

PAPER DETAILS

TITLE: Kalsine Uleksit'in Amonyum Klorür Çözeltileri İçinde Çözünürleştirilmesi Kinetigi

AUTHORS: Gamze Tekin

PAGES: 100-114

ORIGINAL PDF URL: <https://dergipark.org.tr/tr/download/article-file/228345>

KALSİNE ULEKSİT'İN AMONYUM KlorÜR ÇÖZELTİLERİ İÇİNDE ÇÖZÜNÜRLEŞTİRİLMESİ KİNETİĞİ

Gamze TEKİN

Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü 10100 Balıkesir/Türkiye

e-mail: gamtekin@isnet.net.tr

ÖZET

Ülkemiz bir milyon tonun üzerindeki rezervi ile dünyanın en büyük borat yataklarına sahiptir. Türkiye'deki bor yatakları colemanit, boraks ve uleksit içermektedir. En yaygın bor minerallerinden biri olan uleksit, Türkiye'de çok miktarda bulunur ve sodyum kalsiyum borat minerali olup $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ formülü ile gösterilebilir.

Bu çalışmada, farklı sıcaklıklarda kalsine edilmiş uleksit mineralinin amonyum klorür çözeltileri ile çözünürleştirilmesinin kinetiği incelenmiştir. Kalsinasyon sıcaklığının, amonyum klorür konsantrasyonunun ve reaksiyon sıcaklığının etkileri değerlendirilmiştir. Çözünme hızının, reaksiyon sıcaklığının artması ile arttığı, 140 °C'de kalsine edilen örneğin en yüksek çözünme hızına sahip olduğu bulunmuştur.

Çözünme olayının

$$\left[(1 - X_B)^{-1} - 1 \right] = k_L t$$

denklemleri ile verilebileceği belirlenmiştir. 140 °C'de kalsine edilen örnekler için aktiflenme enerjisi 87 kJmol⁻¹ olarak, Arrhenius sabiti ise $5,38 \times 10^{14} \text{ L mol}^{-1} \text{ dak}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır.

ANAHTAR KELİMELELER : bor minerali / uleksit / çözünme kinetiği / amonyum klorür çözeltisi.

ABSTRACT

Turkey has the largest borate deposits in the world, with reserves of over one million tons. The boron deposits in Turkey contain mainly colemanite, borax and ulexite. Ulexite, one of the most common boron minerals, which is available in huge amounts in Turkey, is a sodium calcium borate mineral, $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$.

The dissolutions kinetics of ulexite calcined at different temperatures in ammonium chloride solutions have been studied. The effects of calcination temperature, solution concentration, and reaction temperature have been evaluated. It has been observed that the rate of dissolution increases with in ammonium chloride concentration, and temperature. The ulexite sample calcined at 140 °C has the highest dissolution rate.

It has been found that the rate of dissolution can be expressed as:

$$\left[(1 - X_B)^{-1} - 1 \right] = k_L t$$

The activation energies and Arrhenius constant for the samples calcined at 140 °C has been calculated 87 kJmol⁻¹ and $5,38 \times 10^{14} \text{ L mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$, respectively.

KEY WORDS : boron mineral / ulexite / dissolution kinetics / ammonium chloride solution.

1. GİRİŞ

Bor doğada metal boratlar, çoğunlukla sodyum, kalsiyum ve magnezyum boratlar halinde bulunur. Bor bileşiklerindeki endüstrinin birçok dalında, örneğin kozmetik, deri, tekstil, kauçuk ve boya endüstrilerinde, dezenfektanların ve ilaçların yapımında, ağaç işleme endüstrisinde kullanılırlar. Son yıllarda bor bileşiklerinin kullanımı artmaktadır; çünkü nükleer teknolojiye, sert ve ısıya dayanıklı malzemelerin üretiminde, yüksek kalitede çelik üretiminde cam ve seramik endüstrilerinde giderek önem kazanmaktadır [1].

Bor mineralleri yapılarında bulunan metale, içerdikleri su oranına ve kristal yapılarına göre isimlendirilirler. Çok sayıda bor minerali bilinmesine rağmen bunlardan sadece birkaçı ticari öneme sahiptir. Önemli bor minerallerinden bazıları Çizelge 1’ de verilmektedir [2,3]. Uleksit, $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ bileşimine sahip önemli bor minerallerinden biridir.

Çizelge 1. Önemli Bor Mineralleri

Mineralin Adı	Kimyasal Formülü	% B_2O_3	% H_2O
Uleksit	$\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$	43,0	35,6
Tinkal (boraks)	$\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	36,6	47,2
Kolemanit	$2\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	50,6	22,3
Priseit (pandermit)	$4\text{CaO} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	50,0	18,1
Borasit	$5\text{MgO} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 7 \text{B}_2\text{O}_3$	62,2	-
Sasolit (doğal borik asit)	H_3BO_3	56,4	43,6

Ülkemizde bor cevherleri genellikle, boraks ve borik asit üretiminde kullanılmaktadır. Borik asidin oda sıcaklığındaki çözünürlüğü az olmasına rağmen, sıcaklık yükseldikçe önemli derecede artmaktadır. Bu nedenle sanayide borik asidi kristallendirmek için; genellikle doymuş çözeltiyi 80°C den 40°C ye soğutmak yeterli olmaktadır. Çözeltilerindeki KCl, Na_2SO_4 gibi tuzlar borik asidin çözünürlüğünü artırmakta; NaCl, CaCl_2 gibi tuzlar ise düşürmektedir. Sulu çözeltilerinde gliserin, mannit gibi hidroksil bileşikler ile kompleks yapmakta ve bu özelliği kantitatif analizinde kullanılmaktadır [4].

Bor minerallerinin sülfürik asit [5] çözeltilerinde çözünme kinetiği ve mekanizması incelenmiştir. Bor minerallerinden, çeşitli bor bileşiklerini üretmek amacıyla çoğu patentli olan bir çok çalışma yapılmıştır. Kalsiyumlu bor minerali ile suda çözünmeyen bir sülfat bileşiği verebilen toprak alkali metal tuzunun uygun karışımları sulu süspansiyon halinde hazırlanıp, bu karışımdan SO_2 geçirilerek borik asit ve CaHSO_3 üretimi [6], NH_3 ve CO_2 in sulu çözeltisi kullanılarak kalsiyum borat cevherlerinden amonyum borat üretimi [7], CO_2 ile NaCl çözeltisi veya deniz suyu kullanılarak kolemanitten boraks üretimi [8], sulu çözeltide NaHCO_3 - Na_2CO_3 karışımı kullanılarak uleksitten boraks üretimi [9], bileşiminde fazla miktarda magnezyum bulunduran bor minerallerinden H_2SO_4 kullanılarak borik asit ve MgSO_4 üretimi [10-11] yapılmış çalışmalardan bazılarıdır.

