

KOLEMANİTİN SİTRİK ASİT ÇÖZELTİLERİNDEKİ ÇÖZÜNME KİNETİĞİNİN KLASİK VE MİKRODALGA DENEY SİSTEMLERİYLE İNCELENMESİ

Soner KUŞLU, Feyza ÇAVUŞ, Hüseyin OKUR

Atatürk Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü
25240 – Erzurum

e-posta: skuslu@atauni.edu.tr

ÖZET

Bu çalışmanın amacı, kolemanitin sitrik asit çözeltileri içerisindeki çözünürlüğünün klasik ve mikrodalga deney sistemlerinde incelenmesiyle, borik asit üretimine alternatif bir proses önermek ve mikrodalga enerjisinin aktivasyon enerjisi üzerine olan etkisini incelemektir. Bu amaçla, partikül boyutu, sitrik asit konsantrasyonu, reaksiyon sıcaklığı, karıştırma hızı ve katı/sıvı oranı parametre olarak seçilmiştir. Kolemanitin çözünme hızının sıcaklığın artması ile arttığını ve partikül boyutu ile katı / sıvı oranının artması ile azaldığı tespit edilmiştir. Ayrıca, borik asit ile birlikte yan ürün olarak kalsiyum sitrat elde edilmiştir. Çözünme mekanizmasının ürün (kül) filminden difüzyon kontrollü olduğu bulunmuştur. Aktivasyon enerjisi klasik ve mikrodalga sistemler için sırasıyla 28.65 ve 21.08 kJ/mol olarak bulunmuştur. Bu durum mikrodalga enerjisinin Aktivasyon enerjisini düşürdüğünü ortaya koymuştur. Sonuç olarak, seçilen parametrelere göre kolemanitin sitrik asit çözeltilerindeki çözünürlüğünün klasik ve mikrodalga deney sistemlerine göre matematiksel hız ifadeleri elde edilmiştir.

Anahtar Kelimele : mikrodalga, kolemanit, çözünme kinetiği, sitrik asit

ABSTRACT

The aims of the study are to investigate the dissolution kinetic models of colemanite in citric acid with both classic and microwave (mw) experimental systems, to declare an alternative process to produce boric acid, and to expose the existence of a “mw effect”, if it exists, particularly on activation energy. The parameters studied were: particle size, citric acid concentration, reaction temperature, stirring speed and solid/liquid ratio. It has been found that, the dissolution rate of colemanite increased with increase in temperature, and decrease with particle size and solid/liquid ratio. In addition, the calcium citrate was obtained by the reaction as a by product together with boric acid. The dissolution is controlled by diffusion through the product (or ash) layer. The activation energy was calculated as 28.65 and 21.08 kJ/mol for classic and mw experimental systems, respectively. As a result, the rate expression associated with the dissolution rate of colemanite in classic and mw experimental systems depending on the parameters were obtained

Key Words: microwave, colemanitet, dissolution kinetics, citric acid

1. GİRİŞ

Bor, çok önemli elementlerden biridir ve ülkemizde bol miktarda bulunur. Oksophilik yapıya sahiptir ve tabiatta boratlar halinde (oksitleri halinde) oluşur. Stratejik ve endüstriyel öneme hazi nadir elementlerden biridir. Dış piyasada önemli üstünlükleri olan bor ve türevleri deterjan endüstrisinde, nükleer reaktörlerde, roket makinalarında, zirai amaçlarda, yangın söndürücülerde, seramik ve cam endüstrilerinde, ısı direnç üretiminde, polimer ve tekstil sanayinde ve benzeri sahalarda sıklıkla kullanılmaktadır [1]. Bor mineralinin türevlerinden biri olan kolemanit, $2CaO \cdot 3B_2O_3 \cdot 5H_2O$ formülüne sahiptir. Hidrate haldeki kalsiyum boratın bir şeklidir. Monoklinik kristal yapıya ve bol biktarda kil mineraline sahiptir. Özellikle borik asit üretiminde kullanılır. Borik asit, bor bileşiklerinin üretilmesinde çok sık kullanılır. Bor fosfatlar, bor esterler, bor karbitler, organik bor tuzları ve floroboratlarda başlangıç materyali olarak kullanılmaktadır. Birçok ürünlerde kullanılan B_2O_3 'ünde kaynağı borik asittir [2].

Literatürde kolemanitin değişik çözücüler içerisindeki çözünme kinetiği ile alakalı çok sayıda çalışma vardır [3], fakat klasik ve mikrodalga deney sistemlerinde sitrik asit çözeltisi ile alakalı bir çalışma mevcut değildir.

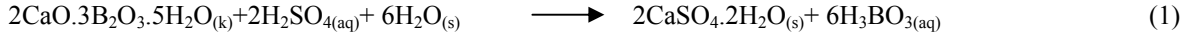
Mikrodalgalar, elektromagnetik spektrumun IR ve radyo dalgaları arasında yer alır. 1 cm ile 1 m dalga boyuna ve bunların sırası ile karşılık geldiği 300 MHz ile 3 000 000 MHz frekansa aralığındaki elektromagnetik dalgalarıdır[17]. Birbirine dik elektrik ve magnetik alanlar ile karakterize edilen ve iyonlaşmayan elektromagnetik enerji türüdür. Mikrodalgalar, molekül ya da iyonların hareketlenmesine yol açar. Yansıtılabilir, iletilbilir, absorblanabilir ve absorblandığı material içerisinde ısı üretimine yol açar [4,5].

