



# BOR DERGİSİ

## JOURNAL OF BORON

<https://dergipark.org.tr/boron>



## Sodyum bisülfat çözeltisinde kolemanitin çözünme kinetiğinin araştırılması

Havva Mumcu Şimşek<sup>1,\*</sup>, Murat Yeşilyurt<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Osmaniye, 80000, Türkiye,  
<sup>2</sup>Atatürk Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Erzurum, 25240, Türkiye,

### MAKALE BİLGİSİ

#### Makale Geçmişi:

İlk gönderi 30 Haziran 2021  
Kabul 11 Kasım 2021  
Online 31 Aralık 2021

#### Araştırma Makalesi

DOI: 10.30728/boron.959361

#### Anahtar kelimeler:

Bor  
Çözünme kinetiği  
Kolemanit  
Sodyum bisülfat çözeltisi

### ÖZET

Bu çalışmada kolemanitin sodyum bisülfat çözeltisi içerisindeki çözünme kinetiğine; katı/sıvı oranı, sodyum bisülfat (NaHSO<sub>4</sub>) konsantrasyonu, tane boyutu, karıştırma hızı ve reaksiyon sıcaklığı parametrelerinin etkisi incelenmiştir. Deneysel sonuçlara göre, kolemanitin çözünürlüğünün sıcaklığın ve konsantrasyonun artması ile arttığı, tane boyutunun ve katı/sıvı oranının artması ile azaldığı tespit edilmiştir. Karıştırma hızının çözünme kinetiği üzerine etkisi, 350 devir.dakika<sup>-1</sup> değerine kadar olumlu, yaklaşık 350 devir.dakika<sup>-1</sup>'den sonraki değerlerde ise olumsuz olduğu bulunmuştur. Deneysel veriler sabit boyutlu parçacıklar için reaksiyona girmemiş çekirdek modeline göre analiz edilmiştir. Çözünmenin kül filminden iki aşamalı difüzyon kontrollü olduğu bulunmuştur. Aktivasyon enerjileri bir ve ikinci aşamalarda sırasıyla 3,4 ve 6,1 kJ.mol<sup>-1</sup> olarak bulunmuştur.

## Investigation of dissolution kinetics of colemanite in sodium bisulfate solution

### ARTICLE INFO

#### Article History:

Received June 30, 2021  
Accepted November 11, 2021  
Available online December 31, 2021

#### Research Article

DOI: 10.30728/boron.959361

#### Keywords:

Boron  
Dissolution kinetic  
Colemanite  
Sodium bisulfate solution

### ABSTRACT

In this study, the effects of solid/liquid ratio, acid (NaHSO<sub>4</sub>) concentration, particle size, mixing speed and reaction temperature parameters on dissolution kinetics of colemanite in sodium bisulfate solution were investigated. According to the experimental results, it was determined that the solubility of colemanite ascends with the enhancement of the temperature and decreases with the increment of the particle size and solid/liquid ratio. Additionally, it was found that the effect of mixing speed on dissolution kinetics was positive up to 350 rpm and was negative over 350 rpm. Experimental data were analyzed according to unreacted nucleus model for fixed size particles. It has been found that dissolution from the ash film is diffusion controlled in two stages. Activation energies in the first and second stages were found as 3.4 and 6.1 kJ.mol<sup>-1</sup>, respectively.

### 1. Giriş (Introduction)

Bor cevheri Türkiye'nin en önemli yer altı zenginliklerinden biridir. Dolayısıyla, bu cevherin değerlendirilmesi, cevherden yeni ürünler elde edilmesi, çevreci ve ekonomik ileri teknolojilerin hayata geçirilmesi bakımından büyük önem taşımaktadır. Eti Maden'in verdiği bilgilere göre Türkiye'de tahmin edilen bor cevheri rezervleri 2000 milyon ton civarında bulunmaktadır. Bu ise, Türkiye'nin dünya bor rezervlerinin 2/3'üne sahip olduğunu göstermektedir [1]. 200'den fazla farklı bor minerali doğada bulunmasına rağmen çok az bir kısmı sanayide kullanılmaktadır [2]. Borat grubuna ait bu mineraller içinde tinkalkonit, kernit, propertit, szaybelit,

tinkal (boraks), üleksit, kolemanit gibi mineraller ticari ve endüstriyel değere sahiptir [3-5]. Bu minerallerden çeşitli yöntemler kullanılarak nükleer, endüstri, kozmetik, deterjan, tarım, deri gibi sanayi alanlarında kullanımı önem arz eden bor bileşikleri elde edilmektedir. Bor bileşiklerinin üretimi önemli ölçüde artan talepler nedeniyle son zamanlarda genişlemiştir. Bu bor bileşiklerinden sanayide en yaygın kullanım alanı olan borik asit (H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>) bileşiğidir [6-7]. Borik asit üleksit (sodyum ve kalsiyum borat), kernit, tinkal (sodyum boratlar), kolemanit (kalsiyum borat), gibi farklı bor minerallerinden üretilebilen önemli bir bor kimyasalıdır. Dünyanın en büyük ikinci üreticisi olan Eti Maden İşletmeleri (Türki-

\*Corresponding author: havvamumcu@osmaniye.edu.tr

ye), hem kolemanit hem de tinkal rezervlerinden elde edilen tinkal ve kolemanit ile borik asit üretmektedir [8]. Türkiye'de diğer bor minerallerine göre, kolemanit rezervlerinin daha fazla olması nedeniyle borik asit daha çok kolemanit mineralinden üretilmektedir. Kolemanit bazik karakterli bir tuz olduğu için, kolemaniti çözmede kullanılacak en uygun reaktifler asitlerdir [9].

