



**ÜLEKSİT CEVHERİNİN PİROMETALURJİK
YÖNTEMLE SUSUZLAŞTIRILMASI VE
KARAKTERİZASYONU**

Şahin HAŞIL

Danışman: Doç. Dr. Mustafa Engin KOCADAĞIŞTAN

Yüksek Lisans Tezi

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Ana Bilim Dalı

2025

(Her hakkı saklıdır.)

T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
METALURJİ ve MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI

**ÜLEKSİT CEVHERİNİN PİROMETALURJİK YÖNTEMLE SUSUZLAŞTIRILMASI
VE KARAKTERİZASYONU**

(Dehydration and characterization of ulexite ore by pyrometallurgical method)

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Şahin HAŞIL

Danışman: Doç. Dr. Mustafa Engin KOCADAĞIŞTAN

Erzurum
Temmuz, 2025

KABUL VE ONAY TUTANAĞI

Şahin HAŞIL tarafından hazırlanan “”Üleksit cevherinin pirometalurjik yöntemle susuzlaştırılması ve karakterizasyonu”” başlıklı çalışması .../.../2025 tarihinde yapılan tez savunma sınavı sonucunda başarılı bulunarak jürimiz tarafından Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Üretim Bilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Başkanı: Prof. Dr. Derya TEKİN
Atatürk Üniversitesi

Aslı ıslak imzalıdır

Danışman: Doç. Dr. M. Engin Kocadağıstan
Atatürk Üniversitesi

Aslı ıslak imzalıdır

Jüri Üyesi: Doç. Dr. Hayrettin Eroğlu
Erzurum Teknik Üniversitesi

Aslı ıslak imzalıdır

Enstitü Yönetim Kurulunun
.../.../.... tarih ve sayılı
kararı.

Bu tezin Atatürk Üniversitesi Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği'nin ilgili maddelerinde belirtilen şartları yerine getirdiğini onaylarım.

Prof. Dr. Alper NUHOĞLU

Enstitü Müdürü

Aslı ıslak imzalıdır

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

ETİK BİLDİRİM VE İNTİHAL BEYAN FORMU

Yüksek Lisans Tezi olarak Doç. Dr. Mustafa Engin KOCADAĞIŞTAN danışmanlığında sunulan “Üleksit Cevherinin Pirometalurjik Yöntemle Susuzlaştırılması ve Karakterizasyonu” başlıklı çalışmanın tarafımızdan bilimsel etik ilkelere uyularak yazıldığını, yararlanılan eserlerin kaynakçada gösterildiğini, Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından belirlenmiş olan Turnitin Programı benzerlik oranlarının aşılmadığını ve aşağıdaki oranlarda olduğunu beyan ederiz.

Tez Bölümleri	Tezin Benzerlik Oranı (%)	Maksimum Oran (%)
Giriş	0	30
Kuramsal Temeller	3	30
Materyal ve Yöntem	4	35
Bulgular	4	20
Tartışma	4	20
Tezin Geneli	7	25

Not: Yedi kelimeye kadar benzerlikler ile Başlık, Kaynakça, İçindekiler, Teşekkür, Dizin ve Ekler kısımları tarama dışı bırakılabilir. Yukarıdaki azami benzerlik oranları yanında tek bir kaynaktan olan benzerlik oranlarının %5'den büyük olmaması gerekir.

Beyan edilen bilgilerin doğru olduğunu, aksi halde doğacak hukuki sorumlulukları kabul ve beyan ederiz.

Tez Yazarı (Öğrenci)	Tez Danışmanı
Şahin HAŞIL	Doç. Dr. Mustafa Engin KOCADAĞIŞTAN
30/06/2025	30/06/2025
İmza: Aslı Islak İmzalıdır	İmza: Aslı Islak İmzalıdır

* Tez ile ilgili YÖKTEZ'de yayınlamasına ilişkin bir engelleme var ise aşağıdaki alanı doldurunuz.

☐ Tezle ilgili patent başvurusu yapılması / patent alma sürecinin devam etmesi sebebiyle Enstitü Yönetim Kurulunun/....../.... tarih ve sayılı kararı ile teze erişim 2 (iki) yıl süreyle engellenmiştir.

☐ Enstitü Yönetim Kurulunun/....../.... tarih ve sayılı kararı ile teze erişim 6 (altı) ay süreyle engellenmiştir.

TEŞEKKÜR

Bu tezin hazırlanmasında desteğini hiçbir konuda esirgemeyen danışman hocam Sayın Doç. Dr. Mustafa Engin KOCADAĞIŞTAN hocama teşekkürü borç bilirim.

Deneylerimin yapılmasında yardımcı olan Sayın Doç. Dr. Hatice BAYRAKÇEN'e, Sayın Doç. Dr. Hayrettin EROĞLU'na, Sayın Dr. Öğr. Üyesi İ. Seçkin ÇARDAKLI'ya çok teşekkür ederim.

Şahin HAŞIL



ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ÜLEKSİT CEVHERİNİN PİROMETALURJİK YÖNTEMLE SUSUZLAŞTIRILMASI VE KARAKTERİZASYONU

Şahin HAŞIL

Danışman: Doç. Dr. Mustafa Engin KOCADAĞIŞTAN

Amaç: Tüvenan üleksit cevherine kalsinasyon ve termal analiz (TG, DTG ve DSC) uygulanmak suretiyle üleksitin susuzlaştırılması, ısıtma hızlarının cevherin bozunma sıcaklığına etkilerinin araştırılması, deneyler sonucunda H_2O , B_2O_3 , CaO ve Na_2O konsantrasyonlarındaki değişimlerin incelenmesi amaçlanmıştır. Bunlara ilave olarak kinetik parametrelerin analizi için üç farklı model (KAS, FWO ve STK) ile tüvenan üleksit cevherinin termal ayrışmasının incelenmesi amaçlanmıştır.

Yöntem: Balıkesir Bigadiç yöresinden temin edilen tüvenan üleksit cevherine boyut küçültme ve eleme işlemleri uygulanarak -325 mesh (44 mikron) tane boyutuna indirilen cevhere önce 323 K ila 673 K arası (50 K artışlarla) kalsinasyon işlemi uygulanmıştır. Cevher, kül fırınında bu sıcaklıklarda belirli sürelerde (1, 2, 4 ve 6 h) ve cevher miktarları (1, 3 ve 5 g) ile kalsine edilmiş ve H_2O , Na_2O , CaO ve B_2O_3 konsantrasyonlarındaki değişimler belirlenmiştir. Daha sonra TG, DTG ve DSC olmak üzere termal analizler yapılmış ve kalsinasyon işlemi ile mukayese edilerek KAS, FWO ve STK modelleri ile cevherin termal ayrışması ve karakterizasyonu araştırılmıştır. Ayrıca XRD, FTIR ve SEM-EDS analizleri yapılmıştır.

Bulgular: Üleksit cevherinin kalsinasyonu sonucunda 673 K sıcaklıklarından sonra suyunun tamamen uzaklaştırıldığı, B_2O_3 , CaO ve Na_2O konsantrasyonlarında %55 civarında artışların olduğu belirlenmiştir. Susuzlaştırma işlemlerinde üleksit cevherinin üç aşamalı olarak suyunu verdiği tespit edilmiş bu sonuçlar TG, DSC, DTG analizleri ile de doğrulanmıştır. Termal analizler sonucunda farklı ısıtma hızları incelenmiş ve üleksit cevherinin bozunma sıcaklığına etkileri belirlenmiştir.

Sonuç: Tüvenan üleksit cevheri zenginleştirme işlemleri sonucunda 44 mikron boyutuna düşürülmüş, ısıtma işlemine tabi tutulmuş ve bünyesindeki su miktarı ağırlık farkları hesaplanarak 673K sıcaklık ve 6 saatlik süreler sonunda %99 oranında giderilmiştir. Kalsinasyon sonunda cevherin B_2O_3 tenörü %66,5 seviyelerine çıkarılmıştır. 4 farklı ısıtma hızında yapılan termal analiz işlemleri ile ısıtma hızındaki değişim ile bozunma sıcaklığına etkileri incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Üleksit, pirometalurji, ısıtma hızı, bozunma sıcaklığı, termal analiz

Temmuz 2025, 89 sayfa

ABSTRACT

MASTER THESIS

DEHYDRATION AND CHARACTERIZATION OF ULEXITE ORE BY PYROMETALLURGICAL METHOD

Şahin HAŞIL

Supervisor: Asst. Prof. Dr. Mustafa Engin KOCADAĞIŞTAN

Purpose: It was aimed to dewater ulexite by applying calcination and thermal analysis (TG, DTG and DSC) to the run-of-mine ulexite ore, to investigate the effects of heating rates on the decomposition temperature of the ore, and to investigate the changes in H_2O , B_2O_3 , CaO and Na_2O concentrations as a result of the experiments. In addition to these, it was aimed to investigate the thermal decomposition of run-of-mine ulexite ore with three different models (KAS, FWO and STK) for the analysis of kinetic parameters

Method: The run-of-mine ulexite ore from the Balıkesir Bigadiç region was reduced to a grain size of -325 mesh (44 microns) by crushing and sieving. The ore was first calcined between 323 K and 673 K (in 50 K increments) in the muffle furnace at these temperatures for specific times (1, 2, 4 and 6 h) and ore amounts (1, 3 and 5 g) and the changes in the concentrations of H_2O , B_2O_3 , CaO and Na_2O were determined. Thermal analyzes in the form of TG, DTG and DSC were then carried out. By comparison with the calcination process, the thermal decomposition and characterization of the ore were investigated using the KAS, FWO and STK models. In addition, XRD, FTIR and SEM-EDS analyzes were carried out.