Bor minerallerinden uleksit, kolemanit, hidroborasit ve inyoitin; H_2SO_4 , H_3PO_4 ve HCl çözeltilerini ihtiva eden ortamda çözünme kinetiği incelenmiştir. Bu asit çözeltilerinde, asit konsantrasyonu ile sıcaklığın çözünürlük üzerindeki etkisi incelenmiştir. Belirtilen

şartlarda düşük asit konsantrasyonlarında çözünürlüğün maksimum olduğu ve artan sıcaklıkla da arttığı ortaya konulmuştur. H_2SO_4 çözeltisi ortamında kristallerin üzerinde $CaSO_4$ ün oluştuğu, H_3PO_4 çözeltisi ortamında da muhtemelen kalsiyum, sodyum ve magnezyum fosfatın oluştuğu, nispeten çözünülebilirliği düşük olan bozunma ürünlerinin, boratların çözünürlüğünü engellediği aynı zamanda çözünme hızlarını tayin ettiği bulunmuştur. Çözünme hızlarının H_2SO_4 çözeltilerinde en düşük, HNO_3 çözeltilerinde en yüksek olduğu bulunmakla beraber; adı geçen minerallerin, asit çözeltilerinde bulunan çözünme kinetiği ile boratların çözünme kinetikleri arasında büyük bir benzerlik olduğu bulunmuştur [12].

Ülkemizde bilinen en eski bor mineralinin pandemit olması [13] nedeniyle yapılan ilk çalışmalar da pandemit ile başlamıştır. Bu çalışmalarda mineralin dehidratasyonu ve sudaki çözünürlüğü incelenmiştir [14-16]. Aynı mineralin sudaki çözünme hızının incelendiği başka bir çalışmada, 50 °C civarında maksimum çözünürlüğe erişildiği ve çözünme hızının da difüzyon mekanizmasından ziyade esas olarak kimyasal reaksiyon tarafından kontrol edildiği bulunmuştur [17].

Kolemanit ve uleksitin SO_2 ile doyurulmuş suda çözünme kinetiği incelenmiştir. Kolemanitin çözünme hızı üzerine partikül büyüklüğü, sıcaklık ve karıştırma hızının etkileri tayin edilmiştir. Uleksitte ise kolemanitten farklı olarak gaz akış hızının etkisi de incelenmiştir. Her iki mineralde de partikül boyutunun küçülmesi ve sıcaklığın artışıyla çözünme hızının da arttığı fakat karıştırma hızı ve gaz akış hızından etkilenmediği, iki mineralde de çözünme hızının kimyasal kontrollü olduğu bulunmuştur [18,19].

Uleksit cevherinin CO_2 ile doyurulmuş NH_3 çözeltilerindeki çözünürlüğü incelenmiş, NH_3 konsantrasyonunun, tane boyutunun, karıştırma hızının, reaksiyon sıcaklığının, katı / sıvı oranının, CO_2 akış hızının ve kalsinasyon sıcaklığının çözünürlük üzerindeki etkileri deneysel parametre olarak alınmıştır. Cevherin CO_2 ile doyurulmuş NH_3 çözeltilerinde tamamen çözündüğü gözlenmiştir. Amonyak konsantrasyonunun artırılması, tane boyutunun küçülmesi, reaksiyon ve kalsinasyon sıcaklığının artırılması ile dönüşüm hızının arttığı bulunmuştur. CO_2 akış hızı ve karıştırılma hızının değiştirilmesi ile dönüşüm hızında herhangi bir değişme gözlenmemiş, ayrıca çözünme hızı homojen reaksiyon modeli ile tanımlanmıştır [20].

Ayrıca Uleksitin okzalik asit çözeltilerinde çözünme kinetiği de incelenmiştir. Parametre olarak; tane boyutu, karıştırma hızı, asit konsantrasyonu, kalsinasyon ve reaksiyon sıcaklığı seçilmiş olup bunların çözünme hızı üzerine etkileri incelenmiştir. Çözünme hızının; asit konsantrasyonu ve çözelti sıcaklığı arttıkça arttığı, tane boyutu arttıkça azaldığı, karıştırma hızından etkilenmediği ve difüzyon kontrollü mekanizma modeline uyduğu bulunmuştur [21].

Bor minerallerinin amonyum klorür çözeltilerinde [22,23], çözünme hızının yalancı birinci mertebe kinetiğine göre ifade edilebileceği bulunmuştur. CO_2 , SO_2 ile doyurulmuş sularda kolemanit, uleksit, inyoit ve inderit gibi bor minerallerinin çözünme kinetiği ve mekanizması incelenmiştir [24-27]. Özmetin ve arkadaşları kolemanitin sulu asetik asit çözeltilerindeki çözünme kinetiğini incelemişler ve çözünme hızının sıcaklıkla arttığını, tane boyutuyla azaldığını, ancak karıştırma hızından etkilenmediğini gözlemişlerdir [28].

Bu çalışmada, kalsine uleksitin amonyum klorür çözeltileri içinde çözünürlleştirilmesi kinetiği incelenmiştir. Çözünme hızına; kalsinasyon sıcaklığının, amonyum klorür konsantrasyonunun, reaksiyon sıcaklığının etkileri incelenmiş ve değerlendirilmiştir. Ayrıca çözünmeye ait bir mekanizma önerilmiş ve bazı kinetik parametreler verilmiştir.

2. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1 Materyallerin Temini ve Hazırlanması

Deneyisel çalışmalarda kullanılan uleksit minerali, Eskişehir-Kırka'daki Etibank işletmesinden alınmıştır. Mineral örneği safsızlıklardan mekanik olarak temizlendikten sonra öğütülmüş ve ASTM standartlarına uygun eleklerle $-425+250$ μm tane boyutlu fraksiyonu deneylerde kullanılmıştır.

Kalsinasyon sıcaklığının çözünme hızı üzerine etkisini incelemek amacıyla yapılan deneylerde kullanılmak üzere $-425+250$ μm lik uleksit örneği; 140, 200 ve 348 $^{\circ}\text{C}$ sıcaklıklarda kalsine edilmiştir. Kalsinasyon işlemi, bir kül fırınında gerçekleştirilmiştir. Önceden tartılmış örnek bir fırına yerleştirildikten sonra fırın, istenilen sıcaklığa getirilmiş ve 3 saat süreyle bu sıcaklıkta tutulmuştur. Süre sonunda örnekler bir desikatörde 1 saat bekletilerek soğutulmuş ve sonra tartılmıştır. Kalsinasyon işlemi sonunda her bir örneğin % kütle kaybı ve % bileşimi hesaplanmıştır. Sonuçlar Çizelge 2'de verilmiştir.