Mevcut teknolojide, kolemanitten borik asit eldesi için ekonomik açıdan uygun olan sülfürik asit ( $H_2SO_4$ ) çözeltisi kullanılmaktadır. Bu işlem  $88-92^\circ C$ 'de atmosferik basınç altında gerçekleştirilir [8]. Ancak, mevcut teknolojide uygulanan bu yöntemde kullanılan sülfürik asit çok kuvvetli bir asit olduğundan, kolemanit minerali yanında cevherdeki gang minerallerini de çözmektedir. Öte yandan proseste konsantre sülfürik asit kullanıldığı için özellikle reaktörde kullanılan ekipmanlarda korozyon sorunları ortaya çıkmaktadır [10]. Bu sorunların bertaraf edilebilmesi için literatürde çeşitli çözümlerle yapılan birçok çalışma mevcuttur. Guliyev ve arkadaşları çözücü olarak amonyum hidrojen sülfat çözeltisi kullanmış ve aktivasyon enerjisini  $32,66 \text{ kJ.mol}^{-1}$  olarak belirlemişlerdir [11]. Çavuş ve Kuşlu tarafından yapılan çalışmada kolemanit sitrik asit çözeltisi ile çözülmüş, reaksiyon modelinin ürün film boyunca difüzyon modeline uyduğu tespit edilmiş ve aktivasyon enerjisi  $28,66 \text{ kJ.mol}^{-1}$  olarak hesaplanmıştır [12]. Alkan ve Doğan ise kolemaniti oksalik asit ile çözmüş aktivasyon enerjisi  $9,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$  olarak hesaplamışlardır [13]. Kızılca ve Çopur bir başka alternatif çözücü olarak metanol kullanarak  $51,40 \text{ kJ.mol}^{-1}$  aktivasyon enerjisine sahip, ikinci dereceden yalancı homojen reaksiyon modeli ile çözünme hızını tanımlamışlardır [14]. Tunç ve arkadaşları amonyum sülfat çözeltisiyle çalışmış ve  $40,46 \text{ kJ.mol}^{-1}$  aktivasyon enerjisine sahip, reaksiyonun kimyasal reaksiyon modeline uyduğunu belirlemişlerdir [15]. Bu çözücülerin yanı sıra fosforik asit (aktivasyon enerjisi  $53,91 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ) [16], perklorik asit (aktivasyon enerjisi  $46,47 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ) [17] gibi farklı çözücüler ile yapılan birçok çalışmaya da rastlanmıştır. Literatürde rastlanan ve örnekleri yukarıda sıralanan çözücüler, yan ürünlerin ana üründen ayrılmasında zorluk yaratması ve ekonomik olmaması nedeniyle endüstriyel üretimde sülfürik asit çözeltisinin yerini alamamıştır. Söz konusu zorlukları gidermek, safsızlıkların çözünmesini en aza indirmek ve borik asit üretimine farklı bir çözücü alternatifini sağlamak amacıyla bu çalışmada sülfürik asit çözeltisinden daha zayıf asit olan sodyum bisülfat ( $NaHSO_4$ ) çözeltisi kullanılarak, kolemanitin çözünme kinetiği incelenmiştir. Elde edilen deneysel bulgular, borik asit üretimi sırasında bazı problemlerin olduğu endüstriyel uygulamalar için faydalı olacaktır. Eğer bu yöntemle gang minerallerinden ayrı bir borik asit üretilirse sülfürik asit yöntemine göre daha saf ürün üretilebilir. Çözücü asit olarak seçilen sodyum bisülfat çözeltisi ile yapılan kinetik bir çalışmaya rastlanmamıştır. Çalışmada reaksiyon hızı üze-

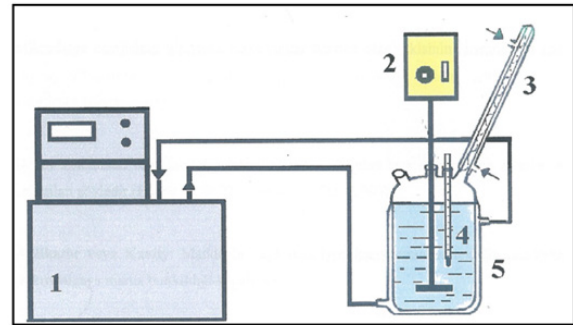
rine katı/sıvı oranı, asit konsantrasyonu, tane boyutu, karıştırma hızı ve reaksiyon sıcaklığı parametrelerinin etkilerinin belirlenmesi ve elde edilen deneysel verileri en iyi şekilde açıklayan kinetik modelin oluşturulması amaçlanmıştır. Deney şartlarında elde edilen sonuçlara göre dönüşüm-süre eğrileri mevcut bilgiler ışığında homojen ve heterojen reaksiyon modellerine göre incelenmiştir.

## 2. Malzemeler ve Yöntemler (Materials and Methods)

Bu çalışmada kullanılan kolemanit Balıkesir'in Bandırma ilçesinde, Bandırma Bor ve Asit Fabrikaları İşletme Müdürlüğü'nden temin edilmiştir. İçinde mevcut olan safsızlıklardan temizlenmek için yıkama ve kurutma işlemlerine tabi tutulmuştur. Daha sonra ASTM standartlarına uygun eleklerle  $-12+14$ ,  $-18+20$ ,  $-30+35$ ,  $-45+50$  mesh olan fraksiyonlara ayrılmıştır. Cevherin kimyasal bileşimi Tablo 1'de verilmiştir.  $NaHSO_4$  çözeltisi (Molarite:  $22,82 \text{ mol/L}$  moleküler ağırlığı:  $120,05 \text{ g/mol}$  %99,0 saflıkta) Merck üretimidir.