Findings: As a result of calcination of ulexite ore, it was found that the water was completely removed after temperatures of 673 K and that the concentrations of B_2O_3 , CaO and Na_2O increased by about 55. Ulexite ore was found to release its water in three stages during the dewatering process and these results were also confirmed by TG, DSC and DTG analyzes. As a result of the thermal analyzes, different heating rates were investigated and their effects on the decomposition temperature of ulexite ore were determined.

Results: As a result of the enrichment processes, the run-of-mine ulexite ore was crushed to 44 microns, subjected to heat treatment and the amount of water it contained was removed by 99 by calculating the differences in weight at the end of the temperature of 673 K and 6 hours. At the end of calcination, the B_2O_3 content of the ore was increased to 66.5%. Thermal analysis processes were carried out at 4 different heating rates and the effects of changing the heating rate on the decomposition temperature were investigated.

Keywords: Ulexite, pyrometallurgy, heat treatment, heating rate, decomposition temperature, thermal analysis

July 2025, 89 pages

İÇİNDEKİLER

KABUL VE ONAY TUTANAĞI.....	i
ETİK BİLDİRİM VE İNTİHAL BEYAN FORMU	ii
TEŞEKKÜR	iii
ÖZET	iv
ABSTRACT	v
İÇİNDEKİLER.....	vi
TABLolar DİZİNİ.....	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	xi
GİRİŞ.....	1
Çalışmanın Amacı.....	3
KURAMSAL TEMELLER.....	4
Bor.....	4
Bor ve Ürünlerinin Kullanım Alanları	5
Metalurji ve Çelik Sektörü	7
Flakslama işlemlerinde bor kullanımı	8
Bor Minerallerinin Türleri.....	10
Rafine bor bileşikleri.....	11
Bor Üretim Teknolojisi	12
Cevher hazırlama ve zenginleştirme yöntemleri.....	13
Kimyasal ve metalurjik zenginleştirme yöntemleri	13
Üleksit Cevheri.....	15
Üleksit Cevherinin Susuzlaştırılması	16
Ekstraktif Metalurji	18
Pirometalurji.....	18
Metalurji Termodinamiği	19
Reaksiyon Kinetiği.....	22
Kütle Taşınımı.....	23
Enerji Taşınımı (Isı Transferi)	24
Termal Analiz Yöntemleri	25
TG (Termogravimetri- TGA).....	27

Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC)	29
Derivatografik Termogravimetrik Analiz (DTG)	30
Termal Analiz Kinetiği (TAK).....	31
Termal Analiz Yöntemlerinde Kullanılan Modeller	32
Flynn-Wall-Ozawa (FWO) modeli	32
Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) modeli	33
Bor Cevherlerinde Termal Analiz Yöntemleri.....	33
Bor Cevherlerine Uygulanan Kalsinasyon/Dehidrasyon İşlemleri.....	35
MATERYAL ve YÖNTEM	38
Deneylerde Kullanılan Materyaller.....	38
Yöntem.....	39
Cevher hazırlama	39
SEM-EDXS analizleri.....	39
XRD analizleri	40
FTIR analizleri	41
Kinetik parametrelerin hesaplanması	41
TG, DTG ve DSC analizleri.....	42
Kalsinasyon işlemleri.....	43
ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA	45
Üleksit Cevherinin Kalsinasyonu.....	45
H ₂ O Konsantrasyon Değişimi	48
B ₂ O ₃ Konsantrasyon Değişimi.....	49
Na ₂ O Konsantrasyon Değişimi	51
CaO Konsantrasyon Değişimi.....	52
XRD Sonuçları	52
SEM-EDS Sonuçları	53
FTIR Analiz Sonuçları	55
Termal Analiz Sonuçları	57
Üleksit Cevherinin Termal Ayrışması	57
Termal Kinetik Analizler	62
SONUÇLAR ve ÖNERİLER	67
KAYNAKLAR.....	70
ÖZGEÇMİŞ.....	76

TABLÖLAR DİZİNİ

Tablo 1. Ekonomik Değer Taşıyan Bor Çeşitleri.....	10
Tablo 2. Rafine Bor Bileşikleri.....	11
Tablo 3. Üleksit Cevherinin XPS Analiz Sonuçları	38
Tablo 4. Üleksit Cevheri Isıl İşlem Parametreleri	43
Tablo 5. Üleksit Cevherine Ait Kalsinasyon Deney Sonuçları	47
Tablo 6. Tüvenan Üleksit Numunesinin EDS Analiz Sonuçları.....	55
Tablo 7. Üleksit Cevher Numunesinin Termal Bozunmasında KAS, FWO ve STK Modelleriyle Hesaplanan Aktivasyon Enerjileri (Ea), Frekans Faktörü (A) ve Korelasyon Katsayısı (R2)	63
Tablo 8. Tüvenan Üleksit Cevher Yapısının 2, 5, 10 ve 20 K/dakika Isıtma Hızlarında Farklı Katı Hal Mekanizmalarından Elde Edilen Aktivasyon Enerjileri	66

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1. Ticari değeri olan bor ve bileşiklerinin kullanım alanları	9
Şekil 2. Bor mineralleri ve özellikleri	10
Şekil 3. Türkiye bor cevherlerinden rafine bor üretimi	12
Şekil 4. Ticari olarak üretilen bor ürünlerinin konsantre ve bileşik üretim yöntemleri	15
Şekil 5. Üleksit cevheri	16
Şekil 6. Üleksit cevherinin genel özellikleri	16
Şekil 7. ΔG° -T diyagramı	21
Şekil 8. Isı transfer türleri	24
Şekil 9. Termal analiz cihazı şematik gösterimi	26
Şekil 10. Termal analiz cihazı	26
Şekil 11. Termal analiz teknikleri	27
Şekil 12. Örnek bir termogram (TG/TGA) eğrisi	28
Şekil 13. Güç dengeli DSC sistemine ait şematik gösterim	30
Şekil 14. Isı akışlı DSC sistemine ait şematik gösterim	30
Şekil 15. Balıkesir-Bigadiç yöresinden temin edilen tüvenan üleksit cevheri	38
Şekil 16. Isıl işlem deneylerinde kullanılan laboratuvar tip fırın (max. 1100°C)	39
Şekil 17. Proses akım şeması	44
Şekil 18. 1, 3 ve 5 gramlık üleksit cevherinde 1, 2, 4 ve 6 saatlik kalsinasyon süresinde H ₂ O konsantrasyon miktarları (%)	48
Şekil 19. Üleksit cevherinin su giderim verimleri	49
Şekil 20. Üleksit cevherinin 1, 2, 4 ve 6 saatlik ısıl işlem sonrasında B ₂ O ₃ konsantrasyonlarındaki değişim (%)	50
Şekil 21. Üleksit cevherinin B ₂ O ₃ verimleri	51
Şekil 22. Üleksit cevherinin 1, 2, 4 ve 6 saatlik ısıl işlem sonrasında Na ₂ O konsantrasyonlarındaki değişim (%)	51
Şekil 23. Üleksit cevherinin 1, 2, 4 ve 6 saatlik ısıl işlem sonrasında CaO konsantrasyonlarındaki değişim (%)	52
Şekil 24. Tüvenan üleksit numunesine ait XRD spektrumu	53
Şekil 25. Üleksit numunesine ait farklı büyütmelelerdeki SEM görüntüleri	54
Şekil 26. Üleksit numunesinin EDS grafiği	55
Şekil 27. Üleksit numunesine ait FTIR spektrumu	56
Şekil 28. Üleksit cevherinin 2, 5, 10 ve 20 K/dakika ısıtma hızlarındaki TG eğrileri	59
Şekil 29. Üleksit cevherinin 2, 5, 10 ve 20 K/dakika ısıtma hızlarındaki DTG eğrileri	60

Şekil 30. Üleksit cevherinin 2, 5, 10 ve 20 K/dakika ısıtma hızlarındaki DSC eğrileri.....	62
Şekil 31. Üleksit cevherinin bozunmasında (α -Ea) dönüşüm eğrisi	63
Şekil 32. Üleksit cevher yapısının KAS yöntemi ile dönüşüm fraksiyonu (α) değerlerinde bozunma sıcaklığı değişimleri	64
Şekil 33. Üleksit cevher yapısının FWO yöntemi ile dönüşüm fraksiyonu (α) değerlerinde bozunma sıcaklığı değişimleri	64
Şekil 34. Üleksit cevher yapısının STK yöntemi ile dönüşüm fraksiyonu (α) değerlerinde bozunma sıcaklığı değişimleri	65



SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

B₂O₃	: Bor Oksit
Na₂O	: Sodyum Oksit
H₂O	: Su
CO₂	: Karbondioksit
CaO	: Kalsiyum oksit
DAYTAM	: Doğu Anadolu Yüksek Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi
DTA	: Diferansiyel Termal Analiz
DSC	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetri
DTG	: Derivatografik Termogravimetrik Analiz
DPT	: Devlet Planlama Teşkilatı
FWO	: Flynn-Wall-Ozawa Modeli
h	: Saat
KAS	: Kissinger-Akahira-Sunose Modeli
SEM	: Scanning Electron Microscope/Taramalı Elektron Mikroskobu
SEI	: Secondary Electron Image
BEI	: Backscatter Electron Image
EDS	: Energy Dispersive Spectroscopy
STK	: Starink Modeli
TG	: Termogravimetri
TGA	: Termogravimetrik Analiz
XPS	: X-Ray Photoelectron Spectroscopy/X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi
XRD	: X-Ray Diffraction
°C	: Sıcaklık
ABD	: Amerika Birleşik Devletleri
TAK	: Termal Analiz Kinetiği
A.Ü.	: Atatürk Üniversitesi
Y.T.Ü.	: Yıldız Teknik Üniversitesi
FT-IR	: Fourier Transform Infrared Spectroscopy