Çizelge 2. Çalışmada kullanılan orijinal ve kalsine uleksit örneklerinin kimyasal bileşimi

Kalsinasyon Sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$)	Kütle Kaybı (%)	Kimyasal Bileşimi (%)			
		CaO	B ₂ O ₃	Na ₂ O	H ₂ O
Orijinal	-	13,80	42,32	7,92	35,96
140	8,06	15,00	46,03	8,61	30,36
200	27,07	18,92	58,03	10,86	21,19
348	33,37	20,71	63,51	11,89	3,89

2.2 Çözme İşleminin Yapılışı

Çözme işlemlerinde, reaksiyonun gerçekleştiği cam balona 0,5 g kalsine edilmiş örnek konulmuş, üzerine önceden istenilen sıcaklığa getirilmiş 50 mL amonyum klorür çözeltisi eklenmiş ve istenilen süre boyunca cam balon muhtevası belirli bir hızla karıştırılmıştır. Süre sonunda analize yetecek miktarda reaksiyon karışımı alınarak birkaç saniye gibi kısa bir sürede süzölmüştür. Analiz için, süzöntüden her birinden 10 mL'lik örnekler alınmış ve bu örneklerde Ca^{2+} ve H_3BO_3 tayinleri yapılmıştır.

Yapılan analizler, mineralden çözeltiye geçen CaO ve B₂O₃'ün eşdeğer oranlarda olduğunu gösterdiğinden, dönüşüm oranlarının hesaplanmasında mineralden çözeltiye geçen Ca^{2+} miktarı göz önüne alınmıştır. Ca^{2+} ve B₂O₃ tayini volumetrik yöntem kullanılarak yapılmıştır [29].

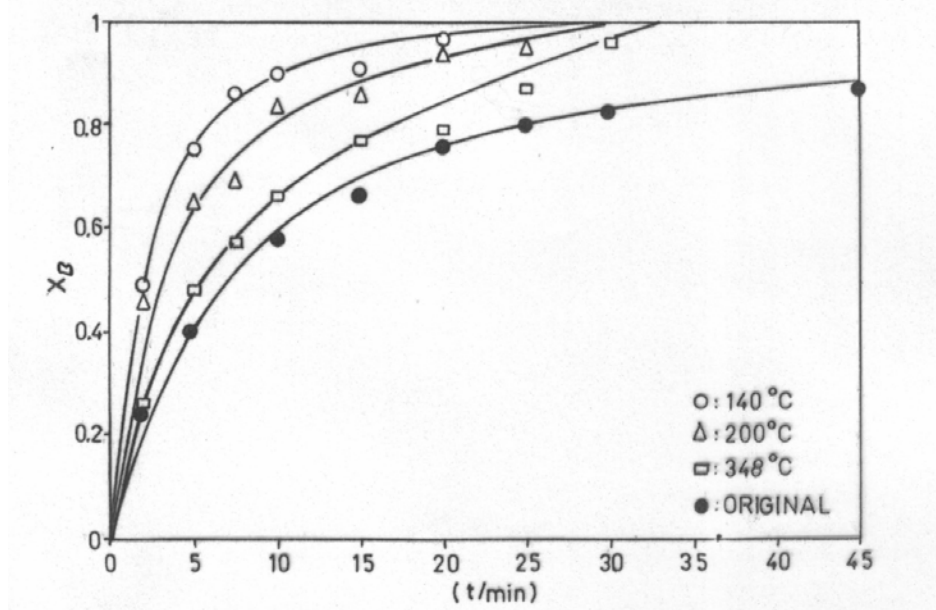
$$X_{\text{CaO}} = \frac{\text{ÇözeltiyegeçenCaOmiktarı}}{\text{OrijinalörnektekiCaOmiktarı}} \quad (1)$$

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

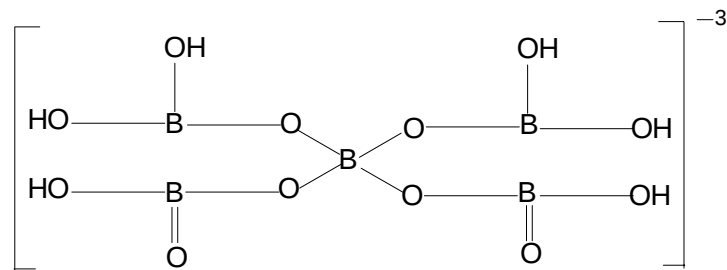
3.1 Kalsinasyon Sıcaklığının Etkisi

Kalsinasyon işleminin çözünme hızı üzerine etkisi, orijinal, 140, 200 ve 348 °C'de kalsine edilen örnekler ile incelenmiştir. Denemelerde reaksiyonun sıcaklığı 30 °C, amonyum klorür konsantrasyonu 2 M, katı / sıvı oranı 0,5g / 50 mL'de sabit tutulmuştur. Elde edilen sonuçlar, Şekil 1'de grafik halinde gösterilmiştir

Şekil 1'den de görüldüğü gibi kalsine örneklerin çözünme hızı, orijinal örneğe göre daha yüksek olup, 140 °C'de kalsine edilmiş örnekte en yüksek değerini almıştır. Ayrıca kalsinasyon sıcaklığı arttıkça çözünme hızı 140 °C 'ye kadar artmakta ve sonra da azalmaktadır. Kalsine ürünlerin çözünme hızının daha yüksek olması, kalsinasyon sırasında mineralin kristal yapısında meydana gelen değişmelere dayanarak açıklanabilir. Uleksitin temel yapı birimi Şekil 2'de verilmektedir.



Şekil 1. Kalsinasyon sıcaklığının çözünme hızı üzerine etkisi



Şekil 2. Uleksitin temel yapı birimi

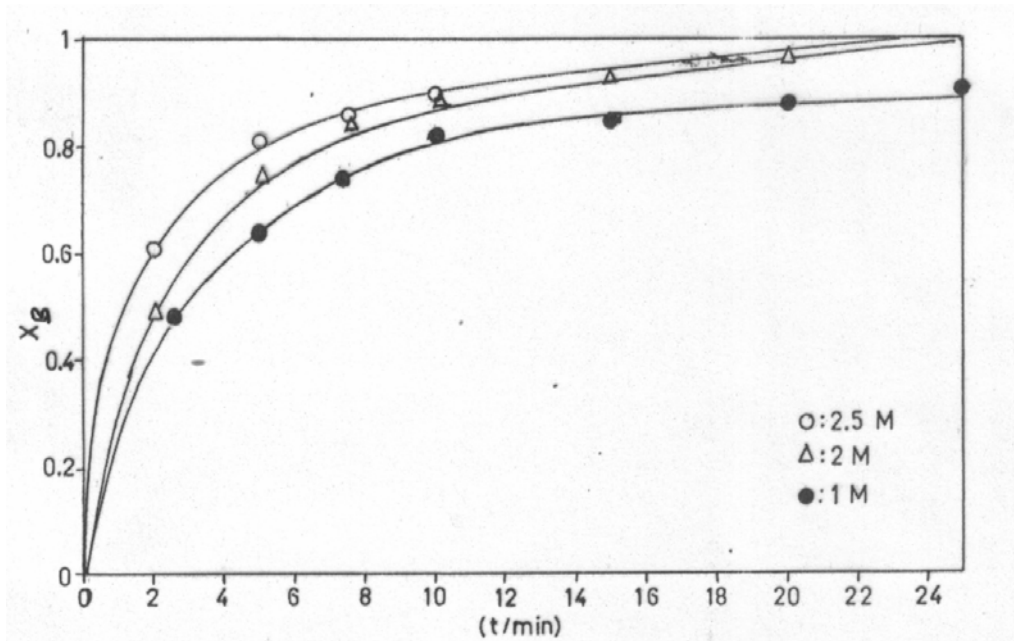
Kalsinasyon sırasında kristal yapıdan suyun uzaklaşması sebebiyle yapı bozulmakta, bu bozulmanın giderek artması sonucu mineral amorf bir yapıya dönüşmektedir. 140 °C'den sonra 200 ve 348 °C'de kalsine edilen örneklerin çözünme hızı düşmektedir. Bunun nedeni kalsinasyon sırasında 200 °C'den itibaren mineralin sinterleşmeye başlamasının olduğu sanılmaktadır.