Mikrodalgalarla enerji transferi, klasik ısıtmada olduğu gibi, kondüksiyon ya da konveksiyon yolu ile değil, dielektrik ısıtma yolu ile meydana getirilir. Mikrodalgalar molekülleri 2 yolla etkiler. İlk etki dipol rotasyondur. Dipol rotasyon, dipol momente sahip olan molekülleri elektrik alan bileşimi yardımı ile sıraya dizer. Bir numune veya örnek içerisinde mikrodalga geçerse, dipole momente sahip olan moleküller, bu etki ile sıraya girmeye başlarlar. Bileşik ne kadar polar ise, elektrik alandan o kadar fazla etkilenirler. Transfer edilen enerjinin miktarı, kayıp tanjantı olarak bilinir. Kayıp tanjantı dipol moment ile dielektrik sabiti değerlerinin bir fonksiyonudur. Bu ilişki lineer değildir. Bir numunenin dielektrik kayıp faktörü ve dielektrik sabiti mikrodalga ışımaya tabii tutulan numunenin 2 önemli dielektrik özelliğidir. Dielektrik kayıp faktörü ile dielektrik sabitinin birbirine oranı olan dağılım faktörünün büyük olması, numunenin mikrodalga enerjisini almasının ve etkilenmesinin kolay olacağını gösterir. Moleküllerin çok çabuk hareketlenmesi bu enerji transferinin ne kadar etkili olduğunu gösterir. Mikrodalga enerji frekansı ile hareketlenme süresi uygun değerlerde olduğu zaman etkili bir transfer meydana gelir.

İkinci etki ise iyonik kondüksiyondur. İyonik kondüksiyon, değişen elektrik alanının etkisi ile çözünen veya titreşen iyonların göç etmesidir. Isı üretiminde sürtünme kayıplarından oluşur. İyonik kondüksiyonla, çözeltinin ısınmasını hızlandıracak iyonik bazdaki etkileşimlere sebep olan elektriksel alandan gelen enerji transfer edilir. İyonik kondüksiyon sıcaklık ile artırılır. Sıcaklığı arttığı için iyonik çözelti mikrodalgayı daha kuvvetli almaya başlar [4]. Mikrodalga enerjisinin kullanımının bazı üstünlükleri vardır: proses hızı klasik metodlardan daha büyüktür, enerji, numune içerisine iç ısı üretimine yol açacak şekilde nüfuz eder, sıcaklık gradyenti minimumdur, volumetrik ısıtma sağlar, karışımlarda seçici ısıtma sağlar, otomatik sistemlere kolaylıkla adapte edilebilir, güç seviyesi elektronik olarak düzenlenebilir ve kontrol edilebilir, kolayca ve hızlı bir şekilde başlatılıp durdurulabilir [5].

Mikrodalgalar; ultrases, fotokimyasal ve elektrokimyasal teknikler gibi kimyasal proseslerin hızlarını artırmak için kimyanın değişik sahalarda kullanılabilir. Bu sahalarda içerisinde, mikrodalga destekli kurutma, çözücü ekstraksiyonu, numune hazırlama, hidroliz, parçalama, inorganik ve organik reaksiyonların icra edilmesi sayılabilir. Mikrodalgaların kimyasal reaksiyonlar üzerine olan etkisi, genel olarak reaksiyon ürünlerini elde etmek için klasik ısıtma ile geçecek olan sürenin daha da aşağılara çekilmesidir. Mikrodalga enerji kullanınca, ihtiyaç duyulan reaksiyon süresi azaltılır [4-6]. Aktivasyon enerjisinin mikrodalga enerjisi tarafından düşürülmesi, konu ile alakalı çalışmalar yapan bir kısım yazar tarafından, "atermal" veya "termal olmayan spesifik mikrodalga etkisi" şeklinde yorumlanmıştır [7,8] . Bu artış bazı yazarlar tarafından bulk sıcaklığının artışından kaynaklandığını [9,10], bazı yazarlar ise, mikrodalga saha tarafından hareketlenen dipollerin hızlı rotasyonundan dolayı moleküller ve atomlar arasındaki temasın aktivasyon enerjisini düşürebileceğini ileri sürmüşlerdir [11]. Bu arada, bazı yazarlar da, mikrodalgaların sadece sisteme verilen enerjiyi uygun bir şekilde gönderme aracı olduğunu, "sıcak nokta" teorisi çerçevesinde "süperısıtma" olayının bir sonucu olarak kimyasal reaksiyonun hızını artırdığını belirtmişlerdir [12,13].

Ülkemizde ve Avrupa da borik asit üretmek için, kolemanit sülfürik asitte çözündürülür. İlgili reaksiyon aşağıdaki gibidir [2] :



(1) reaksiyonundan görülebileceği gibi, kalsiyum sülfat dihidrat (gibs, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) yan ürün olarak oluşur ve reaktör içerisinde kristallenir. Borik asitten gibs'in filtrasyon yolu ile ayrılması yüksek saflıkta ve yüksek verimle borik asit üretimi için önemli bir prosestir. Bu prosesin bazı dezavantajları vardır. Ana ürün olan borik asitten yan ürün olarak elde edilen gibs'in filtrasyon yolu ile ayrılması gerekir ki bu da pahalı bir işlemdir. Ayrıca, gibs'in elden çıkarılması hava ve su kirliliğine de yol açar [3]. Sitrik asit, doğal organik asitlerdendir. Çoğunlukla, limon, portakal, ananas, üzüm ve greyfurt'ta bulunur. 3 önemli özelliğe sahiptir. İlki asitlik kapasitesi, ikincisi belirgin bir tadının olması ve en önemli son özelliği ise metal iyonları ile şelat yapmasıdır. Bundan dolayı, deterjan, ilaç, kozmetik, kimya sanayiinde pH kontrol reaktifi olarak ayrıca alkolsüz içeceklerde ve yumuşak içkilerde kullanılır. Sitrik asidin metal iyonları ile şelat yapması besinlerin korunması ve fermentasyona uğraması açısından çok önemlidir [14].