GİRİŞ

Bor mineralleri yapılarında bulunan elementlere göre sınıflandırılan, farklı oranlarda B_2O_3 içeren doğal bileşiklerdir. Örneğin; içeriğinde sodyum (Na) bulunan bor mineraline boraks (tinkal), sodyum (Na) ve kalsiyum (Ca) bulunan türüne de üleksit adı verilmektedir (Helvacı 2003; Demirtaş 2006). Doğada bilinen yaklaşık 230 farklı bor türü bulunmaktadır fakat bunların bir kısmı ticari öneme sahiptir. Endüstriyel alanlarda kullanılan bor cevherleri içeriklerinde bulunan borik oksit (B_2O_3) yüzdesine göre kullanım alanı bulmaktadır. Ticari açıdan en önemli bor cevherleri kolemanit ($Ca_2B_6O_{11}.5H_2O$), boraks ($Na_2B_4O_7.10H_2O$), kernit ($Na_2B_4O_7.4H_2O$), hidroborasit ($CaMgBO_{11}.6H_2O$), üleksit ($NaCaB_5O_9.8H_2O$), probertit ($NaCaB_5O_9.5H_2O$), pandermenit ($Ca_4B_{10}O_{19}.7H_2O$) ve borasit ($Mg_3B_7O_{13}Cl$) olup tamamı bor olarak nitelendirilmektedir (Woods 1994; Habashi 1997; Kar vd 2006; Erdoğan vd 1998). Dünya genelinde ticari olarak tüketilen bor cevherlerinin yaklaşık %90'ını kolemanit, üleksit, tinkal ve kernit mineralleri oluşturmaktadır. Tüketim alanları açısından bor bileşikleri, bir ana girdi olarak değerlendirilmemektedir fakat, ilave edildiği malzemelere farklı özellikler kazandırmaktadır (Bilici 2024). B_2O_3 içeren borik asit tuzları ya da esterleri olarak nitelendirilen ve borat olarak adlandırılan bor türevleri endüstride borikasit sağlayıcı bileşikler olarak bilinirler.

Bor cevherlerinin üretimi sınırlı olup dünyada birkaç ülkede üretilmektedir. Özellikle Türkiye ve ABD dünya toplam bor rezervlerinin neredeyse %90'ına sahip olup, özellikle ülkemiz bu rezervlerin %70'inden fazlasına sahiptir ve dünya sıralamasında birinci sırada yer almaktadır (Lyday 1991). Türkiye bor rezervlerinin yoğunlaştığı bölgeler Marmara bölgesinde Eskişehir, Balıkesir, Bursa ve Kütahya civarlarıdır. Bu rezervlerin tamamının işletilmesi kamu işletmelerince olmakta ve ETİBANK Genel Müdürlüğü bünyesinde yapılmaktadır (Künkül 1991). Bor mineralleri kullanım amaçlarına göre genelde ya tek olarak ya da bileşikleriyle tüketilmektedir (Demirkıran 2009). Bor cevherleri endüstride kullanılmadan önce birtakım işlemlerden geçirilmektedir. Bor cevherlerinin bileşiklerinde kimyasal bağlı olarak su bulunduğu için yapılarında bulunan bu suyun giderilmesi en önemli işlemlerden biridir. Bu işlemlerin başında ise kurutma, kalsine etme, dehidrasyon gibi ısı işlemleri gelmektedir. Bu işlemlerin yanında cevher hazırlama aşamasında kırma, öğütme ve tane boyutu küçültme işlemlerinin de uygulanması gerekmektedir.

Endüstriyel uygulamalarda birçok mineralin kullanımlarından önce bünye sularının giderilmesi gerekmektedir. Bu su uzaklaştırıldığı zaman, ısıtım işlemi uygulanacak madde miktarında da azalma olacak ve yüksek sıcaklık fırınlarında (özellikle elektrik ark fırınında) ısıtım işlemi tabii tutulacak olan bu hammadde yüksek sıcaklıklarda bünye suyundaki ani buharlaşmalar nedeniyle önemli saçılımlara neden olabilmektedir. Bu gibi durumlarda hammadde olarak kullanılan sulu mineraller daha reaktif bir hale gelerek istenmeyen birçok reaksiyonun oluşumuna neden olabilmektedirler. Bu da ürün kalitesinin ve verimin düşmesine neden olacaktır. Genel olarak mineraller yapılarında serbest, kristal ya da bileşik şeklinde su bulundurmaktadırlar. Kimyasal bağlı suyun giderilmesi amacıyla dehidrasyon, bileşik halindeki suyun giderilmesi amacıyla da dehidroksilasyon işlemleri uygulanmaktadır.

Minerallerin yapısında su serbest ve kristal veya bileşik halde bulunmaktadır. Kristal (kimyasal bağlı) suyunun uzaklaştırılması işlemi dehidrasyon olarak, bileşik suyunun uzaklaştırılması işlemi de dehidroksilasyon (hidroksil şeklinde bağlı olan suyun koparılması) olarak bilinmektedir. Bir diğer ısıtım işlemi olan kurutma işleminde ise hidrat yapıya sahip mineral denge buhar basınçları, hidroksit yapılara sahip minerallerden daha yüksek olması nedeniyle özel önem gerektirmektedir. Çünkü kurutma işlemi ancak mineral bünyesindeki suya ait kısmi buhar basıncının parçalanma esnasındaki reaksiyonların denge buhar basıncından düşük olmasıyla gerçekleştirilebilir. Kurutma cevherdeki fiziksel olarak bağlı bulunan suyun en basit ve kolay olarak uzaklaştırılması işlemidir. Kurutma işlemi yani buharlaştırma olarak da tarif edilebilir ve fiziksel olarak bağlı olan suyun buharlaşması sırasında ulaşacağı sıcaklıkların da üzerinde bir sıcaklığa ısıtılması vasıtasıyla yapılır. Endotermik bir işlem olan su buharlaşması, hammaddenin gerekli olan sıcaklıklara çıkarılması ve buharlaşma süresinde gereken enerji ile gerçekleşir. Özellikle metalürjik süreçlerde kurutma prosesleri cevher içerisinde sıcak olan yanma gazlarının geçirilmesini kapsamaktadır. Çoğunlukla hammaddelerin kristal sularının giderilebilmesi için 400 ila 600°C arası bir sıcaklığa çıkmak yeterlidir (<https://mme.deu.edu.tr>).

Kalsinasyon veya dehidrasyon işlemlerinde ise cevher yapısındaki kristal su giderilirken hidrat, karbonhidrat ve karbonmonoksit gibi gazlar da uzaklaştırılmaktadır. Bu işlem esnasında termal analiz ve testlerin yapılması da gerekir (Allen 1957; Griswold 1970; Davies 1991). Kalsinasyona tabii tutulan bor cevherlerinin bünyelerinde bulunan kristal suyun istendiğinde hepsi ya da bir miktarı giderilebilmekte ama bu giderim esnasında yapılarında meydana gelen iç gerilme nedeniyle parçalanma ya da sert ve gözenekli bir yapı oluşabilmektedir (Şener *et al.* 2000).

Endüstriyel amaçlı kullanımları için minerallere uygulanan ısıtım işlemlerden bir diğeri de termal analiz yöntemleri olup, katı malzemelerin sıcaklık değişimleri nedeniyle oluşan

kimyasal ve fiziksel reaksiyonlar sonucunda bu katı malzemelerin özelliklerinde görülen değişimlerin ölçüm ve yorumlarını kapsamaktadır. Burada ısıtma hızı ve bu hızın minerallerin bozunma sıcaklıklarına etkileri açısından da önemli olmaktadır (Oğuz 2023).

Çalışmanın Amacı

Bu çalışmada Türkiye-Bigadiç bölgesinden tüvenan olarak temin edilen üleksit cevherine kalsinasyon işlemleri uygulanarak sıcaklık, cevher miktarı ve zaman faktörlerine bağlı olarak elde edilen sonuçların kütle kayıplarının yüzde olarak belirlenmesi ve üleksit cevherinin kalsinasyon sürecinin ortaya konulması, dört farklı ısıtma hızında termal (TG, DTG ve DSC) analizleri yapılarak kalsinasyon ile mukayese edilmesi ve karakterizasyonunun araştırılması amaçlanmıştır. Ayrıca üleksit cevherinde bulunan kimyasal bağlı suyun giderimi ve fiziksel ve kimyasal değişimlerinin karakterizasyonu da amaçlanmıştır. Kalsinasyon işlemlerinde fırın sıcaklığı; 323 ila 673 K aralıklarında (50 K'lık artışlarla), kalsinasyon süresi; 1,2,4 ve 6 h, numune ağırlıkları ise 1,3 ve 5 g olarak belirlenecektir. Cevher tane boyutu çeşitli işlemler ile -325 mesh boyutuna indirilerek kullanılacaktır. Kalsinasyon işlemlerinde elde edilen veriler ile tüvenan cevher için termal analizler yapılarak karşılaştırılacaktır. Termal analizler için farklı dört ısıtma hızı (2, 5, 10 ve 20 K/dakika) belirlenmiş ve analizler planlanmıştır. Pirometalurjik ve termal analiz işlemleri ile sıcaklık ve zaman parametreleri kullanılarak elde edilecek sonuçlar vasıtasıyla kütle kayıpları belirlenecek ve termal analiz test sonuçlarıyla karşılaştırılacaktır. Ayrıca üleksit cevherinin termal ayrışmasının incelenmesi için KAS, FWO ve STK modelleriyle termal kinetik analizleri yapılarak ısıtma hızlarının cevherin bozunumuna hızına olan etkilerinin araştırılması hedeflenmiştir. Üleksit cevherinin termodinamiği ile kinetik davranışının belirlenmesi ile üleksitin pirometalurjik işlem sürecindeki davranışı, sertleşme mekanizmasının tanımlanabilmesi sağlanacaktır. Pirometalurjik süreç sonrasında elde edilecek ağırlık kayıpları sayesinde yüksek endüstriyel önemi bulunan üleksit cevherinin nakliye maliyetleri düşürülmüş olacak, tenöründe yükselme sağlanacak ve böylece bor cevherlerinin özellikle metalurjik açıdan kullanım alanlarında ve ülke ekonomisine katkısında artışlar sağlanabilecektir.