Bir katı, Kelvin olarak verilen erime sıcaklığının 0,4-0,5 katı kadar bir sıcaklıkta sinterleşmeye başlamakta ve bu sıcaklığa “**Tamman Sıcaklığı**” adı verilmektedir. Erime sıcaklığı 650 °C civarında olan uleksit için Tamman sıcaklığı 180 °C civarındadır [18].

3.2 Amonyum Klorür Konsantrasyonunun Etkisi

Amonyum klorür konsantrasyonunun çözünme hızına etkisi, 140 °C'de kalsine edilmiş örnekler için 1, 2 ve 2,5 M konsantrasyon değerlerinde çalışılmıştır. Denemelerde reaksiyonun sıcaklığı 30 °C'de sabit tutulmuştur.

140 °C'de kalsine edilmiş örneklerle yapılan deneylerde elde edilen sonuçlar, Şekil 3'te grafik edilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi örnekler için çözünme hızı amonyum klorür konsantrasyonu arttıkça artmaktadır. Düşük konsantrasyonlara nazaran, yüksek konsantrasyonlarda birim hacim içersindeki reaktant miktarının daha yüksek olması nedeniyle çarpışma sayısı, buna bağlı olarak dönüşüm hızı artmaktadır.

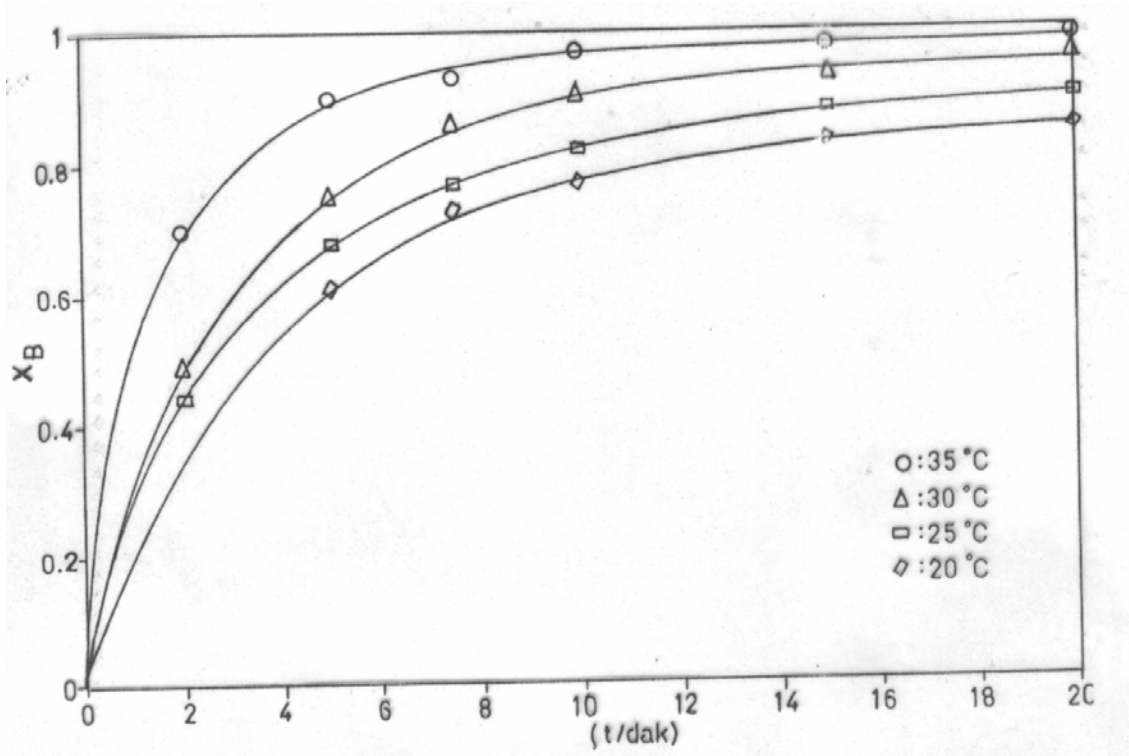


Şekil 3. Dönüşüm hızı üzerine amonyum klorür konsantrasyonunun etkisi

3.3 Reaksiyon Sıcaklığının Etkisi

Reaksiyon sıcaklığının çözünme hızına etkisi, 140 °C'de kalsine edilmiş örnekler için 20, 25, 30 ve 35 °C değerlerinde çalışılmıştır. Denemelerde amonyum klorür konsantrasyonu 2 M olarak sabit tutulmuştur.

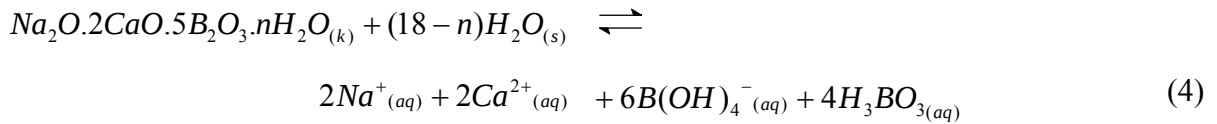
Şekil 4'ten de görüldüğü gibi reaksiyon sıcaklığı arttıkça beklenildiği gibi dönüşüm hızı da artmaktadır.