Kolemanit ile sitrik asit arasındaki reaksiyon önemlidir, çünkü borik asit oluşumu yanında yan ürün olarak gibs yerine kalsiyum sitrat oluşur. Sitrat, sitrik asitin tuzudur. Özellikle ilaç endüstrisinde kullanılır. Kalsiyum sitrat tuzu, vücut tarafından çok iyi absorbe edilir ve emilir. Oldukça çözünebilir ve yüksek absorblanmanın istendiği yerde kullanılır.

2. MATERYAL VE METOT

Kolemanit Bandırma Boraks tesislerinden elde edilmiştir. Görünür safsızlıklardan kurtarmak için örnekler fiziksel olarak kabaca temizlenmiş, kırılmış, kurutulmuş ve ASTM standartlarına göre farklı tane boyutuna sahip olacak şekilde fraksiyonlarına ayrılmıştır. Fraksiyonlardaki kolemanit miktarı ortalama olarak % 47 dir. Orjinal örneğin kimyasal analizi Tablo 1'den görülebilir. Sitrik asit Merck, mannitol Riedel-de Haen üretimidir.

Tablo 1. Kolemanitin kimyasal analizi

Bileşik	CaO	B ₂ O ₃	H ₂ O	SiO ₂	As ₂ S ₃	Diğer
%	19.14	42.61	18.20	5.54	1.22	13.22

Klasik deney sistemlerindeki liçing deneyleri 500 mL'lik dıştan su soğutma ceketli pyrex camdan yapılmış silindirik bir cam reaktör içinde 610 mm Hg basıncında yapılmıştır. Reaktör içerisindeki sıcaklık su banyosu yardımı ile ve dıştan su soğutma ile sağlanmıştır. Homojen bir karışım elde etmek üzere mekanik karıştırıcı ve buharlaşma yolu ile uzaklaşan çözücü miktarını geri almak üzere riflex kondenser reaktör üzerine yerleştirilmiştir. Klasik deney sistemi oldukça yaygın olduğu için makalede şeklinin gösterilmesine gerek duyulmamıştır. Mikrodalga denemelerinde kullanılan deney sistemi Şekil 1 den görülebilir. Sistemde 2450 MHz frekansa sahip bir jeneratör, 0-1 Kw aralığında ayarlanabilir bir güç kaynağı, R26 standart dikkörtgensel dalga klavuzu ve bir aplikatör mevcuttur. 3 adet ayarlanabilir stup tuner ayar düğmesi dalga klavuzu üzerindedir. Mikrodalgaları maksimum oranda alabilmek için aplikatör üzerinde uygun yere reaktör yuvası yapılmıştır. Klasik deney sisteminde kullandığımız reaktör mikrodalga deney sisteminde de kullanılmıştır ve elektriksel alanın en maksimum olduğu yuva içine yerleştirilmiştir. Pt-100 tipi termokupl yardımı ile ± 1 °C aralıkla reaktör sıcaklığı kesikli ve manuel olarak sabit tutulabilmektedir. Kesikli olarak mikrodalgalar sisteme verilmiştir. İleri ve geri güç ölçümleride sistemde yapılabilmektedir. Bu güçler arasındaki fark, absorbe edilen gücü vermektedir [15]. Denemelerde kullanılan tüm reaktifler, kimyasallar ve destile su analitik saflıktadır. Tipik bir deneme şöyle yapılmıştır: Belirli bir konsantrasyondaki sitrik asit reaktör içerisinde konuldu. Arzu edilen sıcaklığa su banyosu ve ceket içerisinden geçirilen soğuk su yardımı ile istenen sıcaklığa ısıtıldı, bu sıcaklıkta sabit kalması ve kararlı hale gelmesi beklendi. Kararlı hale ulaşıncaya kolemanit çözelti içine konuldu, zaman başlatıldı ve karıştırılmaya başlandı. Deneysel şartlar ile alakalı belirli sürelerde 1 mL'lik örnekler çözelti ortamından alındı ve kısa sürede süzülde. Çözelti içerisinde bor analizi potansiyometrik ve titrimetrik bir metodla yapıldı [16,17].

3. PROSES DEĞİŞKENLERİNİN ETKİSİ

Denemelerde, bir parametrenin etkisi çalışılırken diğer parametreler belirli ortalama değerlerde sabit tutulmuştur. Bu değerler Tablo 2 de yıldız işareti ile verilmiştir. Bu olay, tane boyutunun azalması ile yüzey alanının artması ve çözücü reaktifin daha büyük alanlara temas etmesinin bir sonucu olarak açıklanabilir.

Tablo 2. Kullanılan parametreler ve aralıkları

Parametre	Aralıkları			
Tane boyutu (mesh)	-14+16	-20+30	-40+50*	-50+70
Sitrik asit kon. (M)	0.025	0.05*	0.1	0.3
Reak. sıcaklığı (°C)	25	40*	60	80
Kar. hızı (rpm)	300	500*	700	900
Katı/sıvı (g/mL)	1/400	2/400*	4/400	8/400

Elde edilen değerler Şekil 2-5 de verilmiştir. Çözünürlük üzerine tane boyutunun klasik ve mikrodalga sistemler için etkisi Şekil 2 den görülebilir. Buna göre, her iki sistemde de tane boyutu azaldıkça çözünme hızı artmıştır.

Çözünürlük üzerine sitrik asit konsantrasyonunun klasik ve mikrodalga sistemler için etkisi Şekil 3 ten görülebilir. Buna göre, sitrik asit konsantrasyonunun 0.05 M değerine kadar, artan konsantrasyon ile çözünme hızı artmış, fakat 0.05 M'dan sonra artan konsantrasyonla çözünme hızı azalmıştır. Artan konsantrasyon ile daha fazla borik asit oluşmuş, fakat oluşan bu borik asit yeteri hızla bulk çözeltisine difüze olmamıştır. Bu durum reaksiyona girmemiş partikül yüzeyinde borik asit filmi oluşmasına yol açmıştır. Borik asit konsantrasyonunun artması düşük bir difüzyon hızı oluşturmuştur. Dolayısıyla, ürün tabakası partikül etrafında oluşmuştur. Hızı bir nevi 0.05 M dan sonra yüzeye çöken borik asit filmi ile kontrol edilmektedir. Kinetik analizlerde 0.025 – 0.05 M konsantrasyonlar aralığında yapılmıştır.