KURAMSAL TEMELLER

Bor

Bor elementi periyodik cetvelde 3. grubunun başında bulunmakta ve atom numarası 5'dir. Kararlı iki izotoptan oluşmakta ve bu izotopların kütle numarası 10 ile 11'dir. Aynı grupta yer alan diğer elementlerden ilk 3 iyonlaşma enerjisi ile daha büyüktür (iyonlaşma derecesi olarak). Elementel bor ilk olarak 1808'de İngiliz kimyacı Sir Humphry Davy ve Fransız Kimyacı Baron Louis Thenard ile Gay-Lussac tarafından keşfedilmiştir (Beşiktaş ve Erdoğan 2006). Başta Si olmak üzere reaksiyonlar ve nitelikleri açısından ametallere benzerler. Borun kimyasal özellikleri daha çok morfoloji ve tane boyutu ile alakalıdır. Yani tane boyutları mikron mertebesindeki amorf bir borun reaksiyon vermesi kolay olurken, bazen reaksiyon seviyesi şiddetli olmaktadır. Oysa kristalin tip borun reaksiyon vermesi kolay değildir. Yüksek sıcaklık ortamlarında suyla reaksiyona girmekte ve borik asit ya da başka türler meydana gelebilmektedir. Bunun yanında reaksiyon mineral asitlerle olursa, sıcaklık ve konsantrasyon şartlarına bağlı olmak kaydıyla patlayıcı veya yavaş bir reaksiyon olabilmekte ve bunun sonucunda borik asit oluşabilmektedir. Elementel bor aslında ametallerle metaller arasında bulunmaktadır. Yarı iletkenidir ve kimyasal açıdan yarı-metal şeklinde tanımlanmaktadır (<https://boren.tenmak.gov.tr/tr/bor-elementi.html>; Peng 2022).

Bor mineralinin dünya tüketimi de göz önüne alındığında endüstriyel açıdan ciddi bir artış olduğu görülmekte ve kullanım alanları da artmaktadır. Bor cevherleri birçok işlemde geçirilerek üretilmektedir. Bu işlemler cevherin ocaktan çıkarılması ile başlamakta, farklı cevher hazırlama işlemleri ile devam etmekte ve ısı işlemleri de kapsayan metalürjik süreçlerden geçirilerek nihai ürünler elde edilmektedir. Bor elementi ve bor mineralleri hem endüstride hem de başka birçok alanda çok geniş kullanım alanı bulduğundan dolayı ve aynı zamanda yerküremizi düşündüğümüzde her yerde rezervinin olmadığı fakat yerkürede belli başlı bölgelerde çıkarıldığı için her zaman rağbet görmüştür. Çoğu kıymetli metallerin üretiminde kullanılan bor mineralleri çeşitli işlemlerden geçirilerek özellikle altın gibi madenlerin rafinasyon işlemlerinde ergitici bir özelliğinin olduğu bilinmektedir. Bu nedenledir ki bor elementinin ticari anlamda kıymetli bir maden olduğu ve özel bir konuma da sahip olduğu bilinmektedir. Bor cevherleri içerisinde kıymetli olanlarının her bölgede değil de yerkürenin belli başlı bölgelerinde çıkarıldığı da bilinmektedir. Bu değerli bor cevherlerinden özellikle

kolemanit, üleksit ve tinkal dünyada önem kazanmış ve ekonomik değeri oldukça yüksek olan türleridir.

Türkiye’de 13. Yüzyıldan beri var olduğu bilinen boratların günümüze kadar kullanımı oldukça azdır. Boratların çıkarıldığı ülkelere bakıldığında zaman başta Türkiye olmak üzere ABD, İtalya, Arjantin gibi ülkeler çok eski zamandan beri boratların var olduğu yerler olarak bilinmektedir. Türkiye başta olmak üzere Amerika Birleşik Devletleri bor ve bor minerallerinin neredeyse tamamına yakınına karşılık gelmektedir. ABD’de işlem gören bor ve mineralleri belli başlı özel şirketler tarafından çıkarılıp işlendikten sonra piyasaya sürüldüğü gibi Türkiye’de ise bor ve bor cevherleri devlet eliyle çıkarılıp idare edilmektedir. Türkiye’de üleksit ve kolemanit mineralleri Bigadiç’te Boraks minerali ise Kırka bölgesinde daha yoğun olarak üretilmektedir. Üleksit cevheri dünyada en fazla Türkiye (Kırka, Bigadiç ve Emet Yataklarında), Kazakistan’da İnder gölünde ve Arjantin’de çıkarılmaktadır. Ülkemizin en önemli yeraltı zenginliklerinden arasında ilk sıralarda yer alan bor madeni rezervleri genel olarak Marmara Bölgesinde yoğunlaşmış ve dünya rezervlerinin yaklaşık %75’ine yakın kısmı bu bölgede bulunmaktadır. Bor cevherleri B_2O_3 ve H_2O (kristal su) muhtevası ile değerlendirilir ve tüketim alanı bulurlar. Endüstriyel olarak en çok kullanılanları Boraks, Kolemanit, Üleksit ve Kernit’tir. Üleksit minerali genel itibarıyla, sertliği düşük (mohs sertlik ölçeğine göre 2.5), özgül ağırlığı 1.955 g/cm^3 , nem ihtivası yüksek ve kristalleri lifsi şekilde bulunmaktadır. (DPT 2001) Kimyasal bileşimi $Na_2O \cdot 2CaO \cdot 5B_2O_3 \cdot 16H_2O$ olup saf halde iken 42-43% B_2O_3 içerir. Birçok bileşik haldeki mineral (boraks, halit ($NaCl$), kolemanit ve kalsiyum borat gibi) üleksit mineralinden oluşmuşlardır.

Bor ve Ürünlerinin Kullanım Alanları

Bor cevheri ve çeşitli yollarla elde edilen ürünleri yaklaşık 500 farklı alanda kullanılmaktadır. Bu ürünlerin kullanıldığı alanlar özet olarak şu şekildedir: İzolasyon veya tekstil tip cam elyafları, boro-silikat camları, cam seramikleri, farklı şişe, normal veya özel cam hammaddeleri ile optik liflerde birçok bor ürünü kullanılmaktadır. Emayelerde ve sırlarda, porselen boyalarında katkı maddesi olarak ürün reçetelerinde kullanılmaktadır. Güvenlik amaçlı olarak herhangi bir nükleer kazaya engel olmak için reaktör kontrol çubuklarında, ayrıca nükleer atıkların depolanmasında bor ve ürünlerinden faydalanılmaktadır. Uçaklarda ve uzay araç-gereçlerinde ve diğer hava araçlarında (zeplin, helikopter, uydu ve radar gibi) birçok hava iletişim araçlarında, yüksek hızlara, sürtünmelere, aşınmalara ve yüksek sıcaklıklara dayanabilen kompozitler başta olmak üzere birçok malzemede kullanım alanı bulunmaktadır. Tanklarda yüksek ısılara dayanıklı (bor karbür içerikli) zırh plakalarında, çelik yelek amaçlı zırhlı giysilerde ve yakıt olarak da portatif aletlerde bor ürünleri tercih edilmeye başlanmıştır.

Bilgisayar CD sürücülerinde, mikro-çiplerinde, bataryalarında, özellikle LCD ekranlarında, gecikmeli sigortalarda, elektrik kondansatörlerinde, yarı iletkenlerde, vakum tüplerde, dielektrik malzemeler de (az kayıplı), izolasyon amaçlı olarak birçok farklı malzemelerde kullanılmaktadır. İletişim amaçlı olarak başta modemlerde, uydularda, televizyonlarda, cep telefonlarında olmak üzere birçok araç ve cihazlarda bor takviyeli malzemelerin kullanımı giderek yaygınlaşmaktadır. İnşaat-Çimento sektöründe kullanılan bor ve ürünleri daha çok ses izolasyonlarında ve yalıtımlarda kullanılmaktadır. Bu amaçla kullanılan borlar daha ziyade hafif, sağlam, deprem ve ısıya karşı daha mukavim yapıların inşa edilmesinde tercih edilmektedir. Ayrıca bu yapılarda kullanılan camlarda (özellikle ısıya dayanıklı ve ısı geçirimsizlik özelliği nedeniyle borosilikatlar), mukavemeti artırmak amacıyla çimento harçlarında ve çelik donatılarda katkı maddesi olarak kullanım alanı bulmaktadırlar. Klinker üretiminde enerji sarfiyatını düşürdüğünden tasarruf amaçlı olarak da kullanılmaktadırlar (Alkış 2006; Durğun 2010).