Şekil 4. Reaksiyon sıcaklığının çözünme hızı üzerine etkisi

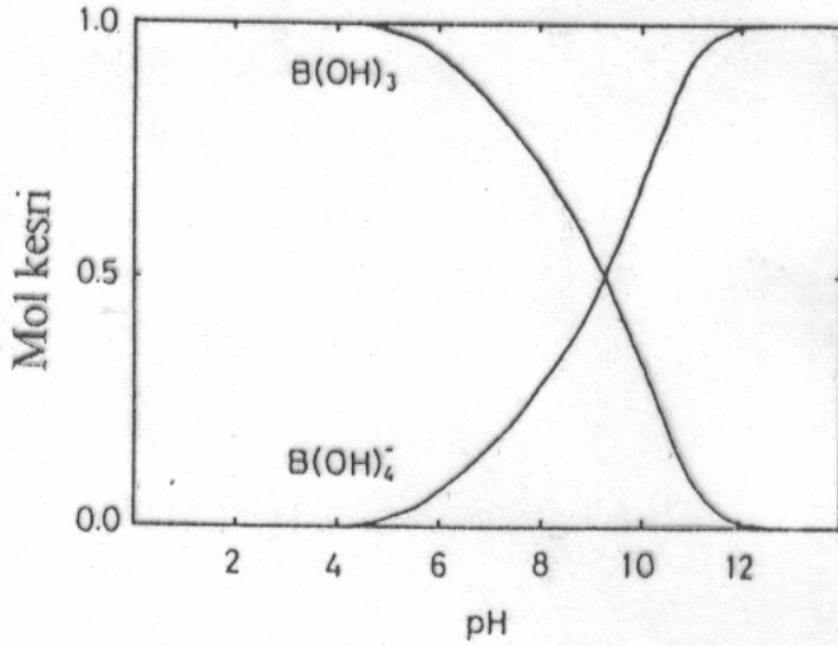
ÇÖZÜNME REAKSİYONLARI

Uleksit sulu ortamda aşağıdaki denge reaksiyona göre iyonlaşır :



Burada n; orijinal örnek için 16, kalsine örnek için kalsinasyon sıcaklığına bağlı olarak $0 \leq n \leq 16$ arasında değişen bir sayıdır.

Uleksitin sulu ortamda iyonlaşması sonucunda, çözeltinin pH'sı yaklaşık 9,3 olmaktadır. Ortamın pH'sına bağlı olarak $B(OH)_3$ ve $B(OH)_4^-$ dağılımı Şekil 5'te gösterilmektedir [30]. Şekil 5'te verilen eğrilerden pH 9,3'te $B(OH)_3$ ve $B(OH)_4^-$ in birlikte bulundukları anlaşılmakta olup, bu bulgular (4) reaksiyonunu desteklemektedir.



Şekil 5. Çözelti pH 'sının fonksiyonu olarak 0,8 M borik asit çözeltileri içinde $B(OH)_3$ ve $B(OH)_4^-$ in dağılımı

NH_4Cl sulu ortamda %100 iyonlarına ayrışır:



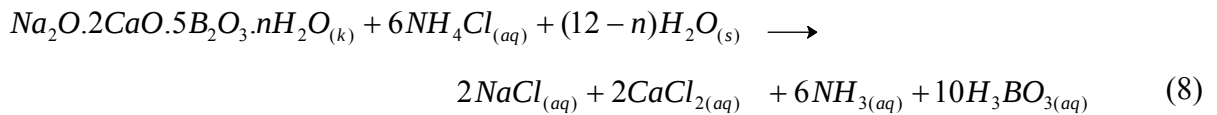
Oluşan NH_4^+ iyonları hidroliz olur:



Bu denge reaksiyonu için hidroliz sabiti $K_h = 5,5 \times 10^{-10}$ dur. Oluşan H_3O^+ ile $B(OH)_4^-$ arasında nötralleşme olur:



Böylece net reaksiyon



şeklinde yazılabilir. Deney sonunda elde edilen çözeltilerde, Ca^{2+} ve H_3BO_3 tayinleri yapıldığında, bunların eşdeğer miktarlarda çözeltiliye geçtikleri bulunmuştur. Bütün bu bilgilerin ışığı altında, üleksitin sulu amonyum klorür çözeltileri içinde çözünme mekanizmasının yukarıdaki gibi olduğu sonucuna varılmıştır.

ÇÖZÜNME KİNETİĞİ

Bir katı ile akışkan arasındaki kimyasal bir reaksiyonun hızı, heterojen yada homojen reaksiyon modeline göre ifade edilebilir. Heterojen reaksiyon modeline göre reaksiyon hızı, akışkan filminden difüzyon, ürün filminden difüzyon yada yüzeydeki kimyasal reaksiyon tarafından kontrol edilebilir. Çözünme hızının karıştırma hızından etkilenmediği bir değerde çalışıldığından, akışkan filminden difüzyon etkisi elimine edilmiş olmaktadır. Reaksiyon sırasında katı bir ürün oluşmadığından, ürün filminden difüzyon olmayacaktır. Eğer çözünme olayı yüzeydeki kimyasal reaksiyon ile kontrol edilirse, çözünme kesri ile zaman arasında,

$$t = \frac{\rho_B R}{bk_s C_A} \quad (9)$$

ve

$$\frac{t}{t^*} = [1 - (1 - X_B)^{1/3}] \quad (10)$$

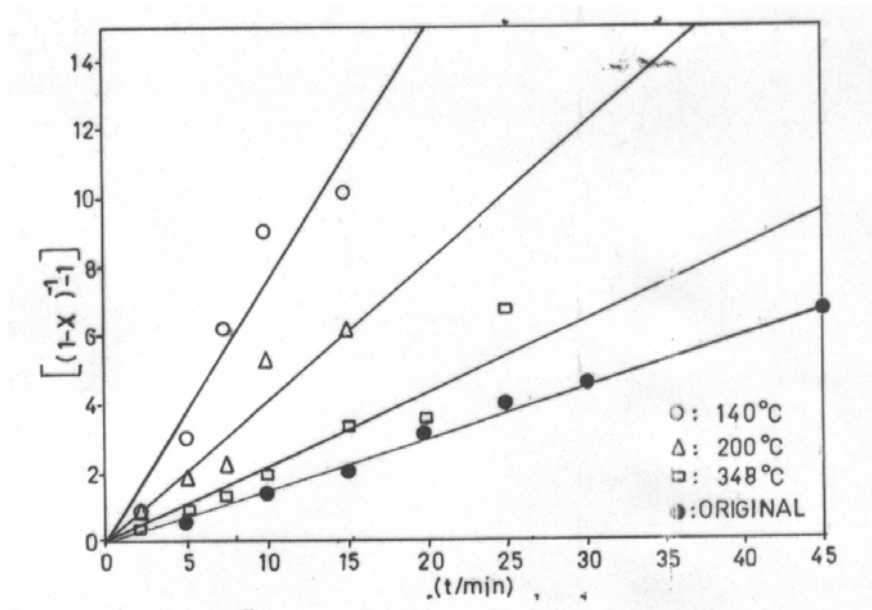
denklemleri geçerli olacaktır [31]. Deneysel veriler kullanılarak $[1 - (1 - X_B)^{1/3}]$ ün t^* ye karşı grafikleri çizildiğinde orijinden geçen doğrular elde edilmemiştir.