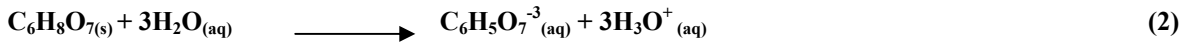
Çözünürlük üzerine reaksiyon sıcaklığının klasik ve mikrodalga sistemler için etkisi Şekil 4 ten görülebilir. Buna göre, sıcaklığın artması her iki sistemde de çözünme hızını artırmıştır. Bilindiği gibi, Arrhenious eşitliğinde $k=k_0 \cdot e^{-E/RT}$ ifadesi gereği reaksiyon hız sabiti ile sıcaklık üstel olarak değişmektedir. Bu durumda sıcaklığın artması ile çözünme hızının artması beklenen bir sonuçtur.

Çözünürlük üzerine katı/sıvı oranının klasik ve mikrodalga sistemler için etkisi Şekil 5 ten görülebilir. Katı/sıvı oranı arttıkça çözünme hızı azalmaktadır. Reaksiyon karışımındaki asitin birim miktarının başına çözebileceği kolemanit miktarı arttığı için bu durumda beklenen bir sonuçtur.

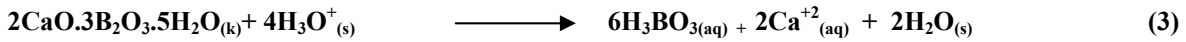
Göz önünde bulundurduğumuz tüm denemelerde, mikrodalga sistemlerde elde edilen çözünme hızının klasik sistemlerden elde edilen çözünme hızlarından daima büyük çıktığı gözlenmiştir. Bu durum spesifik ve termal olmayan mikrodalga etkisi olarak göz önünde bulundurulabilir. Termal olmayan etkiler aktivasyon enerjisinin azalmasına yol açmıştır. Katı partiküller, farklı ısıtma hızlarında bir veya daha fazla faz ihtiva ettiklerinde yüzeyde de çatlaklar oluşur. Bu çatlaklar difüzyonu kolaylaştırır ve çözünme hızını artırır, aktivasyon enerjisini düşürür. Ayrıca, çözünme hızının karıştırma hızından bağımsız olduğu görülebilir. Difüzyon kontrollü sistemlerde bu durum gözlenir.

4. ÇÖZÜNME KİNETİĞİ

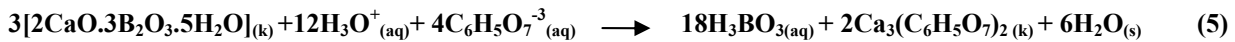
Sitrik asit aşağıdaki reaksiyona göre sulu ortama hidronyum iyonu verir :



Kolemanit, sitrik asit içerisine ilave edildiği takdirde, çözeltide aşağıdaki reaksiyon meydana gelir:



Net reaksiyon :



Katı-sıvı reaksiyonlar heterojen reaksiyon modeli ile incelenebilir. En büyük dirence sahip olan basamak en yavaş basamak olup hızıda kontrol eden basamaktır [18]. Tablo 3'te reaksiyona girmemiş nüve modeli için hız eşitlikleri herbir basamak için verilmiştir.

Tablo 3. Reaksiyona girmemiş nüve modeli için İntegre edilmiş eşitlikler

Hız kontrol basamağı	Hız eşitliği	
Film Difüzyon	$t/t^* = X_B$; $t^* = \frac{\rho_B R}{3bkgC_{Ag}}$	(6)
Kül filminden difüzyon	$t/t^* = [1 - 3(1 - X_B)^{2/3} + 2(1 - X_B)]$; $t^* = \frac{\rho_B R^2}{6bDeC_{Ag}}$	(7)
Kimyasal reaksiyon	$t/t^* = [1 - (1 - X_B)^{1/3}]$; $t^* = \frac{\rho_B R}{bksC_{Ag}}$	(8)

Hız kontrol basamağını tayin etmek için deneysel veriler rekasyona girmemiş nüve modeline göre analiz edilmiştir. 5 Eşitliğine göre, katı ürün olan kalsiyum sitrat oluşur. Böylece, bu ürün reaksiyon ilerledikçe reaksiyona girmemiş katı yüzey üzerini kaplar. Bu nedenle, mevcut sistem için kontrol basamağının difüzyon kontrollü olduğu söylenebilir. Reaksiyona girmeyen nüve modelinde kontrol basamağını belirleyebilmek amacı ile, Tablo 3'te gösterilen eşitlikler üzerinden regresyon analizi yapıldı. Regresyon analizine göre, en büyük r^2 değeri Tablo 3'teki 7 eşitliği için elde edildi. Bunun anlamı, çözünme hızının, ürün tabakasından kül filminden difüzyon kontrollü olmasıdır. Hem klasik ve hemde mikrodalga deney sistemleri için $[1 - 3(1 - X_B)^{2/3} + 2(1 - X_B)]$ ile zaman (t) arasındaki ilişki reaksiyon sıcaklığı için çizilmiş ve Şekil 7'de gösterilmiştir. Klasik ve mikrodalga sistemler için t^* ve R^2 arasındaki lineer ilişki Şekil 8 ve ayrıca t^* and $1/C_{Ag}$ arasındaki lineer ilişki Şekil 9 dan görülebilir.