Çelik malzemelerin paslanmasının önlenmesinde, çeliklerin sertleştirilmesinde, paslanmanın önlenmesinde, korozyonun engellenmesinde, sürtünme ve aşınmalarda dayanıklılık özelliğini geliştirmede, flaks olarak metalürjik proseslerde, ısıya dayanıklı refrakterlerin imalinde, lehim işlerinde ve döküm materyallerinde bor ve alaşımları katkı maddesi olarak kullanılmaktadır. Araçlarda kullanılan yakıt hücrelerinde, güneş enerjisi depolanması ve güneş pillerinde koruyuculuk vazifesi görmesi amacıyla kullanım alanı bulmaktadır. Yüksek enerji yakıtlarında özellikle roketlerde kullanımının yanında diğer enerji sektörlerinde kullanım alanları araştırılmaktadır. İnşaat sektörü dışında araçlarda, makinelerde ve daha birçok alanda izolasyon sağlamak için tüketilmektedir. Günümüzde kullanımı hızla artan hidrojen ile çalışan araçların hava yastıklarında, hücre yakıtlarında, motor ve diğer yağlarda, çelik, metal ve plastik kısımlarında hafiflik ve izolasyon sağlamak amacıyla kullanılabilir. Maglev tür trenlerde süper ileticilerde ve yüksek yoğunluklu mıknatıslarda kullanılmaktadır. Derilerin renklendirilmesinde, kumaş boyalarında, suni ipeklerin parlatılmasında kullanılan malzemelerde, ısıya karşı dayanıklı kumaşların izolasyonunda bor türevlerinden yararlanılmaktadır. Dezenfektan olarak, antiseptiklerde ve çeşitli vitaminlerde kullanılmaktadır. Özellikle pandemi döneminde ETİMADEN tarafından anti bakteriyel el dezenfektanı olarak üretilen “BOREL” buna en iyi örnektir. Bor minerali insanların günlük olarak vücutlarının ihtiyacı olan elementlerden biridir ve günlük olarak alınması gerekmektedir. Ayrıca tıp sektöründe kemik erimesi (osteoporoz) tedavisinde, alerjik rahatsızlıklarda, psikiyatride, kemik erimesi (artrit) ve gelişiminde, menopozun tedavisinde tablet şeklinde üretilerek kullanılmaktadır (Alkış 2006; Durğun 2010).

Kimya sanayinin hemen hemen her alanında tüketim imkanı olan bor, donmanın önlenmesi veya geciktirilmesinde, yapıştırıcılarda, kola (nişasta), yangın söndürme granüllerinde ve sıvı kimyasallarında, korozyonu önleyen malzemelerde, antifrizlerde, soğutma özellikli kimyasal maddelerde, fren hidroliklerinde ve motor silk denen performansı yüksek sentetik motor yağlarında, boyalarda ve mürekkeplerde, yanmayı geciktiricilerde, böcek ve bitki öldürücü aerosollerde, boya koruyucu malzemelerde, pasta-cila maddelerinde, kibrit imalatında, kireçlenmeyi önleyen malzemelerde, patlayıcı maddelerde, yüzme havuzlarının temizlenmesinde kullanılan kimyasallarda, temizleme ve ağartma işlerinde kullanılan maddelerde, dezenfektan ve kolonya olarak bor ve rafine borlar ürünleri kullanılmaktadır. Tarımda bitki örtüsünün gelişimine olumlu katkıları olduğu gibi zararlı bitkilerin gelişimini de engellemektedir. Bitki beslenmesinde gerekli olan temel besin maddelerinden biridir. Bu nedenle gübre üretiminde kullanılmaktadır. Borca zayıf olan topraklardaki ürünler maksimum verime, maksimum kalite ve dayanıklılığa ulaşamaz. En çok tüketilen gübrelerde Boraks dekahidrat ve boraks pentahidrat türleridir. Sodyum klorat ve bromosol şeklindeki bileşikler istenmeyen otların temizlenmesinde ya da toprağın sterilizasyonu için de tüketilmektedir. Fakat fazla bor kullanıldığında bitkilere zarar verebilmektedir. Bu özellikleri nedeniyle borların bitki öldürücü amaçlı da kullanım alanı bulunmaktadır. Zararlı böceklerden ahşapların korunmasında da bor türevleri (borikasit, boraks ve boraks pentahidrat) kullanımı yaygınlaşmaya başlamıştır (Alkış 2006; Durğun 2010).

Metalurji ve Çelik Sektörü

Demir dışı metal sektöründe özellikle boratlar çok tercih edilmektedir. Bu sektörde üretilen sıvıların yüksek sıcaklıklarda koruyucu, çapaksız, temiz, düzgün yüzeyli, yapışkan özelliklerde olmasını sağlarlar. Bor türevleri kullanımı sayesinde koruyucu cüruf oluşturma ve ergime ısısını düşürücü yani ergitmeyi hızlandırma özellikleri bulunmaktadır. Elektrolitlerin kaplanması ve elektrolit elde etmek için de bor türevleri kullanılmaktadır. Nikel kaplamasında borik asit, demir dışı metallerde elektrolit için fluoborik asit ve fluoborat tüketilmektedir. Çeliklerin sertleştirilmesinde (50 ppm bor eklenerek) ve birçok alaşımda (%40'ı aşmamak koşulu ile) sertlik artırıcı işlev görmektedirler. Ferrobor (%10 ve %17 B₂O₃ içerikli) bu amaçla kullanılan en önemli bor türevidir. Bu amaçla çeliğe ilave edilen bor diğer katkı maddelerine göre daha da ucuzdur. Sertliği artırmanın yanında, mukavemet ve büzülme dirençlerini de artırmaktadır. C~Mn~B tür çelikler, diğer alaşımlı çeliklere göre daha ucuzdurlar fakat aynı sertliğe sahip bir alternatif olarak tüketim alanı bulabilmektedirler. Paslanmaz çeliklere de bor eklenmektedir. Nükleer absorpsiyon amaçlı kullanılan çeliklere maksimum %4 (ideali; %0,5-1) bor ilave edilmektedir. Üretim esnasında çelikleri

sertleştirmede için bor türevleri diğer karbürlerden farklı olarak, işlemesi kolay olur ve zaman ve maliyetini düşürür. Bir başka avantajı da ek bir ısı iyileştirme işleminin gerek olmamasıdır. Bu sayede enerjiden ve süreden tasarruf edilmektedir. Çelik sektöründe bor türevleri ile yapılan bir diğer uygulama ise “borlama” (boriding veya boronizing) olup henüz uygulamaları yaygınlaşmamıştır. Çelik yüzeyine Fe_2B ve FeB kaplanarak, özellikle karbürlenmiş/nitrülenmiş çeliklerden daha sert çelikler üretilebilmektedir. Bu şekilde borlanan çelik korozyona ve aşınmaya yüksek dirençli hale gelmektedir. Borlanmış ürünlerin (özellikle otomotiv sanayinde) sürtünme katsayıları düşük olup hareketli kısımları korunmaktadır. Borlama işlemlerinde bor-klorit, bor-flourid ya da bor-klorit, ferrobor, bor-karbür, sıvı metaborat ve borikasitler kullanılmaktadır. Alaşımlarda da bor türevlerinin kullanımı yaygınlaşmaya başlamıştır. %0,03 bor ilaveli bir demir döküm alaşımlarının aşınma dirençlerini artırır, aynı zamanda %1 bor ilavesiyle sinterlenmiş bir demir ürününün sinterlenme sıcaklığı ise ciddi oranlarda düşürülebilmektedir. Aynı şekilde %0,02 ila %0,1 arasındaki oranlarda bor ilaveli demir dökümün grafitleşmesi engellenmekte, yüzey sertliği ile soğuma derinlikleri artmakta tavlanma da hızlanmaktadır. Süper alaşımlarda ise (Ni-Fe-Co gibi) oldukça düşük miktarlarda fakat kullanılması gerekli olan bir üründür. %5 oranlarında alüminyum döküm alaşımlarına bor ya da titanyum eklenerek tane yapısında ünlformluk sağlamak ve ince bir tane yapısı oluşturmak için kullanılmaktadır. Malzemenin ince taneli bir yapıya sahip olması ile gözenekler azalmakta, homojenlik artmakta ve malzeme yüzeyi mekanik özellikleriyle iyileşmektedir. Alüminyum alaşımların elektriksel iletkenliğini iyileştirmek amacıyla da düşük miktarlarda bor bileşikleri kullanılabilir. Diş hekimliğinde %1 bor ilaveli paladyum alaşımları yanında özellikle porselen diş yapımında kullanılan bor alaşımlarının genişleme katsayısına olumlu etki yapmaktadır. Bor elementi ve türevleri diğer birçok metal alaşımlarda sertleştirme sağlamak için tüketilmektedir. Bakır alaşımlarda rafinasyon etkisi göstermektedir. Elektronik akşamlarda %3 civarında bor bakır alaşımlarında kullanılırken, lehimleme ajanı olarak (%6’ya kadar) kullanılan NiCu alaşımlarında ergime ısılarını düşürmektedir. Amorf bor-gümüş alaşımlar bütün ana metal sistemlerine uyumludurlar ve Ni, Cu, Co, Fe alaşımlarında, kompozitler (metal-grafit) ve plakotli-yapıştırılmış karbit takımlarında kullanılabilir. Bu amorf metaller en çok elektrik iletimi alanında kullanılmakta olup, bunlara ferrobor şeklinde eklenmektedir (Durğun 2010).