### 2.1. Deneysel İşlem (Experimental Process)

Kolemanit mineralinin,  $NaHSO_4$  çözeltisindeki çözünme hızı üzerine, katı/sıvı oranı,  $NaHSO_4$  çözelti konsantrasyonu, tane boyutu, karıştırma hızı ve reaksiyon sıcaklığının etkisi incelenmiştir. Deneyler, buharlaşma ile çözelti kaybını önlemek için bir geri soğutucu, reaksiyon sıcaklığını kontrol etmek için sıcaklık sirkülatörü ve bir mekanik karıştırıcı ile teçhiz edilmiş  $500 \text{ mL}$  hacminde çift boyunlu bir cam reaktörde gerçekleştirilmiştir. Deney düzeneği Şekil 1'de gösterilmiştir. Burada; 1- Sabit sıcaklık su sirkülatörü, 2- Mekanik karıştırıcı, 3- Geri soğutucu, 4- Termometre, 5- Su ceketli cam reaktördür.



Şekil 1. Deney düzeneği (Experimental setup).

Deneyler, reaktör içerisine  $200 \text{ mL}$  hacminde, belirlenen konsantrasyonlarda  $NaHSO_4$  çözeltisi konulup ve istenen reaksiyon sıcaklığına kadar ısıtıldıktan sonra reaktöre belirlenen katı/sıvı oranında cevher, bu çözeltiye ilave edilerek reaksiyon başlatılmıştır. Ön görülen reaksiyon süresi sonunda, reaktör muhtevası süzül-

Tablo 1. Kolemanit mineralinin kimyasal bileşimi (Chemical composition of colemanite mineral).

Bileşen	$B_2O_3$	$SiO_2$	$Al_2O_3$	$CaO$	$Fe_2O_3$	$H_2O$	Diğerleri
% Miktarı	39,38	3,98	0,77	24,85	0,36	23,65	2,34

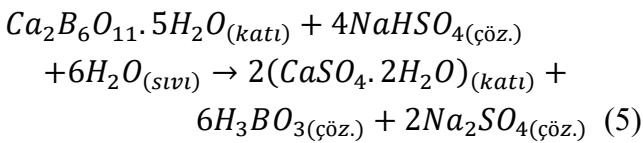
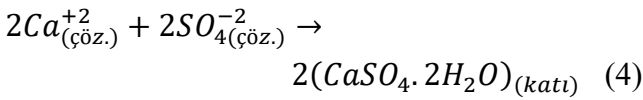
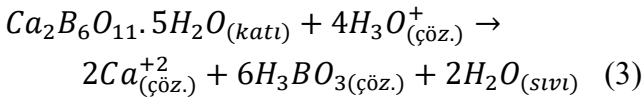
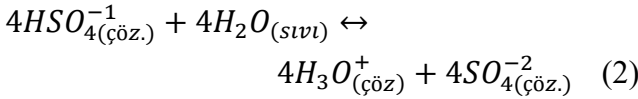
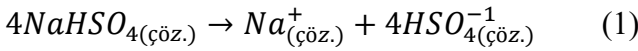
müş, potansiyometrik ve titrimetrik metotla bor tayini yapılmıştır [18,19].

Deneylede çalışılan parametreler ve aralıkları Tablo 2'de gösterilmiştir. Parametre aralıkları ve sabit değerler seçilirken, yapılan ön deneme sonuçları ve literatür bilgileri göz önünde bulundurulmuştur [20,21]. Deneylede bir parametrenin etkisi incelenirken tabloda yıldız işareti (\*) ile gösterilen değerler sabit tutulmuştur. Kinetik değerlendirmeler için çözeltiye geçen dibor trioksit ( $B_2O_3$ ) miktarı kimyasal analiz ile belirlenmiştir [18,19].

### 3. Sonuçlar ve Tartışma (Results and Discussion)

#### 3.1. Çözünme Reaksiyonları (Dissolution Reactions)

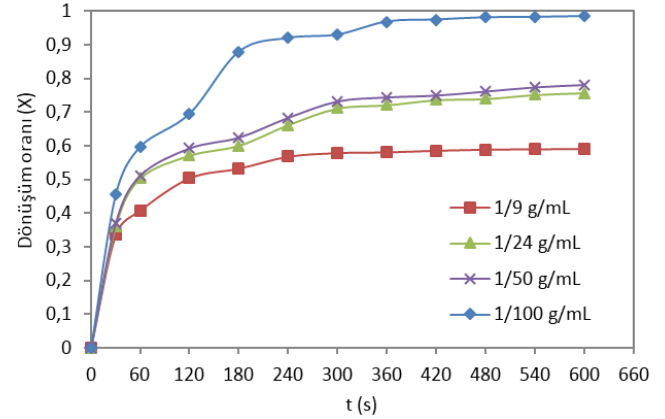
Çözücü seçimi yapılırken özellikle reaksiyon sonunda ürünün yan üründen kolay ayrılabilmesi dikkate alınmıştır. Eşitlik (5)'te verilen toplam reaksiyonda görüldüğü üzere borik asit yanında çözünmüş olarak sodyum sülfat ( $Na_2SO_4$ ) oluşmaktadır. Borik asitin çözünürlüğü sıcaklık artışı ile düşerken yan ürün olan sodyum sülfatın çözünürlüğü sıcaklık artışı ile artmaktadır [20]. Dolayısıyla, reaksiyon sonunda çözelti soğutulmuş yan ürünü çökelek halinde çözeltiden uzaklaştırmak daha kolaydır. Kolemanit ve sodyum bisülfat arasında gerçekleşen reaksiyonlar Eşitlik 1-4'de, toplam reaksiyon ise Eşitlik 5'de verilmiştir.