Çözünmenin karıştırma hızından bağımsız olması akışkan filminden difüzyonun kontrol basamağını etkilemediğini göstermektedir. Liçing reaksiyonu sırasında oluşan ürün tabakasından dolayı, ürün tabakasından difüzyon kontrollü olabileceği gözönünde bulundurulmuştur. Heterogen reaksiyonlar kinetiği, direkt olarak bulk çözeltisinin içindeki reaktifin konsantrasyonu ile alakalıdır.

Deneysel veriler lineer olmayan regresyon analizi ile test edilmiştir. Reaksiyon ile alakalı aktivasyon enerjisi lineer olmayan regresyon analizi ile elde edildi. Klasik ve mikrodalga deney sistemleri için bu değerler sırasıyla 28.65 ve 21.08 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Reaksiyon aktivasyon enerjisinin 40 kJ/mol'den düşük olması bu sistemin difüzyon kontrollü olduğunu teyid etmektedir [18 ve 19]. Her iki sistem içinde kül filminden kontrollü mekanizma için 9 ve 10 eşitlikleri ile elde edilmiştir. Yine her iki sistem için (t^*) ve (D_e) değerleri Tablo 5'ten görülebilir. Bütün bu değerler lineer olmayan regresyon analizi ile elde edilmiştir (Statistica, 6.0, lineer olmayan model, güvenilirlik derecesi %95, yapılan maksimum iterasyon sayısı 500). Analiz sonucunda aşağıdaki değerler elde edilmiştir.

$$1-3(1-X)^{(2/3)}+2(1-X) = 8123(TB)^{-1.156}(K)^{0.219}(KH)^{0.206}(K/S)^{-0.929} \text{Exp}(-6854/RT)t \quad (\text{Klasik}) \quad (9)$$

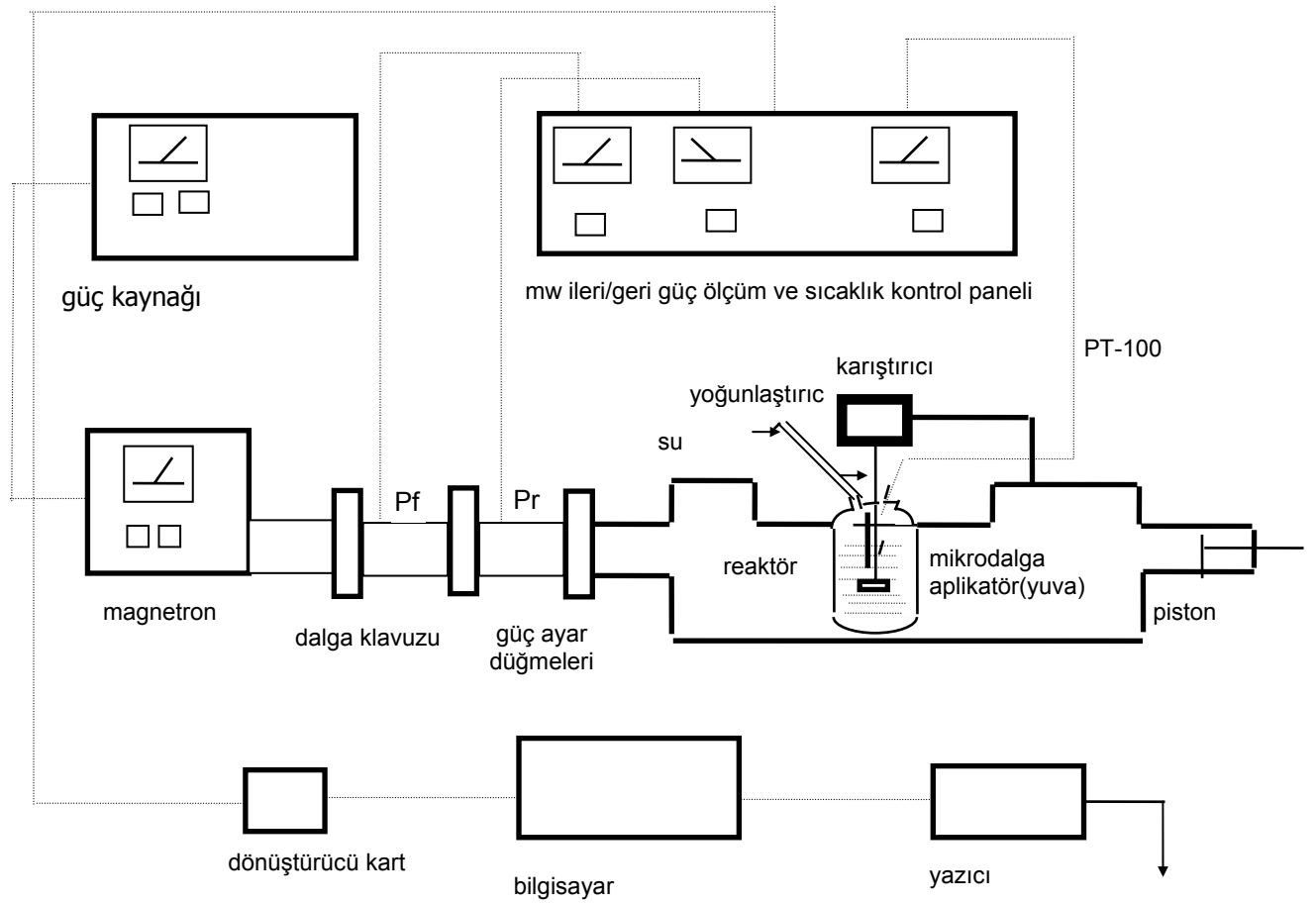
$$1-3(1-X)^{(2/3)}+2(1-X) = 4332(TB)^{-1.264}(K)^{0.886}(KH)^{0.219}(K/S)^{-1.058} \text{Exp}(-5043/RT)t \quad (\text{Mw}) \quad (10)$$