Flakslama işlemlerinde bor kullanımı

Metal çözündürme işlemlerinde borikasitler ve alkali metal boratlar kullanılmaktadır. Bu amaçla flaks olarak bor kullanımı günümüzde çok yaygınlaşmıştır. Başta kolemanit olmak

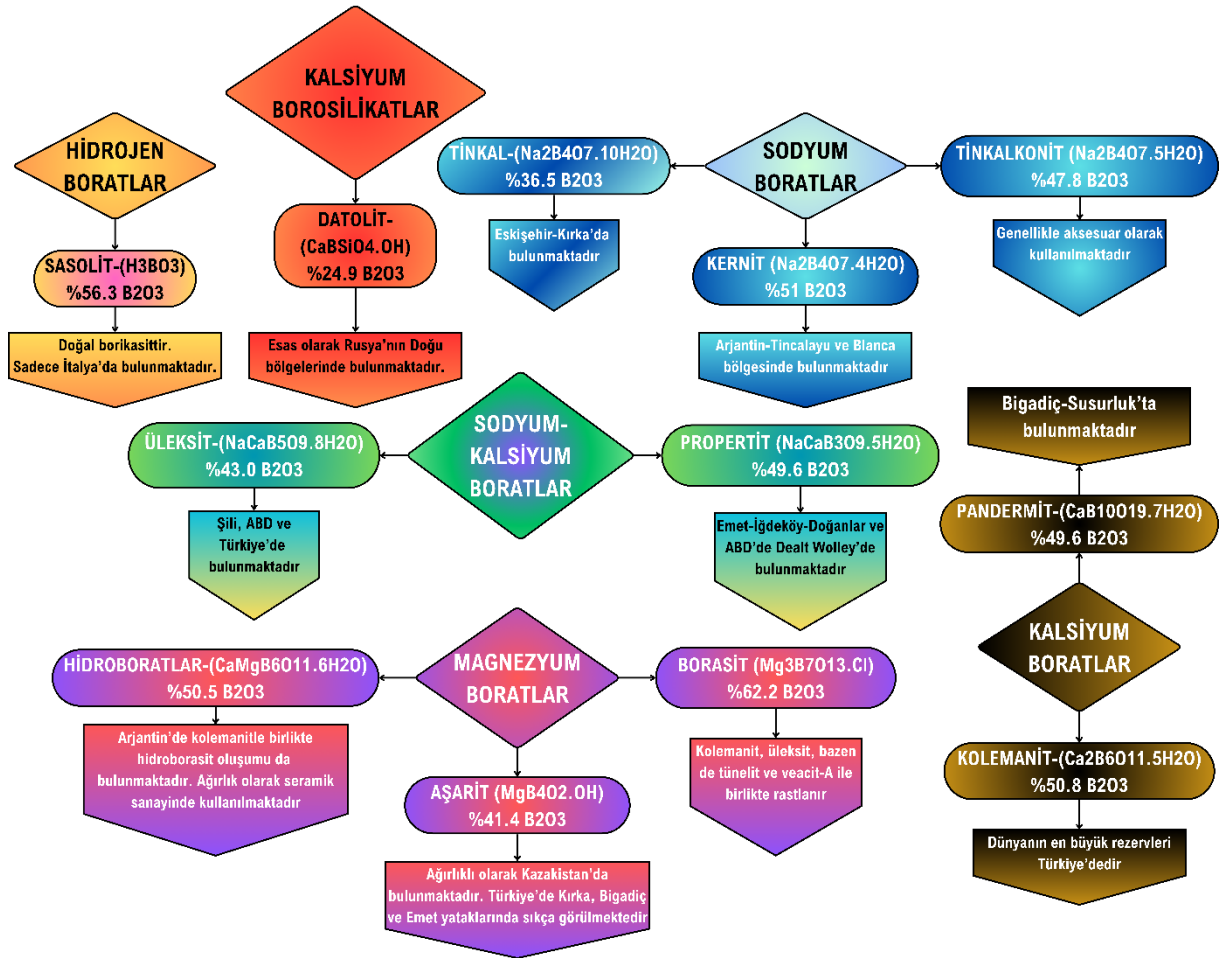
Bor bileşikleri, bor kullanımı olan alanlar ve üretim teknikleri açısından iki gruba ayrılabilir; üretimleri yüksek olan ve yaygın kullanım alanları bulunan “ticari değere sahip bor cevherleri” ve üretimleri sınırlı olan ve özel üretim şeklindeki bor cevherleri. Ticari açıdan önemi bulunan bor ve bor bileşiklerinin kullanıldığı alanlar Şekil 1’de verilmiştir (Kalafatoğlu ve Örs 2003).



9

Bor Minerallerinin Türleri

Bor tabiattaki her canlının yaşamsal faaliyetlerinde ihtiyaç duyduğu bir element olup yaklaşık 230 farklı formu bulunmaktadır. Ayrıca içeriklerinde bor bulunan sayısız mineral mevcut olup çok azı ekonomik bir değere sahiptir. Bu manada ekonomik değer taşıyan en önemli bor çeşitleri ve içerikleri Şekil 2 ve Tablo 1’de verilmiştir. (Bor Sektör Raporu 2022; İpekoğlu ve Polat 1987).



Şekil 2. Bor mineralleri ve özellikleri

Tablo 1. Ekonomik Değer Taşıyan Bor Çeşitleri (Bor Sektör Raporu 2022; Bor Raporu 2003; İpekoğlu ve Polat 1987)

Cevher	Formül	B (%)	B ₂ O ₃ (%)
Tinkal (Boraks)	Na ₂ B ₄ O ₇ .10H ₂ O	11,4	36,5
Kolemanit	2CaO.3B ₂ O ₃ .5H ₂ O	15,7	50,8
Uleksit	NaCa ₅ O ₉ .8 H ₂ O	13,3	42,9
Kernit (Razorit)	Na ₂ B ₄ O ₇ .4 H ₂ O	15,8	50,9
Priseit (Pandermit)	Ca ₄ B ₁₀ O ₁₉ .7 H ₂ O	15,4	49,8
Borasit	Mg ₃ B ₇ O ₁₃ .Cl	19,3	62,2
Sasolit	H ₃ BO ₃	17,5	56,4

Bor mineralleri borat anyonu ile H ya da bir metalik katyonun birleşmesi ile oluşmuştur. Bu şekilde minerallerle bileşik oluşturan metal katyonuna göre (Kalsiyumborat, Sodyumborat vb.) adlandırılmakta ya da bilinmektedirler. Bu türler İnorganik olup içeriğindeki B_2O_3 yüzdesine göre pazar bulmaktadırlar. Bor mineralleri Na, Ca ve Mg içeriklerine göre de sınıflandırılabilir. Na içerikli bor mineraline Boraks (Tinkal) veya Kernit, Ca içerikli olanına kolemanit denilmektedir (Arslan 2021; İpekoğlu ve Polat 1987).

Bor mineralleri; kristal su içeren (üleksit bu grupta yer almaktadır) ve içermeyen (susuz) bor mineralleri, hidroksil ve/veya diğer tuzlarla bileşik yapan boratlar, fluorit içeren bor mineralleri, silikat içerikli bor mineralleri, turmalin grubu borlu mineraller olmak üzere gruplandırılmaktadır (Durğun 2010).

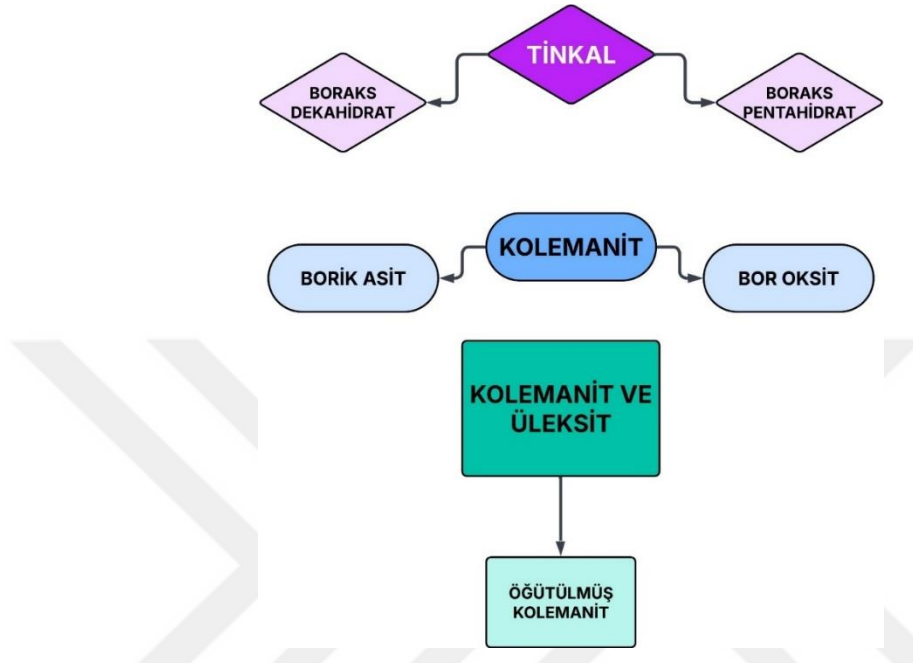
Rafine bor bileşikleri

Birçok ülke farklı prosesler sonucunda elde ettikleri bor ürünlerini farklı tenörlerde olmak üzere endüstrinin hizmetine sunmaktadırlar. ABD %43 B_2O_3 tenörlü kalsine toz kolemanit şeklinde ya da flotasyon sonucunda %35 B_2O_3 tenörlü elde ettiği konsantre ürünleri üreterek pazarlamaktadır. Ülkemizde ise %44 ila 46 B_2O_3 içeren kolemaniti konsantre olarak üretilip satılmaktadır. Bunlar gibi pazarlanan bor ürünlerinin eleme, kırma, yıkama, kalsine etme veya flotasyon gibi birtakım zenginleştirme işlemlerine tabi tutulması şeklinde veya daha farklı ileri konsantrasyon işlemleri uygulayarak satışları da yapılmaktadır. Ülkemiz bunların dışında, kolemanit ile sülfürik asit reaksiyonundan faydalanan borik asit üretimi yapmaktadır. Bor üretimi ya da rezervleri olmayan Fransa, Japonya gibi ülkeler de boru yarı-mamul ya da konsantre şeklinde bor üretimi yapan ülkelere almakta ve ihtiyaçları doğrultusunda bor ürünleri elde etmektedirler. Dünyada tercih edilen ve kullanılan rafine bor bileşikleri Şekil 3 ve Tablo 2'de verilmiştir (İpekoğlu ve Polat 1987).