Homojen reaksiyon modeli için;

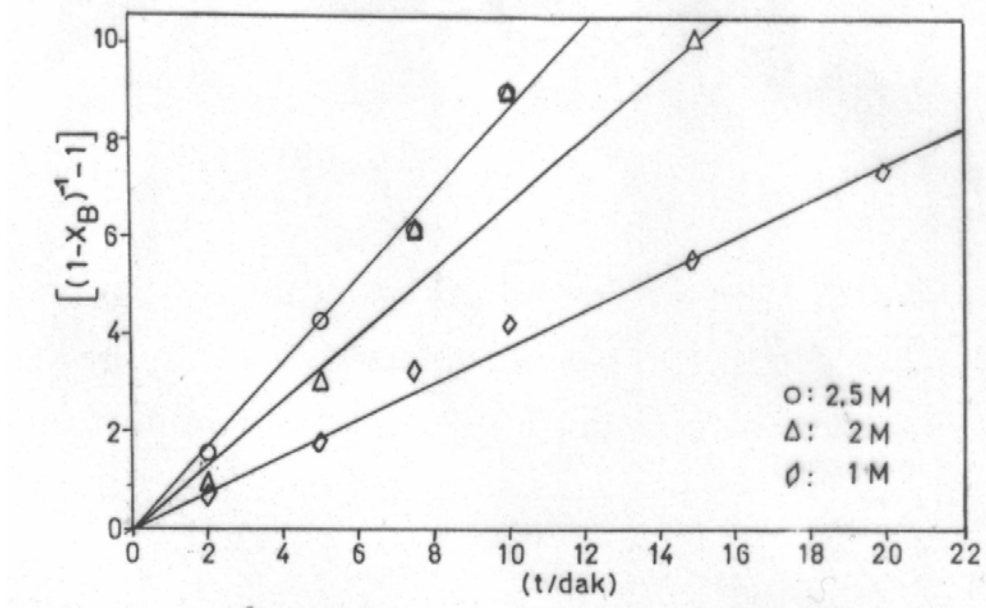
$$[(1 - X_B)^{1-m} - 1] = \frac{t}{t^*} \quad (11)$$

ve

$$t^* = \frac{1}{k_L} \quad (12)$$



Şekil 6. Kalsine örnekler için $[(1 - X_B)^{-1} - 1]$ ün t 'ye karşı grafikleri

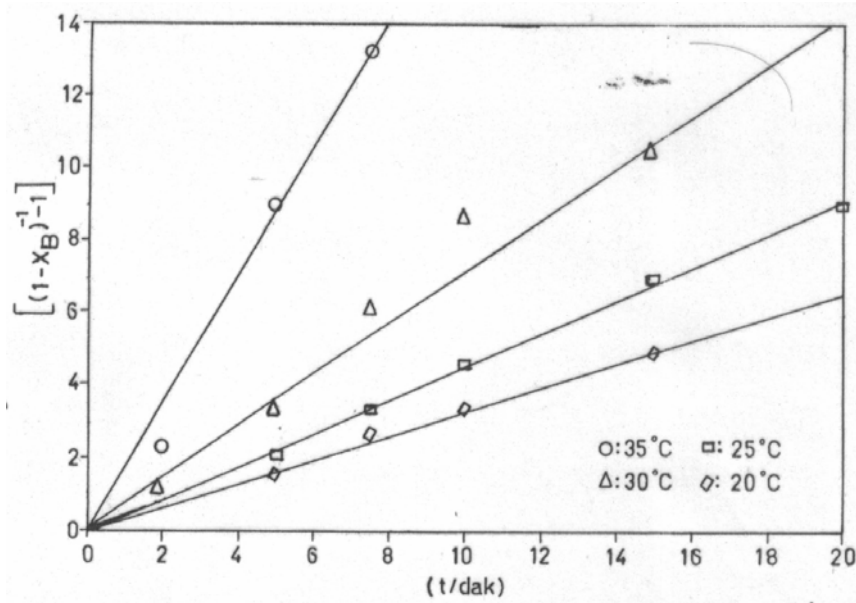


Şekil 7. 140 °C'de kalsine örnek için farklı konsantrasyonlarda $[(1-X_B)^{-1} - 1]$ ün t 'ye karşı grafikleri

(11) ve (12) denklemlerinde $m=2$ yazıldığında

$$[(1 - X_B)^{-1} - 1] = k_L t \quad (13)$$

elde edilir. Deneysel sonuçlar kullanılarak $[(1 - X_B)^{-1} - 1]$ ün t 'ye karşı grafikleri çizildiğinde orijinden geçen doğrular elde edilmiştir.



Şekil 8. 140 °C'de kalsine örnek için farklı sıcaklıklarda $[(1-X_B)^{-1} - 1]$ ün t 'ye karşı grafikleri

Şekil 6, 7, 8' de çizilen grafiklerde k_L nin kalsinasyon sıcaklığı, çözelti konsantrasyonu ve reaksiyon sıcaklığının bir fonksiyonu olduğu görülmektedir. Buna göre:

$$k_L = f(C, T_{kal}, T_{reak}) \quad (14)$$

veya

$$k_L = k_T C^c \quad (15)$$

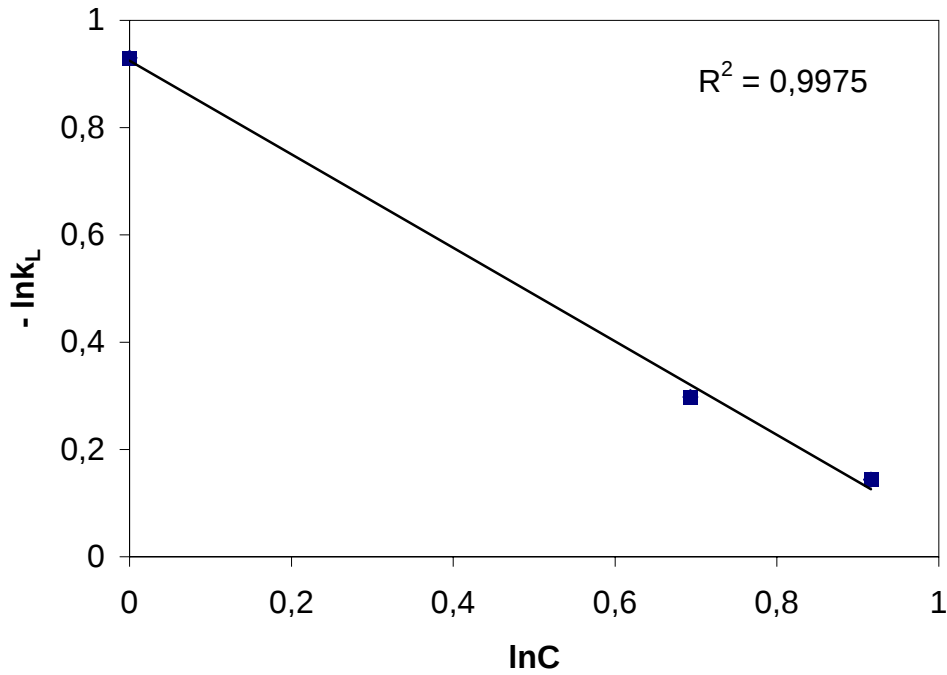
yazılabilir. Burada k_T , kalsinasyon ve reaksiyon sıcaklığına bağlı olan hız sabitidir.

$$k_L = k_T C^c \quad (16)$$

ve

$$\ln k_c = \ln k_T + c \ln C \quad (17)$$

denkleminde Şekil 9'da çizilen doğrunun eğiminden $c = 1$ olarak hesaplanmıştır.