Tablo 4. Klasik ve mikrodalga deney sistemleri için t^* and D_e değerleri

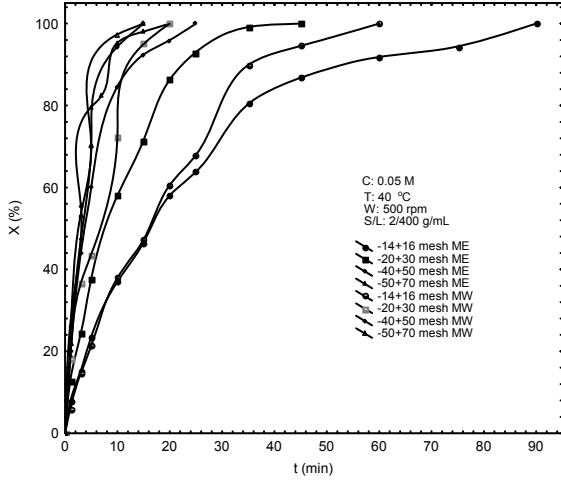
TB (mesh)	T (°C)	K (mol/cm ³)	KH (rpm)	K/S (g/mL)	t^* (klasik) (dakika)	t^* (mw) (dakika)	D_e (klasik) (m ² /dakika)	D_e (mw) (m ² /dakika)
-14+16	40	5×10^{-5}	500	2/400	100.00	59.88	1.25×10^{-8}	2.09×10^{-8}
-20+30	40	5×10^{-5}	500	2/400	40.98	19.80	1.35×10^{-8}	2.81×10^{-8}
-40+50	40	5×10^{-5}	500	2/400	25.12	14.32	5.53×10^{-8}	9.70×10^{-8}
-50+70	40	5×10^{-5}	500	2/400	19.15	14.24	3.62×10^{-7}	4.86×10^{-6}
-40+50	25	5×10^{-5}	500	2/400	54.34	31.25	2.55×10^{-8}	4.44×10^{-8}
-40+50	40	5×10^{-5}	500	2/400	25.12	14.32	5.53×10^{-8}	9.70×10^{-8}
-40+50	60	5×10^{-5}	500	2/400	21.78	10.00	6.37×10^{-8}	1.38×10^{-7}
-40+50	80	5×10^{-5}	500	2/400	9.70	7.19	1.43×10^{-7}	1.93×10^{-7}
-40+50	40	2.5×10^{-5}	500	2/400	41.15	26.66	5.47×10^{-8}	1.04×10^{-7}
-40+50	40	5×10^{-5}	500	2/400	25.12	14.32	5.53×10^{-8}	9.70×10^{-8}
-40+50	40	1×10^{-4}	500	2/400	42.37	25.64	1.64×10^{-8}	1.06×10^{-9}
-40+50	40	3×10^{-4}	500	2/400	42.01	30.12	5.51×10^{-9}	7.68×10^{-9}
-40+50	40	5×10^{-5}	300	2/400	31.44	17.32	4.41×10^{-8}	8.01×10^{-8}
-40+50	40	5×10^{-5}	500	2/400	25.12	14.32	5.53×10^{-8}	9.70×10^{-8}
-40+50	40	5×10^{-5}	700	2/400	24.87	14.16	5.58×10^{-8}	9.80×10^{-8}
-40+50	40	5×10^{-5}	900	2/400	20.00	15.08	6.94×10^{-8}	9.24×10^{-8}
-40+50	40	5×10^{-5}	500	1/400	20.36	14.10	6.81×10^{-8}	9.84×10^{-8}
-40+50	40	5×10^{-5}	500	2/400	25.12	14.32	5.53×10^{-8}	9.70×10^{-8}
-40+50	40	5×10^{-5}	500	4/400	54.94	34.60	2.52×10^{-8}	4.01×10^{-8}
-40+50	40	5×10^{-5}	500	8/400	395.25	257.06	3.51×10^{-9}	5.41×10^{-9}

5. SEMBOLLER

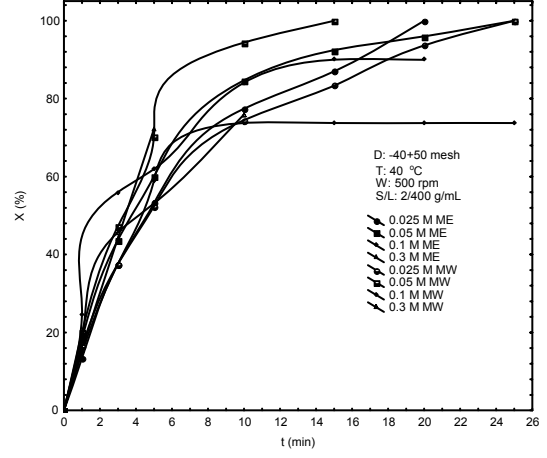
$X(\%)$	(çözeltide bulunan B_2O_3 miktarı)/(Orijinal mineral içindeki B_2O_3 miktarı) * 100	t	Reaksiyon süresi (dakika)
t^*	Tam dönüşüm için geçmesi gereken süre(dakika)	R	Küresel partiküllerin yarıçapı (m)
b	Katının stokiometrik katsayısı (eşitlik 11)	k_s	Yüzey reaksiyonu için hız sabiti (mol/dakika)
C_{Ag}	Bulk çözeltisi içerisindeki A'nın konsantrasyonu (mol/m ³)	k_d	Kütle transfer katsayısı (m/dakika)
K	Sitrik asit konsantrasyonu (mol/ dm ³)	E_A	Aktivasyon enerjisi (kJ/mol)
KH	Karıştırma hızı (rpm)	R	İdeal gaz sabiti (kJ/Kmol)
T	Sıcaklık (K)	K	Katı miktarı (g)
S	Sıvı miktarı (mL)	TB	Ortalama tane çapı (m)
D_e	Difüzyon katsayısı (m ² /dakika)	ρ_B	Katı reaktanın molar yoğunluğu (mol/cm ³)