Tablo 2. Rafine Bor Bileşikleri (İpekoğlu ve Polat 1987)

Rafine Bor Bileşiği	B_2O_3 (%)	Formülü
Borik asit	56,3	H_3BO_3
Susuz borik asit	100,0	B_2O_3
Rafine susuz boraks	69,2	$Na_2B_4O_7$
Rafine boraks dekahidrat	36,5	$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$
Rafine boraks pentahidrat	47,8	$Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$
Ham boraks pentahidrat (Razorit 46)	46,0	$Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$
Ham susuz boraks (Razorit 65)	69,0	$Na_2B_4O_7$
Sodyum perborat	22,0	$NaBO_3 \cdot 4H_2O$

Dünya bor ürünleri tüketimi 2019 yılı verilerine göre yaklaşık 3,71 milyon ton iken 2020’de %17 oranında azalarak 3,07 milyon ton civarlarında gerçekleşmiştir. Bor ürünlerine olan taleplerin karşılanması açısından bakılacak olursa, Türkiye bu talebin neredeyse yarısından fazlasını karşılarken, geriye kalan kısmı da %30 civarı ABD tarafından olmak kaydıyla Rusya, Çin, Şili ve Arjantin tarafınca karşılanmaktadır (Bor Sektör Raporu 2021).



Şekil 3. Türkiye bor cevherlerinden rafine bor üretimi (Bor Sektör Raporu 2020)

Bor Üretim Teknolojisi

Türkiye, ABD, Rusya, Arjantin, Çin, Şili ve Peru bor piyasasındaki en önemli ülkelerdir. Dünya bor üretiminin neredeyse tamamını bu ülkeler gerçekleştirmektedir. Özellikle ABD ve Türkiye'nin üretmiş oldukları bor minerali dünya üretiminin %90'ndan fazlasına tekabül etmektedir. Diğer ülkelerin üretimlerinin büyük çoğunluğu genellikle kendi ihtiyaçlarını karşılamaktadır (İpekoğlu ve Polat 1987). Elementer bor, yüksek sertliğe, ergime sıcaklığına, mukavemete, kimyasal dirence ve bunların yanında yarı iletkenlik ve mükemmel nükleer özelliklere sahip olması nedeniyle birçok yerde kullanılmaktadır. Özellikle metalurji sanayinde, elektronik yapı elemanlarında, nükleer uygulamalarda ve hatta tarım sektöründe dahi kullanım alanı bulmaktadır. Elementer borun, bu sektörlerde kullanılabilmesi için saflığının yüksek olması oldukça önemlidir. Üretimleri sırasında farklı yöntemler kullanılarak, farklı yapı ve saflıklarda elementer bor elde edilebilmektedir. Üretim yöntemleri, kullanılan ekipman ve farklı prosesler bakımında dört ana başlıkta incelenebilir. Bunlar; Metalotermik veya ergimiş tuz elektrolizi ve gaz fazdan redüksiyon, mekano-kimyasal sentezlemedir (Balcı ve Duman 2010). Bor cevherinin ocaktan üretimi sonrasında cevher hazırlama ve

zenginleştirme işlemlerine tabi tutulmakta ve endüstriyel kullanım için farklı proseslerde istenilen ürünler elde edilmektedir.

Cevher hazırlama ve zenginleştirme yöntemleri

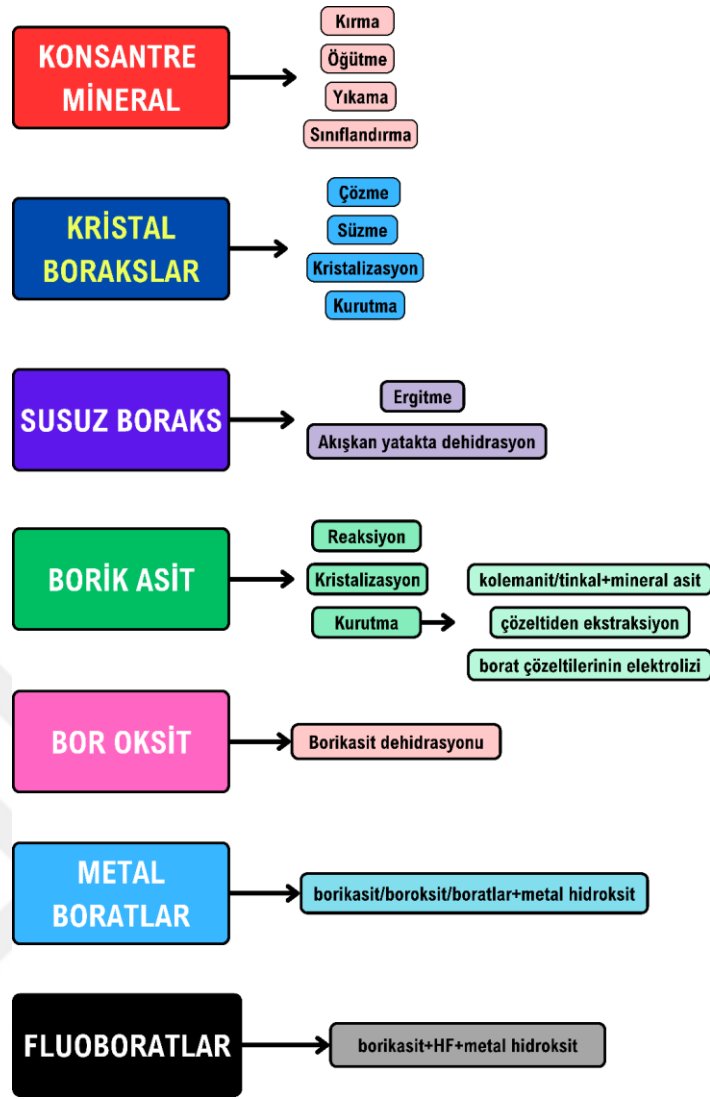
Her bir bor minerali için cevher hazırlama ve zenginleştirme yöntemi uygulamaları, üretilmesi gereken bor için piyasalarda oluşan talep ve eğilimlere göre değişebilmektedir. Bor cevherlerindeki cevher hazırlama yöntemleri genellikle diğer endüstriyel ürünlere uygulanan yöntemlere benzer olup iri/ince kırma, öğütme, eleme ve sınıflandırma işlemlerinden ibarettir. Tüvenan bor cevherlerinin tenörleri genel olarak yüksek olduğundan yalnızca kırma, eleme ve sınıflandırma işlemleriyle de kolaylıkla zenginleştirilebilirler (Kriker 2021). Bu yöntemlerin dışında sıklıkla kullanılan optik ayırma (triyaj/tavuklama) ise en eski yöntemlerden biri olarak bilinmektedir ve 25-100 mm aralığındaki tane boyutuna sahip bor cevherlerine uygulanmaktadır. Tüvenan bor cevheri ilk olarak 100 mm sonra da 25 mm altına kırılmakta, eleme yapılarak -100+25 mm boyutlarında sınıflandırılmaktadır. Daha sonra da işçiler vasıtasıyla bantlardan geçen cevher istenmeyen maddelerden (yan kayaç vb.) ayrılmaktadır. Bu işlemin ardından ise yıkama ve tane boyutu sınıflaması yapılmaktadır. Bu yöntem günümüzde de birçok işletmede kullanılan bir yöntemdir. Yataklanma ortamlarında kil özellikli yapıların yoğun ve tabakalaşmanın oldukça karmaşık yapılarda olması nedeniyle bu çeşit selektif teknikler daha ince boyutlu cevherler için çok fazla verimli değildir. Killi malzemelerin ayrılması işlemlerinde ise aşındırma, yıkama veya mekanik parçalama prosesleri uygulanabilmektedir. Bu ayırma işlemlerinde tambur, spiral (sulu) ya da aşındırma hücreleri (pervaneli) kullanılmaktadır. Ayrıca jigler, ağır ortam tamburları, elektrosatetik, manyetik ayırmalar veya flotasyon proseslerinin de kullanımları söz konusu olmaktadır (Özkan vd. 1997; Özkan and Lyday 1995; Poslu ve Arslan 1995).