#### 3.2. Kolemanitin Çözünme Hızı Üzerine Parametrelerin Etkisi (Effect of Parameters on the Dissolution Rate of Colemanite)

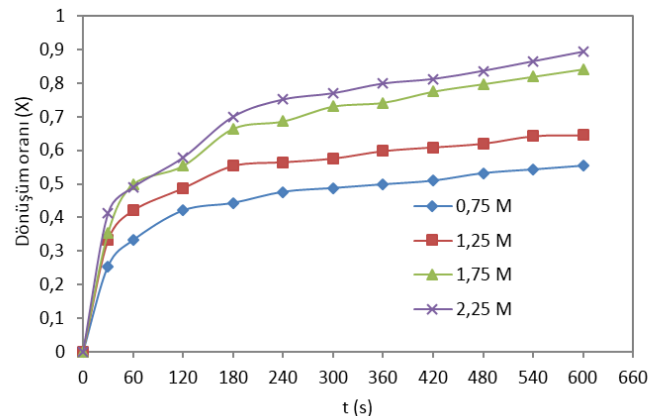
Kolemanitin çözünme hızı üzerine katı/sıvı oranının etkisi; 1/9, 1/24, 1/50 ve 1/100 g.mL<sup>-1</sup> lik değerler kullanı-

larak incelenmiştir. Şekil 2'den görülebileceği gibi, katı/sıvı oranının artırılması çözünme hızını azaltmaktadır. Bu durum, birim asit miktarı başına reaktan miktarının artmasıyla açıklanabilir. Çünkü aynı asit konsantrasyonunda, daha düşük miktarlardaki reaktantın çözünmesi daha hızlı gerçekleşmiştir. Kolemanitin sülfürik asit ile çözünme kinetiğini inceleyen çalışmada da çözünme hızında azalmalar görülmektedir [21].



Şekil 2. Kolemanitin çözünme oranına katı/sıvı oranının etkisi (Effect of solid to liquid ratio on the dissolution rate of colemanite).

Kolemanitin çözünme hızı üzerine  $NaHSO_4$  konsantrasyonunun etkisi; 0,75; 1,25; 1,75 ve 2,5 M konsantrasyonları kullanılarak incelenmiştir. Şekil 3'de görüldüğü üzere, çalışılan aralıkta, sodyum bisülfat konsantrasyonu arttıkça çözünme hızı artmaktadır. Bu nedenle, sodyum bisülfat konsantrasyonunun artışıyla birlikte çözelti içerisinde bulunan hidronyum iyonunun arttığı ve böylece reaksiyon mekanizmasını hızlandırdığı düşünülmektedir [22-24].

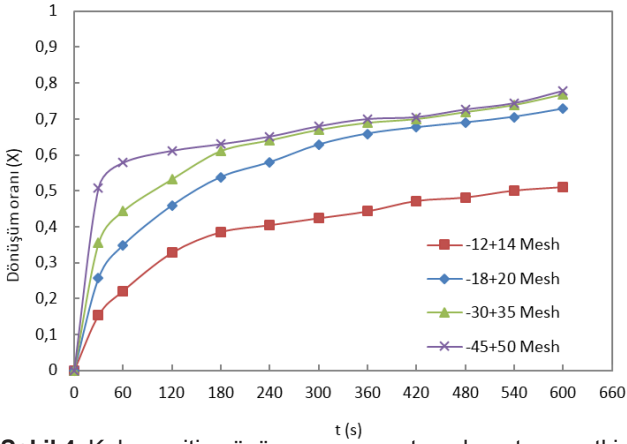


Şekil 3. Kolemanitin çözünme oranına  $NaHSO_4$  konsantrasyonunun etkisi (Effect of  $NaHSO_4$  concentration on dissolution rate of colemanite).

Tablo 2. Çözünme işleminde kullanılan parametre ve değerleri (Parameters and values used in the dissolution process).

Parametreler	Seçilen Parametre Değerleri
Katı/Sıvı Oranı (g.mL <sup>-1</sup> )	1/9, 1/24, 1/50*, 1/100
Asit Konsantrasyonu (M)	0.75, 1.25*, 1.75, 2.25
Tane Boyutu (mesh)	-12+14, -18+20, -30+35*, -45+50
Karıştırma Hızı (rpm)	50, 200, 350*, 500, 700
Reaksiyon Sıcaklığı (°C)	65, 70, 75*, 85

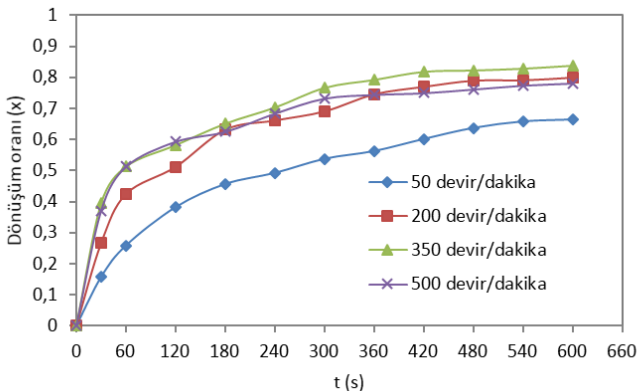
Tane boyutunun etkisini incelemek için, kolemanitin -12+14, -18+20, -30+35, -45+50, mesh'lik fraksiyonları kullanılmıştır. Şekil 4'den de görüleceği üzere, kolemanitin tane boyutu arttıkça hazırlanmış olduğumuz NaHSO<sub>4</sub> konsantrasyonundaki çözünme hızı giderek azalmaktadır. Bu durum, tane boyutunun küçülmesi ile doğrudan bağlantılı olup, birim ağırlık başına düşen tanecik sayısının artışı ile açıklanmaktadır. Dolayısıyla, tanelerin yüzey alanı artmakta ve çözünme hızı da buna bağlı olarak artmaktadır.