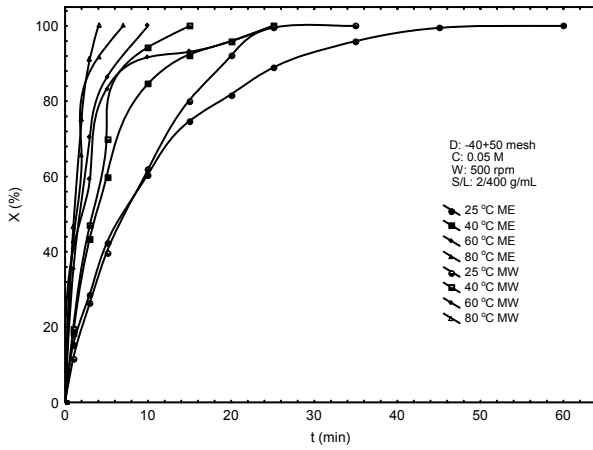
Şekil 1. Mikrodalga deney sistemi



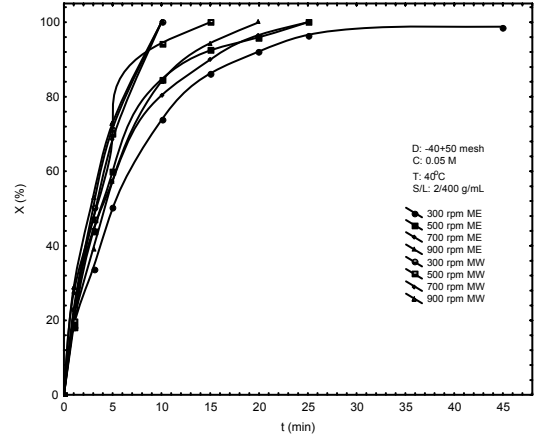
Şekil 2. Çözünme hızı üzerine tane boyutunun etkisi (klasik ve mikrodalga)



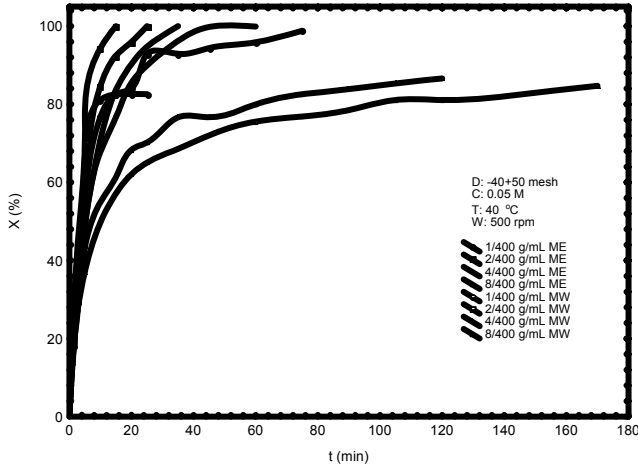
Şekil 3. Çözünme hızı üzerine sitrik asit konsantrasyonunun etkisi (klasik ve mikrodalga)



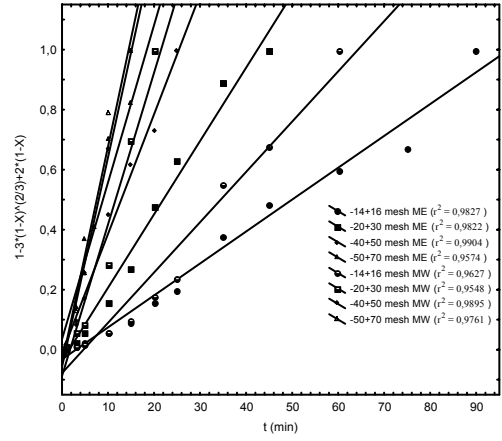
Şekil 4. Çözünme hızı üzerine sıcaklığın etkisi (klasik ve mikrodalga)



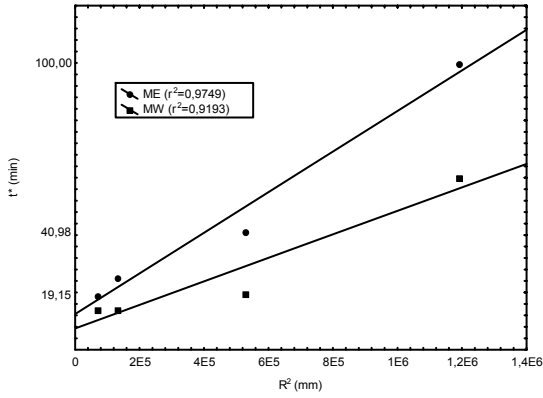
Şekil 5. Çözünme hızı üzerine karıştırmanın etkisi (klasik ve mikrodalga)



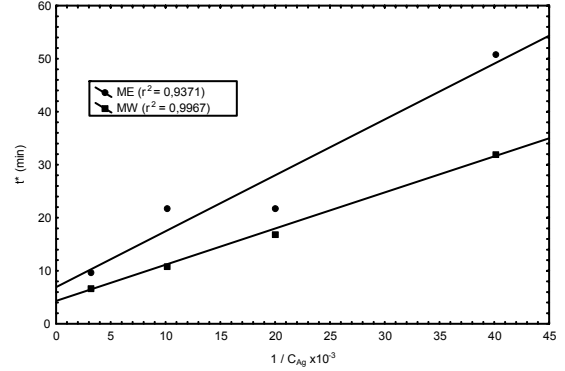
Şekil 6. Çözünme hızı üzerine katı/sıvı oranının etkisi (klasik ve mikrodalga)