Şekil 9. $\ln k_L$ 'nin $\ln C$ 'ye karşı grafiği

Bu eşitlikler kullanılarak k_T değerleri Çizelge 3'de toplu halde verilmiştir.

Çizelge 3. Hız Sabitleri

Deney No	Tane Boyutu (μm)	Kons. (M)	Kals. Sıc. (°C)	Reak.Sıc. (°C)	k _L (dak ⁻¹)	k _T (L mol ⁻¹ dak ⁻¹)
1	-425+250	2	Orijinal	30	0,1434	0,0737
2	-450+250	1	140	30	0,3944	0,3966 (ort)
3	-425+250	2	140	30	0,7425	
4	-425+250	2,5	140	30	0,8662	
5	-425+250	2	200	30	0,4200	0,2100
6	-425+250	2	348	30	0,2252	0,1126
7	-425+250	2	140	20	0,3085	0,1542
8	-425+250	2	140	25	0,4602	0,2301
9	-425+250	2	140	35	1,7517	0,8759

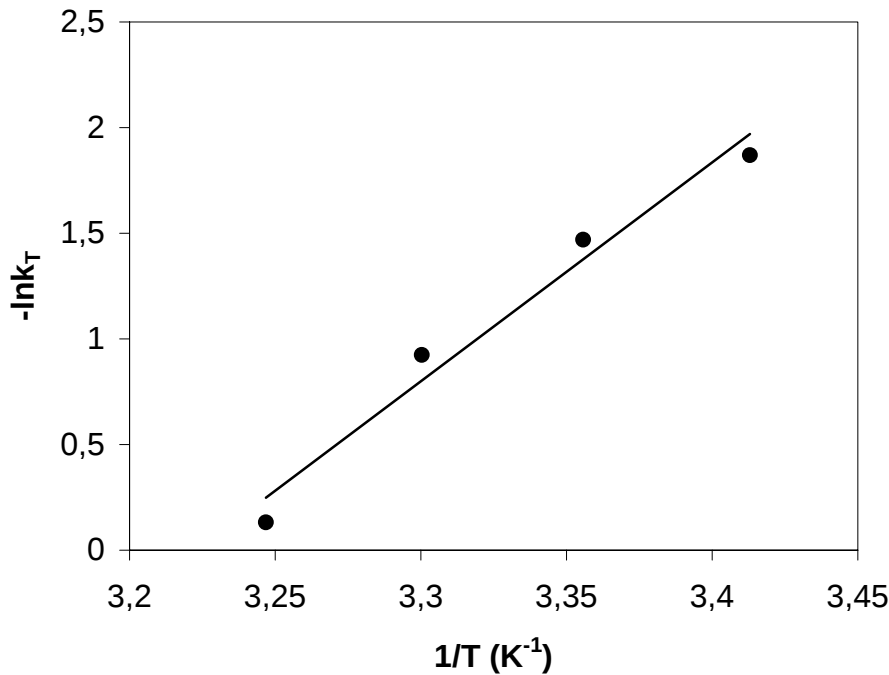
Hız sabitinin sıcaklığa bağımlılığını veren

$$k_T = Ae^{-E/RT} \quad (18)$$

şeklinde Arrhenius denkleminin doğal logaritması alındığında

$$\ln k_T = \ln A - \frac{E}{RT} \quad (19)$$

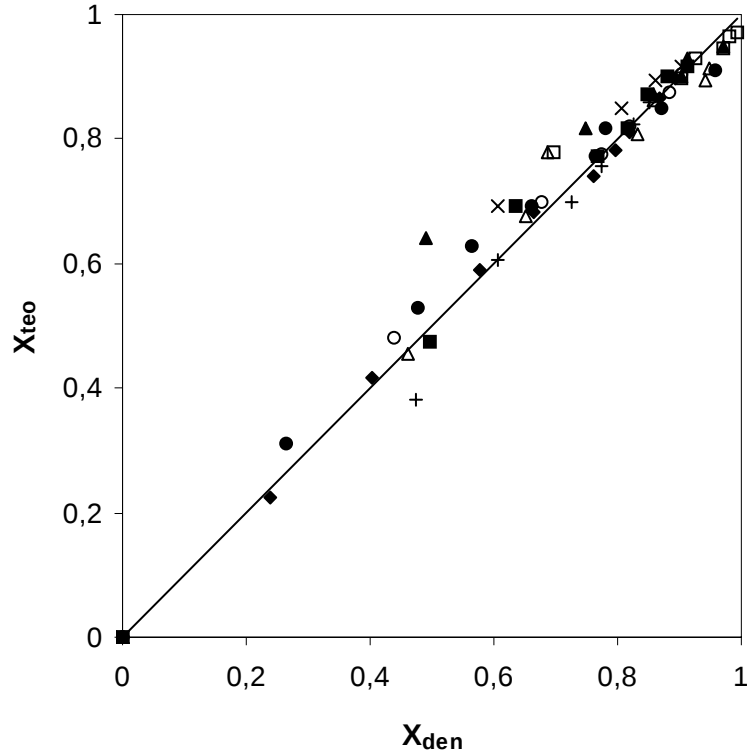
elde edilir. $\ln k_T$ nin $1/T$ 'ye karşı grafiği çizilerek (Şekil 10) 140 °C'de kalsine örnek için E ve A değerleri hesaplanmıştır. Bulunan E ve A değerleri, sırasıyla, 87 kJ mol⁻¹ ve 5,38 x 10¹⁴ L mol⁻¹ dak⁻¹ olarak hesaplanmıştır.

**Şekil 10.** Arrhenius grafiği

140 °C’de kalsine örnekler için;

$$\left[(1 - X_B)^{-1} - 1 \right] = 5,38 \times 10^{14} e^{-10520/T} Ct \quad (20)$$

şeklinde verilebilir. Önerilen bu denklemin, deneysel sonuçlar ile uyumunu görmek amacıyla (20) denkleminle hesaplanan X değerleri (X_{hes}) deneysel olarak bulunmuş olan X değerlerine (X_{den}) karşı Şekil 11’de grafik edilmiştir. Görüldüğü gibi önerilen denklem, deneysel sonuçlarla çok iyi uyum göstermektedir.