Şekil 4. Kolemanitin çözünme oranına tane boyutunun etkisi (Effect of particle size on the dissolution rate of colemanite).

Ayrıca, yüzey alanının artmasıyla katı tanecik ile akışkan reaktan arasında temas yüzeyi artışına bağlı olarak çözünme hızının yükselmesi de beklediğimiz olası sonuçlardan birisidir. Kolemanitin potasyum dihidrojen fosfat ve sülfürik asit çözeltileriyle yapılan çalışmalarında da benzer sonuçlar görülmüştür [25,26].

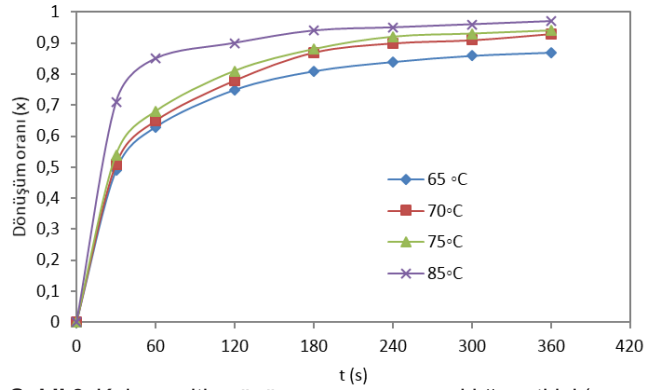
Karıştırma hızının kolemanitin çözünme üzerinde ki etkisini incelemek için 50, 200, 350, 500 devir.dakika<sup>-1</sup> hız değerleri kullanılmıştır. Deney sonuçları, Şekil 5'de grafik edilmiştir. Şekiller incelendiği zaman, 350 devir.dakika<sup>-1</sup>'ya kadar çözünme hızının arttığı ve yaklaşık 350 devir.dakika<sup>-1</sup>'den sonra ise, azaldığı gözlemlenmiştir. Bu durum vorteks oluşumuyla açıklanabilir. Belirli bir hızdan sonra meydana gelen vorteks oluşumunun hacim daralmasına neden olduğu, dolayısıyla tanecik ve akışkanın temas alanı ve süresini kısıtladığı düşünülmektedir. Bu durum 350 devir.dakika<sup>-1</sup> hızdan daha yüksek hızlardaki karıştırmanın çözünme hızını



Şekil 5. Kolemanitin çözünme oranına karıştırma hızının etkisi (Effect of stirring speed on the dissolution rate of colemanite).

olumsuz etkilediğini göstermektedir. Bayca ve arkadaşları yaptıkları çalışmada yüksek hızda vorteks oluşumuna benzer sonuç gözlemlenmiştir [27].

Kolemanitin çözünme hızı üzerine reaksiyon sıcaklığının etkisi; 65, 70, 75 ve 85°C reaksiyon sıcaklıkları kullanılarak incelenmiştir. Deney sonuçları Şekil 6'da görüldüğü üzere reaksiyon sıcaklığı arttıkça çözünme hızı artmaktadır. Moleküllerin kinetik enerjilerinin arttığı bu durumda birim zamanda ki çarpışma hızını arttırarak reaksiyon hızı üzerine olumlu etki yaptığı düşünülmektedir [28-30].



Şekil 6. Kolemanitin çözünme oranına sıcaklığın etkisi (Effect of reaction temperature on the dissolution rate of colemanite).

### 3.3. Kinetik Analiz (Kinetic Analysis)

Akışkan ve katı arasındaki katalitik olmayan reaksiyon göz önüne alınırsa

A (sıvı) + bB (katı) ↔ ürün (sıvı ve/veya katı), aşağıdaki fiziksel ve kimyasal olayların tümü veya bir kısmı meydana gelir [31]:

1. Akışkan kütlede, akışkanın kül filmin yüzeyine gelene kadar akışkan filmi direnci.
2. Kül filmi üzerindeki akışkanın reaksiyon yüzeyine gelebilmesi için kül filmi direnci,
3. Reaksiyon yüzeyde katı ile reaksiyona girmesi.
4. Reaksiyon yüzeyinde gerçekleşen gaz veya sıvı ürünlerin kül filmi geçerek akışkan filme ulaşması için kül filmi direnci.
5. Akışkan filmine gelen reaksiyon ürününün akışkanın ara kütleline ulaşmak için geçmesi gereken akışkan filmi direnci.

Bu aşamaların tamamı incelenen her sistemde bulunmayabilir. Aşamaların her biri reaksiyonun gerçekleşme hızına bir direnç etkisi gösterir ve oluşan dirençler sistemden sisteme büyüklükçe fark eder. Bu aşamalar içerisinde en yüksek direnci gösteren aşama, hızı kontrol edici aşamadır. 1. 2. ve 3. adımın hızı kontrol eden adım olması durumunda dönüşüm eşitlikleri türetilir. Buna göre katalitik olmayan katı-sıvı reaksiyonları gaz filmi difüzyon kontrolü, kimyasal reaksiyon kont-

rolü ve ürün filmi difüzyon kontrolü olmak üzere bu üç kontrol basamağı ile kontrol edilir. Her bir kontrol basamağı için uygun reaksiyon hız eşitlikleri mevcuttur.