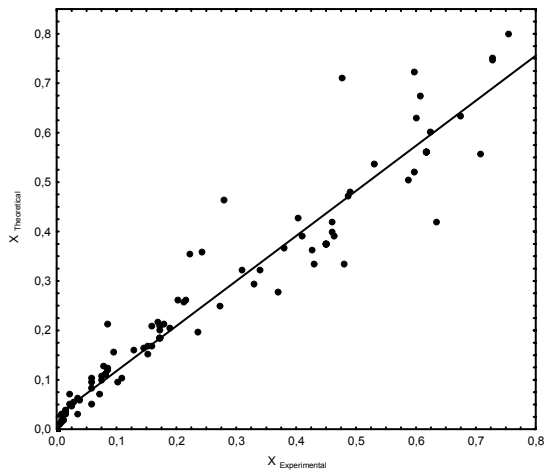
Şekil 7. $1-(3(1-X_B))^{2/3} + 2(1-X_B)$ ile zamanın farklı sıcaklıklarda değişimi



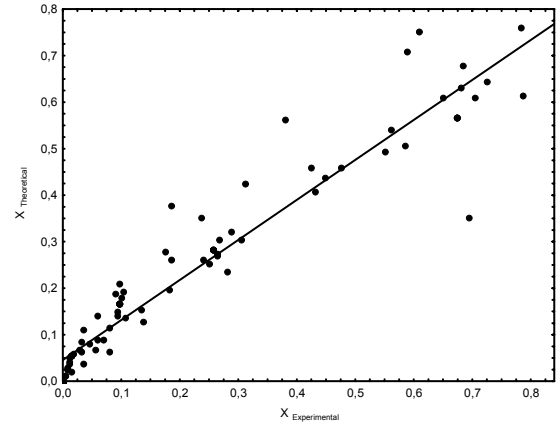
Şekil 8. t* ile R² arasındaki lineerlik (klasik ve mikrodalga)



Şekil 9. t* ile $1/C_{Ag}$ arasındaki lineerlik (klasik ve mikrodalga)



Şekil 10. Kolemanitin teoriksel ve deneysel uyumu (klasik)



Şekil 11. Kolemanitin teoriksel ve deneysel uyumu (mikrodalga)

6. KAYNAKLAR

- [1] T.W. Davies; S. Colak; R.M. Hooper. Boric acid production by the calcinations and leaching of powdered colemanite, Powder Technology 1991, 65, 433.
- [2] H. Temur; A. Yartasi; M. Copur; M.M. Kocakerim. The kinetics of dissolution of in H_3BO_3 solution. Ind. Eng. Chem. Res. 2000, 39 , 4114.
- [3] O. Kucuk; M.M. Kocakerim; A. Yartasi; M. Copur. Dissolution of Kestelek's colemanite containing clay minerals in water saturated with sulphur dioxide. Ind. Eng. Chem. Res. 2002, 41, 2853.
- [4] Haque, K.E. Microwave energy for mineral treatment process-a brief review. Int. J. Miner. Process. 1999, 57, 1.
- [5] Kingston, H.; Haswell, J. Microwave-Enhanced Chemistry, Fundamentals, Sample Preparation and Applications. American Chemical Society: Washington, DC, 1997.
- [6] Kuester, J.L. Design, operation and analysis of microwave heated chemical reactors. Res. Chem. Intermed., 1994, 20, 51.
- [7] Kuslu, S.; Bayramoglu, M. Investigation of thermal and non-thermal interaction of microwaves with materials and microwave chemistry. Pamukkale University Engineering College, Journal of Engineering Science 2002, 8, 395.
- [8] Berlan, J. Microwaves in chemistry : Another way of heating reaction mixtures. Radiat. Phys. Chemistry 1995 45, 581.
- [9] Raner, K.D.; Strauss, C.R.; Vyskoc, F.; Mokbel, L. A comparison of reaction kinetics observed under microwave irradiation and conventional heating. J. Org. Chem. 1993, 58, 951.
- [10] Abramovitch, R.A.; Abramovitch, D.A.; Iyanar, K.; Tamareselvy, K. Application of microwave energy to organic synthesis: improved technology. Tetrahedron Letter 1991, 32, 5251.
- [11] Joret,L.; Cote,G.; Bouer, D. Effect of microwaves on the rate of dissolution of metal oxides (Co_3O_4 and CeO_2) in nitric acid. Hydrometallurgy 1997, 45, 1.
- [12] Harrison P.C. A fundamental study of the heating effect of 2.45 MHz microwave radiation of minerals. Thesis, University of Birmingham, Birmingham, 1997.
- [13] Wang J.Y.; Shi, S.; Xu, Z.; Huang, X. Oxygenated leaching of copper sulphide mineral under microwave-hydrothermal conditions. Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering 2002, 1, 111.
- [14] M. Marinović; A.R. Despić. Hydrogen evaluation from solutions of citric acid, Journal of Electroanalytical Chemistry 1997, 431,127.
- [15] Kuslu, S. A new microwave experimental system for chemical reactions. Book of abstract, 8th. International conference on Microwave and High Frequency Heating. Germany, 2001, 510.
- [16] Nemodruk, A.A.; Karalova, Z.K.R. Kondor (Transl.). Analytical Chemistry of Boron, , Israel Program for Scientific Translations, Jerusalem, 1, 2, 1965.
- [17] Sookg, D.A.; West, D.W.; Holler, F.J. Fundamentals of Analytical Chemistry. Seventh Edition, Saunders College Publishing 1996.
- [18] Levenspiel, O. Chemical Reaction Engineering. Wiley , 2nd edition : NewYork, 1972.
- [19] Jackson, E., Hydrometallurgical extraction and reclamantion. Ellis Harwood Ltd. 400 Chichester, 1986.