Şekil 11. Hesaplanan X değerlerinin (X_{teo}) deneysel X değerlerine (X_{den}) karşı grafiği

□ : Deneysel 1; ■ : Deneysel 2; ▲ : Deneysel 3; x : Deneysel 4; □ : Deneysel 5;

● : Deneysel 6; + : Deneysel 7; o : Deneysel 8; □ : Deneysel 9.

SONUÇLAR

Bu çalışmada elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmektedir:

- 1) Uleksit minerali sulu amonyum klorür çözeltileri içinde tamamıyla çözünmektedir.
- 2) Çözünme hızı, çözelti konsantrasyonu ve reaksiyon sıcaklığı ile doğru orantılı olarak değişmektedir. 140 °C’de kalsine edilen örnek en yüksek çözünme hızına sahiptir.
- 3) Reaksiyon hızı homojen reaksiyon modeline göre ifade edilebilir. Reaksiyon mertebeleri ulekseite göre 2, amonyum klorür konsantrasyonuna göre 1’dir.
- 4) 140 °C’de kalsine edilen uleksit örnekleri için aktiflenme enerjisi 87 kJ mol^{-1} olarak Arrhenius sabiti $5,38 \times 10^{14} \text{ L mol}^{-1} \text{ dak}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır.

KISALTMALAR

X	Dönüşüm kesri
t	Zaman
M	Molarite (mol L^{-1})
k_L	Hız sabiti (konsantrasyon ve sıcaklığa bağlı)
k_C	Hız sabiti (konsantrasyon ve sıcaklığa bağlı)
k_T	Hız sabiti (sıcaklığa bağlı)
b	Katının stokiyometrik katsayısı
C	NH_4Cl konsantrasyonu (mol L^{-1})
A	Arrhenius sabiti
E	Aktiflenme enerjisi (kJ mol^{-1})
W_{CaO}	Çözeltiye geçen kalsiyum oksit miktarı (g)
W_0	Örnekteki kalsiyum oksit miktarı (g)
m	Katıya göre reaksiyon mertebesi
t^*	$X = 1$ için geçen süre (dak)
ρ_B	Katının yoğunluğu (kg m^{-3})

KAYNAKLAR

- [1] Garret, D.E. , Borates, Academic Press Ltd.:New York, (1998).
- [2] Polat, M., “Türkiye ve Dünyada Bor ve Bor Teknolojisi Uygulamalarının Araştırılması”, No: FBE / MAD-87. AR 037, İzmir, (1987).
- [3] Aytekin, Y., ve Polat M., “Bor Madenciliğinin Türkiye İçin Önemi”, Etibank Bülteni, No: 96-97, Ankara, (1987).
- [4] Ulman, “Bor und Bor Verbindungen”, 4. Neubearbeite und Erweiterte Aullage, Encylopedie, Band 8, 663-664, (1974).
- [5] Tunç, M., “Uleksitin Sülfürik Asit Çözeltileri İçle Çözünürleştirilmesinin Kinetiği ve Mekanizması”, Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum, (1994).
- [6] Wiseman, J., “Process for the Manufacture of Boric Acid”, U.S.Patent Office, Patent No:2, 531, 182, (1950).
- [7] Solvay et Cie, “Carbon Dioxide and Ammonia Attack on Calcium Borate Minerals”, Chem. Abs., Belg. Pat., 797, 137, (1973).
- [8] Lynn, L., Borax Ger. Offen. 2, 337, 506, Chem Abs., 81 (2), 5128 e., (1974).
- [9] Dinu, G., Mohai, S., Adam, I., “Boric Acid from Borax”, Rom. 67, 967, Chem. Abs., 94 (24), 194376 m. (1979).
- [10] Dragile, V., “Boric Acid and Magnesium Sulfate from Boron Minerals with a Rich Magnesium Content”, Rom Pat. 62, 616, Chem. Abs., 94 (24), 200744 f., (1977).

- [11] Dragile, V., “Boric Acid and Magnesium Sulfate from Boron Minerals”, Rom Pat. 60, 097, Chem. Abs., 89 (4), 79282 e., (1978).
- [12] Imamutdinova, V. M., Zhurnal Prikladnoi Khimii, 40 (11), 2593-2596, (1967).
- [13] Anonymous, Türkiye Borat Yatakları, M. T. A. Enst. Yayınları, No: 125, Ankara, (1965).
- [14] Constable, F. H., and Tuğtepe, M., Rev. Fac. Sci. Ist., 15, 82-90, (1950).
- [15] Alpar, S. R., Rev. Fac. Sci. Ist., 8, 1-29. Chem. Abs., 42, 4320 a. (1948).
- [16] Arer, P., Rev. Fac. Sci. Ist., 21, 13-55, (1956).
- [17] Constable, F. H., and Tuğtepe, M., Rev. Fac. Sci. Ist., 14-A, 121-127, (1949).
- [18] Kocakerim, M. M., Çolak, S., Davies, T. W., and Alkan, M., Canadian Metallurgical Quarterly, 32, 392-396, (1993).
- [19] Alkan, M., and Kocakerim, M. M., J. Chem. Tech. Biotechnol., 40, 215-222, (1987).
- [20] Künkül, A., Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Erzurum, (1991).
- [21] Alkan, M., Doğan, M., Namlı, H., Ind. Eng. Chem. Res., 43, 1591-1598, (2004).
- [22] Tekin, G., Oganer, Y., Alkan, M., Can. Metall. Quart. 37, 91-97, (1998).
- [23] Kum, C., Alkan, M., Kocakerim, M. M., Hydrometallurgy, 36, 259-268, (1994).
- [24] Alkan, M., Kocakerim, M. M., Çolak, S., J. Chem. Technol. Biotechnol. 35A, 382-386, (1985).
- [25] Künkül, A., Yapıcı, S., Kocakerim, M. M., Çopur, M., Hydrometallurgy, 44, 135-145, (1997).
- [26] Alkan, M., Oktay, M., Kocakerim, M. M., Karagölge, Z., Hydrometallurgy, 26, 255-262, (1991).
- [27] Kocakerim, M. M., Alkan, M., Hydrometallurgy, 19, 385-392, (1988).
- [28] Özmetin, C., Kocakerim, M. M., Yapıcı, S., Yartaşı, A., Ind. Eng. Chem. Res., 35 (7), 2355-2359, (1996).
- [29] Gülensoy, H., “Kompleksometrinin Esasları ve Kompleksometrik Titrasyonlar”, Fatih Yayınevi, 120, 23-24, (1984).
- [30] Takao, O. İ., Masao, N., Tomoko, O., and Hidetake, K., Geochimical et Cosmochimica Acta, 53, 3189-3195, (1989).
- [31] Levenspiel, O. K 2nd. Ed., John Wiley and Sons: New York, 357-377, (1972).