Kinetik değerlendirmelerde, heterojen reaksiyon modelleri kullanılmıştır. Yukarıdaki parametreler göz önüne alınarak gerçekleştirilen kinetik inceleme amaçlı deneyler esnasında, belli zaman aralıklarında reaksiyon karışımından alınan örneklerde yapılan  $B_2O_3$  analiz sonuçları Eşitlik 6'ya göre çözünme kesrine dönüştürülerek, kinetik değerlendirmelerde kullanılmıştır.

$$\text{Çözünme kesri } (x) = \frac{\text{Çözültideki } B_2O_3 \text{ miktarı (g)}}{\text{Örnekteki } B_2O_3 \text{ miktarı (g)}} \quad (6)$$

Heterojen reaksiyon modellerine göre, türetilen  $f(x)=kt$  şeklindeki integrale hız eşitlikleri göz önüne alınarak,  $t$  ye karşı  $f(x)$  grafikleri çizilmiş ve elde edilen doğruların korelasyon katsayıları ile heterojen reaksiyonların hızlarını etkileyen parametrelerle birlikte kinetik değerlendirme yapılmıştır.

Kolemanitin sodyum bisülfat çözeltilerinde çözünme mekanizması ile elde edilen değerler, aşağıda verilen katı-sıvı heterojen reaksiyon modellerine uygulanmıştır.

Film difüzyon kontrol modeli;

$$\frac{t}{t^*} = x \quad t^* = \frac{\rho R}{3bkC} \quad (7)$$

Yüzey kimyasal kontrol modeli;

$$t = t^* [1 - (1-x)^{1/3}] \quad t^* = \frac{\rho R}{bkC} \quad (8)$$

Ürün veya kül tabakasından difüzyon kontrol modeli;

$$t = t^* [1 - 3(1-x)^{2/3} + 2(1-x)] \quad t^* = \frac{\rho R^2}{6bk_d C} \quad (9)$$

Deneylerden elde edilen sonuçlar, katalitik olmayan katı-akışkan reaksiyon sistemleri için türetilmiş denklemlere uygulanmıştır.

Yapmış olduğumuz hesaplamalar neticesinde, ürün veya kül tabakasından difüzyon kontrol modeli en yüksek  $R^2$  değeri ile çalışmamıza en uyumlu denklem olarak bulunmuştur.

Çalışmada kullandığımız parametrelerin  $[1-3(1-x)^{2/3}+2(1-x)]$  denklemi  $(t/t^*)$  ile zaman arasındaki ilişkisi Şekil 7'de gösterilmiştir.

Arrhenius denklemi, kimyasal reaksiyonla sıcaklık arasındaki ilişkiyi açıklar:

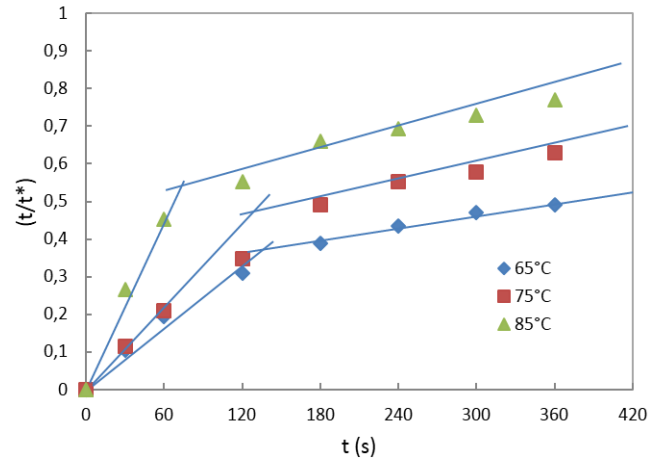
$$k = k_0 \cdot e^{-E/RT} \quad (10)$$

Ya da

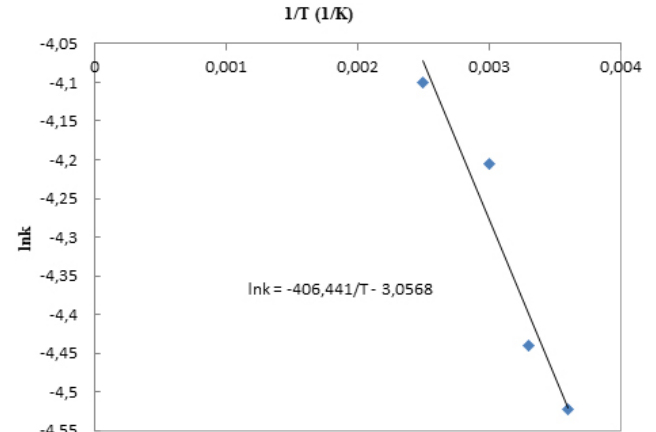
$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E}{RT} \quad (11)$$

$\ln k$ 'nin  $1/T$  ye karşı çizilen grafiğinin eğimi ile aktivasyon enerjisini hesaplamak mümkündür. Elde edilen verilerin eğimleri kullanılarak her sıcaklık için hesaplanan hız sabitlerinin ( $k$ )  $1/T$ 'ye karşı çizilen grafiği Şekil 8'de gösterilmiştir. Eğim farklılıkları dikkate

