \text{ gram}} \times \frac{2 \text{ mol CaCO}_3}{1 \text{ mol kolemanit}} \times \frac{100,08 \text{ gram}}{1 \text{ mol CaCO}_3} \\ = 0,4159 X$$

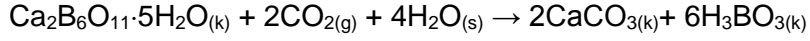
**Toplam Kütle Denkliği:**

**Y= Su miktarı (kg) Z=Üretilmek istenen borik asit miktarı (kg)**

$$X + 0,1828X + Y = Z + \left(\frac{0,4159 + 0,0767}{0,6}\right)X$$

$$Y = Z - 0,3618X$$

**Ek-8. Kolemanit-CO<sub>2</sub> Reaksiyonunda Reaksiyon Isısının Hesaplanması:**



**Maddelerin molar oluşum ısıları:**

$$\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O} = -6939,58 \text{ kJ/mol Jun vd. (1997)}$$

$$\text{CO}_2 = -393,52 \text{ kJ/mol Felder ve Rousseau (2005)}$$

$$\text{H}_2\text{O} = -285,84 \text{ kJ/mol Felder ve Rousseau (2005)}$$

$$\text{CaCO}_3 = -1206,9 \text{ kJ/mol Felder ve Rousseau (2005)}$$

$$\text{H}_3\text{BO}_3 = -1093,99 \text{ kJ/mol Patnaik (2002)}$$

$$\Delta H_{\text{rxn}} = \sum H_{\text{ürünler}} - \sum H_{\text{girenler}}$$

$$\Delta H_{\text{rxn}} = 2x(-1206,9) + 6x(-1093,99) - [(-6939,58) + 2x(-393,52) + 4x(-285,84)]$$

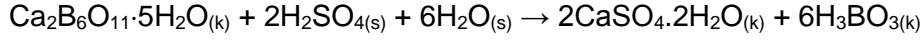
$$\Delta H_{\text{rxn}} = (-8.977,74) - (-8.869,98)$$

$$\Delta H_{\text{ürünler}} = -8977,74 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_{\text{girenler}} = -8.869,98 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_{\text{rxn}} = -107,76 \text{ kJ/mol}$$

### **Ek-9. Kolemanit-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Reaksiyonunda Reaksiyon Isısının Hesaplanması**



$$\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O} = -6939,58 \text{ kJ/mol Jun vd. (1997)}$$

$$\text{H}_2\text{SO}_4 = -811,32 \text{ kJ/mol Felder ve Rousseau (2005)}$$

$$\text{H}_2\text{O} = -285,84 \text{ kJ/mol Felder ve Rousseau (2005)}$$

$$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = -2021 \text{ kJ/mol Felder ve Rousseau (2005)}$$

$$\text{H}_3\text{BO}_3 = -1094,12 \text{ kJ/mol Patnaik (2002)}$$

$$\Delta H_{\text{rxn}} = \sum H_{\text{Ürünler}} - \sum H_{\text{Girenler}}$$

$$\Delta H_{\text{rxn}} = 2 \times (-2021) + 6 \times (-1094,12) - [(-6939,58) + 2 \times (-811,32) + 6 \times (-285,84)]$$

$$\Delta H_{\text{rxn}} = (-10.606,72) - (-10.277,26)$$

$$\Delta H_{\text{Ürünler}} = -10.606,72 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_{\text{Girenler}} = -10.277,26 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_{\text{rxn}} = -329,46 \text{ kJ/mol}$$

**TÜBİTAK  
PROJE ÖZET BİLGİ FORMU**

Proje Yürütücüsü:	Yrd. Doç. Dr. MEHMET GÖNEN
Proje No:	111M639
Proje Başlığı:	Süperkritik Akışkan Ekstraksiyonu İle Bor Minerallerinden Borik Asit Üretimi
Proje Türü:	Kariyer
Proje Süresi:	24
Araştırmacılar:	MUHAMMET YUNUS PAMUKOĞLU
Danışmanlar:	ATA UTKU AKÇİL, EMETULLAH GÜLSÜM DEV BALKÖSE
Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi:	SÜLEYMAN DEMİREL Ü. MÜHENDİSLİK F. KİMYA MÜHENDİSLİĞİ B.
Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri:	01/06/2012 - 01/06/2014
Onaylanan Bütçe:	172630.0
Harcanan Bütçe:	153288.03
Öz:	Süperkritik etanol ile tinkal mineralinden %32 verimle borik asit ayrıştırılmış; süperkritik karbondioksit ile ortamında kolemanit mineralinden %98 verimle borik asit ekstraksiyonudur. Proje doğal kaynaklarımızdan temel bor kimyasalı, borik asit, üretiminde atmosferde sera gazı etkisi oluşturan CO <sub>2</sub> 'nin kullanılması yönüyle önemlidir. Baca gazları içindeki CO <sub>2</sub> kolemanit reaksiyonu sonucunda kararlı bir bileşik olan kalsite (CaCO <sub>3</sub> ) dönüşmektedir. Bu proses kolemanit mineralinden borik asit üretiminin yanında CO <sub>2</sub> tutulumu da sağladığından dolayı sürdürülebilir ve çevreci bir prosesdir. SüperPro Designer programı ile hem geleneksel (kolemanit-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) hemde geliştirilen (kolemanit-süperkritik CO <sub>2</sub> ) prosesler için proses dizayn yapılmış ve prosesler teknik ve ekonomik açıdan karşılaştırılmıştır.
Anahtar Kelimeler:	Borik asit, süperkritik etanol, süperkritik karbondioksit, tinkal, kolemanit
Fikri Ürün Bildirim Formu Sunuldu Mu?:	Evet
Projeden Yapılan Yayınlar:	1- Extraction of boric acid from colemanite mineral by supercritical carbon dioxide (Makale - Diğer Hakemli Makale), 2- INVESTIGATION OF SOLUBILITY AND TRANSPORT OF BORIC ACID IN ETHANOL AT SUBCRITICAL AND SUPERCRITICAL CONDITIONS (Bildiri - Uluslararası Bildiri - Poster Sunum), 3- EXTRACTION OF BORIC ACID FROM TINCAL MINERAL BY ETHANOL (Bildiri - Uluslararası Bildiri - Sözlü Sunum), 4- CO <sub>2</sub> Sequestration by Boron Mineral: Colemanite at Supercritical CO <sub>2</sub> Conditions (Bildiri - Uluslararası Bildiri - Sözlü Sunum),