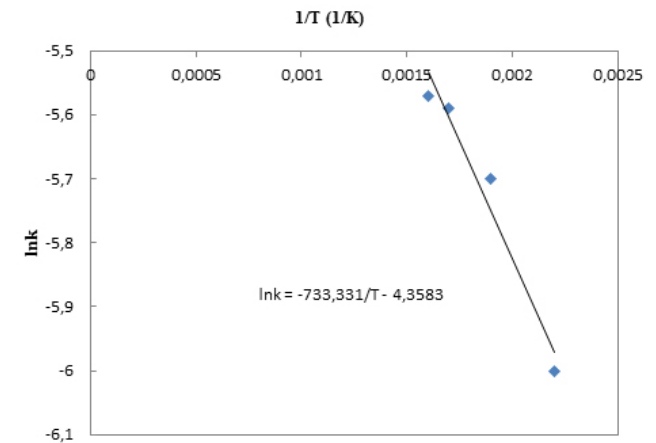
alınarak Şekil 7'de gösterildiği üzere grafik iki bölgeye ayrılarak aktivasyon enerjileri sırasıyla  $3,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$  ve  $6,1 \text{ kJ.mol}^{-1}$  olarak bulunmuştur. İkinci bölgede yani yaklaşık 120 saniyeden sonra aktivasyon enerjisinin daha yüksek olması beklenen bir durumdur. Belirli bir zamandan sonra gerek asit konsantrasyonunun düşmesi gerekse kül filminin kalınlaşmasından dolayı, çözünmenin aktivasyon enerjisi yükselmiştir [31-33]. Ayrıca hesaplamalar neticesinde, ürün veya kül tabakasından difüzyon kontrol modelinin en yüksek  $R^2$  değeri çıkması seçilen modelin doğruluğunun delilidir.



Şekil 7. Reaksiyon sıcaklığı için  $t$  ile  $t/t^*$  arasındaki ilişki (The relationship between  $t$  and  $t/t^*$  for the reaction temperature).



(a)



(b)

Şekil 8.  $\ln k$  ile  $1/T$  arasındaki ilişki (a.1. aşama, b.2. aşama) (Relationship between  $\ln k$  and  $1/T$  a.1. stage, b. 2. stage).

#### 4. Sonuçlar (Conclusions)

Bu çalışmada kolemanitin çözünme hızı üzerine katı/sıvı oranı, NaHSO<sub>4</sub> konsantrasyonu, tane boyutu, karıştırma hızı ve sıcaklık etkileri araştırılmıştır. Sonuç olarak:

- Kolemanitin çözünürlüğünün sıcaklığın ve konsantrasyonun artması ile arttığı, tane boyutunun ve katı/sıvı oranının artması ile azaldığı tespit edilmiştir. Benzer sonuçlar kolemanitin çözünmesi ile ilgili yapılan diğer araştırmalarda da görülmüştür.
- Sıcaklık artışı ile reaksiyon yan ürün olan Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>'ün çözünürlüğü artarken H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>'ün çözünürlüğü düşmektedir. Çözünürlüklerin sıcaklığa bağlı değişimlerinin farklı olması H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>'ün çözeltilerden ayrılmasını kolaylaştırmaktadır. Bu üstünlüklerinden dolayı sodyum bisülfat çözücüsü literatürde çalışılan çözücülere iyi bir alternatif olabileceği düşünülmüştür.
- Karıştırma hızının çözünme kinetiği üzerine etkisi, 350 devir.dakika<sup>-1</sup> değerine kadar olumlu, yaklaşık 350 devir.dakika<sup>-1</sup>'den sonraki değerlerde ise olumsuz olduğu bulunmuştur.
- Deneysel veriler sabit boyutlu parçacıklar için reaksiyona girmemiş çekirdek modeline göre analiz edilmiştir. Çözünmenin kül filminden iki aşamalı difüzyon kontrollü olduğu bulunmuştur. 1. aşama için aktivasyon enerjisi 3,4 kJ.mol<sup>-1</sup> iken 2. aşama için aktivasyon enerjisi 6,1 kJ.mol<sup>-1</sup> olarak belirlenmiştir.

#### 5. Simgeler (Symbols)

- b : Stokiyometrik katsayı  
 C : Sodyum bisülfat konsantrasyonu (M)  
 k<sub>a</sub> : Kütle aktarım katsayısı (m.min<sup>-1</sup>)  
 T : Reaksiyon sıcaklığı (K)  
 t : Reaksiyon süresi (s)  
 t\* : Tam dönüşüm için reaksiyon süresi (s)  
 x : B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'ün dönüşüm oranı  
 R : Katı parçacığın başlangıç yarıçapı (m)  
 k : Reaksiyon hız sabiti (mol.min<sup>-1</sup>)  
 k<sub>0</sub> : Frekans veya üstel faktör (min<sup>-1</sup>)  
 E : Aktivasyon enerjisi (kJ.kmol<sup>-1</sup>)

#### Kaynaklar (References)

- [1] Eti Mine (2016). *Bor sektör raporu* [Boron sector report]. Head of Strategy Development Department, General Directorate of Eti Mine Enterprises. <https://www.etimaden.gov.tr/storage/uploads/2018/05/2016-Bor-Sektö%CC%88r-Raporu.pdf>.
- [2] Garrett, D. E. (1998). *Borates: Handbook of deposits, processing, properties, and use*. Elsevier. ISBN 9780080500218.
- [3] Tombal, T. D., Özkan, S. G., Ünver, I. K., & Osmanlıoğlu A.E. (2016). Properties, production uses of boron compounds and their importance in nuclear reactor technology. *Journal of Boron*, 1(2), 6-95.

- [4] Kılıçaslan, C. (2020). *"Bor"un stratejik ve ekonomik önemi* [Thesis, Kostarika Universidad Empresarial De Costa Rica (Unem)].
- [5] Sert, H., Yıldırım, H., & Toscalı, D. (2012). An investigation on the production of sodium metaborate dihydrate from ulexite by using trona and lime. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(7), 5833-5839.
- [6] Olufemi, A. S., Azeez, M. A., & Olayebi, O. O. (2016). Process intensification of colemanite leaching using sulfuric acid in a batch reactor. *International Journal of Engineering Research and General Science*, 4(4), 1-8.
- [7] Kuskay, B., & Bulutcu, A. N. (2011). Design parameters of boric acid production process from colemanite ore in the presence of propionic acid. *Chemical Engineering and Processing, Process intensification*, 50(4), 377-383.
- [8] Gönen, M., Nyankson, E., & Gupta, R. B. (2016). Boric acid production from colemanite together with ex situ CO<sub>2</sub> sequestration. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 55(17), 5116-5124.
- [9] Yünlü, K. (2016). *Bor: Bileşikler sentez yöntemleri, özellikleri, uygulamaları* [Boron: Its compounds, synthesis methods, properties, applications]. BOREN. ISBN ISBN 978-605-5310-93-6
- [10] Karagöz, Ö., & Kuşlu, S. (2017). Dissolution kinetics of colemanite in potassium dihydrogen phosphate solution (KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>). *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(36), 23250-23259.
- [11] Guliyev, R., Kuşlu, S., Çalban, T., & Çolak, S. (2012). Leaching kinetics of colemanite in ammonium hydrogen sulphate solutions. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 18(4), 1202-1207.
- [12] Çavuş, F., & Kuşlu, S. (2005). Dissolution kinetics of colemanite in citric acid solutions assisted by mechanical agitation and microwaves. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 44(22), 8164-8170.
- [13] Alkan M., & Doğan M. (2004). Dissolution kinetics of colemanite in oxalic acid solutions, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 43(7), 867-872.
- [14] Kizilca, M., & Copur, M. (2015). Kinetic investigation of reaction between colemanite ore and methanol. *Chemical Engineering Communications*, 202(11), 1528-1534.
- [15] Tunç, M., Kocakerim, M. M., Küçük, Ö., & Aluz, M. (2007). Dissolution of colemanite in (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solutions. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 24(1), 55-59.
- [16] Temur, H., Yartaşı, A., Copur, M., & Kocakerim, M. M. (2000). The kinetics of dissolution of colemanite in H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> solutions. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 39(11), 4114-4119.
- [17] Gür, A., & Alkan, M. E. (2008). Leaching kinetics of colemanite in perchloric acid solutions. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 41(5), 354-360.
- [18] Nemodruk A. A., Karalova Z. K., & Kondor R. (1969).

- Analytical chemistry of boron*. Ann Arbor-Humphrey Science Publishers, London, UK. ISBN 9780250399192.
- [19] Skoog, D. A., West, D. M., Holler, F. J., & Crouch, S. R. (Eds.). (2013). *Fundamentals of analytical chemistry*. Cengage Learning ISBN 978-1-285-60719-1.
- [20] Haynes, H. (2005). ASTM C 88 Test on soundness of aggregate using sodium sulfate or magnesium sulfate: a study of the mechanisms of damage, *Journal of ASTM International*, 2(1), 1-17.
- [21] Cetin, E., Eroğlu İ., & Özkar, S. (2001). Kinetics of gypsum formation and growth during the dissolution of colemanite in sulfuric acid, *Journal of Crystal Growth*, 231(4), 559-56.
- [22] Çalimli, M. H., Tunç, M., & Kocakerim, M. M. (2020). Investigation dissolution behaviours and kinetics parameters of ulexite in boric acid solution. *International Journal of Chemistry and Technology*, 4(2), 121-129.
- [23] Gür, A. (2007). Dissolution mechanism of colemanite in sulphuric acid solutions. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 24(4), 588-591.
- [24] Okur, H., Tekin, T., Özer, A. K., & Bayramoglu, M. (2002). Effect of ultrasound on the dissolution of colemanite in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, *Hydrometallurgy*, 67(1-3), 79-86.
- [25] Temur, H., Yartaşı, A., Copur, M., & Kocakerim, M. M. (2000). The kinetics of dissolution of colemanite in H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> solutions. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 39(11), 4114-4119.
- [26] Sis, H., Bentli, I., Demirkiran, N., & Ekmekyapar, A. (2019). Investigating dissolution of colemanite in sulfuric acid solutions by particle size measurements. *Separation Science and Technology*, 54(8), 1353-1362.
- [27] Bayca S. U., Kocan F., & Abali Y. (2014). Investigation of leaching kinetics of ulexite waste in oxalic acid solutions. *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly*, 28(3), 273-280.
- [28] Kuşlu, S., Dişli, F. Ç., & Çolak, S. (2010). Leaching kinetics of ulexite in borax pentahydrate solutions saturated with carbon dioxide. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 16(5), 673-678.
- [29] Sis, H., Bentli, I., Demirkiran, N., & Ekmekyapar, A. (2018). Dissolution kinetics of colemanite in HCl solutions by measuring particle size distributions. *Separation Science and Technology*, 53(1), 198-205.
- [30] Abalı, Y., Bayca, S. U., & Mistincik, E. (2011). Leaching kinetics of ulexite in oxalic acid. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 47, 193-148.
- [31] Levenspiel, O. (1998). *Chemical reaction engineering*. John Wiley & Sons. ISBN 978-0-471-25424-9.
- [32] Elçiçek, H., & Kocakerim, M. M. (2018). Leaching kinetics of ulexite ore in aqueous medium at different CO<sub>2</sub> partial pressures. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 35, 1, 111-122.
- [33] Guliyev, R., Kuşlu, S., Calban, T., & Colak, S. (2012). Leaching kinetics of colemanite in potassium hydrogen sulphate solutions. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 18(1), 38-44.