Kimyasal ve metalurjik zenginleştirme yöntemleri

Bor cevherleri rafine bileşikler olarak elde edilmekte ve bu şekliyle endüstriyel kullanım alanları bulmaktadır. Bundan dolayı da birçok kimyasal ve metalurjik işlemlere tabi tutulmaktadır (Özkan vd. 1997). Rafine bileşik olarak elde edilen bor cevherlerinin üretimlerinde en önemli ülke ABD'dir ve çok modern sistemlerle bor bileşikleri elde edilmektedir. ABD bor üretimi ülkemizdeki bor üretiminden farklı olarak sadece cevherden değil, tuzlu göl sularından da gerçekleştirilmektedir. ABD'deki San Bernardino-Searles gölünden üretim gerçekleştiren Kerr-Mc Gee Chem. Corp.'a ait tröna tesisi buna bir örnektir. Tesiste 3 farklı proses uygulanarak bor bileşikleri üretilmektedir. Tesisin temel prosesi kristalizasyondur ve kesiksiz olarak yapılmaktadır. Kristalizasyon vasıtasıyla bor ürünleri peş

peşe ve zincirleme olarak alınmaktadır. Uygulanan bu üç proses; üst seviyelerdeki tuzlu sudan “potas”, “soda külü” ve “sodyum sülfat” elde edilir. Tröna tesisinde uygulanmakta olan üç prosesten ilki buharlaşma/tröna olup, üst bölümlerdeki tuzlu sulardan soda külü, potas ve sodyum sülfat elde edilmektedir. Ayrıca kireçtaşları kalsinasyon işlemi uygulanarak kalsine edilmekte ve karbondioksit elde edilmektedir. Elde edilen bu CO₂ gazı tuzlu göl sularından sodanın çökeltilmesinde kullanılmaktadır. İkinci proses karbonasyondur. Bu proseste alt kademelerdeki tuzlu sulardan “soda külü” ile “boraks” elde edilmektedir. Üçüncü proseste ise solvent ekstraksiyonu uygulanarak düşük içerikli tuzlu sulardan “borik asit”, “potasyum ve sodyum sülfat” kazanılmakta, sodyum kloritle artık tuzlar göl sularına tekrar deşarj edilmektedir. Reaksiyona maruz kalan sular tikiner ve ısı değiştiricilerden geçirilmekte, soğutulan bu tuzlu su girişiyle boraksın nötralize olması kristalleşmesi sağlanır. Biraz daha soğutulduğunda ise sodyum sülfat da kristallenmekte ve elde edilen borakstan borik asit üretimi gerçekleştirilmektedir. Bir başka tesiste ise çıkarılan bor cevheri rafinasyon için boraks likörüyle suyun kaynama noktasına kadar tesiste dolaştırılarak ısıtılmaktadır. Sonrasında tinkerleme ile yıkama işlemleri uygulanarak artıklar uzaklaştırılmaktadır. Bu şekilde elde edilen temiz solüsyon vakum işlemi ile kristalize edilmektedir. Bu işlemler sonucunda kesiksiz olarak rafine ve ham şekilde susuz boraks, pentahidrat ve boraks dekahidrat üretilmektedir (İpekoğlu ve Polat 1987).

Bor bileşikleri üretiminde kullanılan proseslerin en önemlileri dehidrasyon, kalsinasyon/dekrepitasyon, hidrometalurji (katı/sıvı ayırımı, çözündürme, evaporasyon, sovent ekstraksiyonu, kristalizasyon, ergitme) prosesleri veya kavurmadır. Bilhassa kolemanitli bor minerallerinden borik asit elde edilmesinde kullanılan teknik dekrepitasyondur ve cevherin H₂SO₄'te çözündürülmesinin yerine ısıtılarak (450-500°C) kristal suyu giderilmekte (bir tür patlatma işlemiyle) toz haline getirilerek yüksek tenörlü bor ürünü elde edilmektedir. Tinkal cevherlerinden rafine boraks pentahidrat ya da boraks dekahidratın elde edilebilmesinde ise, ısıtılmış suda (90-100°C) kolayca çözünebilme özelliğinden faydalanılmak suretiyle çözündürülmekte ve sonra bir kristalizatör yardımıyla kontrollü bir şekilde soğutulmaktadır. (Özkan vd. 1997). Şekil 4’de bor ürünlerinin üretim yöntemleri verilmiştir.

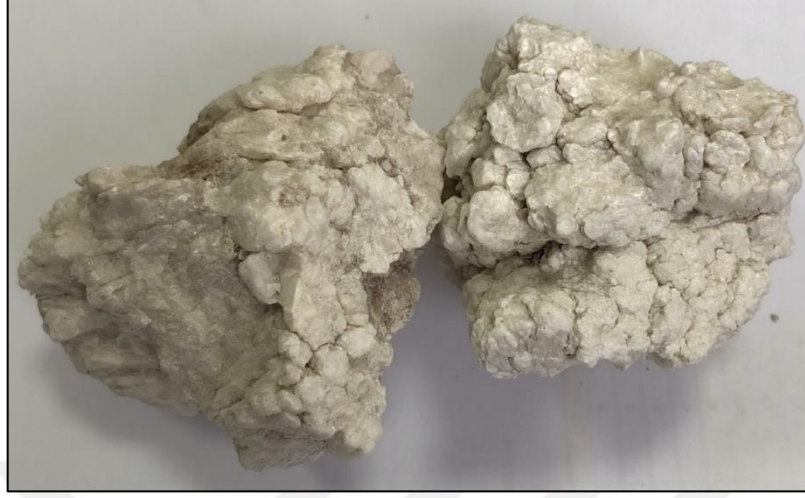


Şekil 4. Ticari olarak üretilen bor ürünlerinin konsantre ve bileşik üretim yöntemleri (Kalafatoğlu ve Örs 2003)

Üleksit Cevheri

Üleksit cevheri doğada bulunuş şekliyle masiftir, karnabahar görünümünde, lifsi veya sütun şekillerindedir (Şekil 5). Nadir olarak kristal halde de bulunabilir. Kimyasal formülü $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ 'dur. Genellikle diğer borat türleri ile birlikte bulunmaktadır. Renkleri beyaz ve tonlarında olup parlaklığı ipek olan türleri de vardır. Bor mineralleri içerisinde ticari önemi oldukça fazladır. Triklitik sistemde kristallenmektedir. Mohs sertlik skalasına göre 2,5 sertliğe sahip olup 1,95 ila 2,0 aralığında bir yoğunluğa sahiptir. Ortalama tenörü %43 B_2O_3 'tür (Şekil 6). Sıcak suyla işlem yapıldığında ayrırmakta ve soda eriyiği bırakmaktadır. Üleksit daha çok kurak bölgelerde kurumuş tuzlu göllerde bulunur. Bir diğer özelliği de halit, boraks, kolemanit gibi kalsiyum boratlı birleşik minerallerin üleksitten oluşmuş olmalarıdır. Tersiyer sedimanlarda diğer boratlar ve kolemanit ile beraber Balıkesir-Bigadiç havzasında yoğun olmak üzere, Kazakistan'da da İnder gölü civarında büyük rezervleri

vardır. Üleksit ilk olarak 1870 yılında Nevada çölünde keşfedilmiş, görünümü itibariyle “pamuk topu” olarak adlandırılmıştır. Üleksit alterasyon sonucunda kolemanit ve jipse dönüşmektedir (Çelik 2007; Demirkıran vd 2018).



Şekil 5. Üleksit cevheri

Kimyasal formülü	$\text{Na}_2\text{O} \cdot 0.2\text{CaO} \cdot 0.5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$
Kristal sistemi	Triklinik
Kristal biçimi	Genellikle iğnemsî kristalli; merceksi ya da nodüler, iğnalsal, pamuk yumağı şekilli
Sertlik (Mohs)	2,5
Özgül ağırlık (gr/cm^3)	1,955
Dilininim	{010} mükemmel, {1-10} iyi
Renk ve şeffaflık	Beyaz, renksiz, ipeksi; şeffaf
Parlaklık	Camsı
B_2O_3 içeriği (%)	42-43
Kimyasal formülü	Pamuk yumağı şekli, düşük yoğunluğu, soğuk suda çözünmeyip sıcak suda çözünmesi
Bulunuşu	Boraks yataklarının bulunduğu alanlardaki sedimanter kayalarda genellikle kolemanit ile birlikte bulunan bir evaporit mineralidir

Şekil 6. Üleksit cevherinin genel özellikleri (<https://www.mta.gov.tr>);

Üleksit Cevherinin Susuzlaştırılması

Bor minerallerinin ekonomik değeri ve kullanım alanları $\%\text{B}_2\text{O}_3$ içeriğine göre belirlenmektedir. İsimlendirilmeleri ise içeriklerinde bulunan (bünye/kristal) su miktarlarına, kristal yapı ve içeriklerindeki metal veya metallere göre yapılmaktadır (İpekoğlu ve Polat 1987;

Demirkıran 2002; Akcıl vd 2009). Bor minerallerinin yapılarında farklı oranlarda kristal su bulunmaktadır. Genel olarak Yapısında kristal su bulunan cevherler ısıtıldıklarında, sıcaklık ve zamana bağlı olarak bu kristal sularının bir bölümünü ya da tamamını vermektedirler. Bu işleme de dehidrasyon/kalsinasyon denilmektedir. Bor minerallerine uygulanmakta olan bu dehidrasyon/kalsinasyon işleminin nedeni teknolojik veya ekonomiklidir. Kalsinasyonun cevherlere uygulanması vasıtasıyla içeriğindeki bu kristal su azaltılabilmekte ya da tamamı giderilebilmektedir. Bu sayede konsantrasyon cevher elde edilebilmekte ve cevher tenörleri yükseltilebilmekte, cevher satış fiyatlarının da artması sağlanmaktadır. Kalsinasyon/dehidrasyon işlemleri sonucunda cevherde gözenekli bir yapı elde edilebilmektedir. Bu gözenekli yapıya sahip olan cevher lic işleminde kullanıldığı zaman reaksiyonun hızında artışlar sağlanmaktadır (Tunc vd 1997; Sener vd 2000; Flores ve Valdez 2007). Üleksitin dehidrasyon ve kinetiği üzerine yapılan araştırmalarda dehidrasyon işlemlerine ait veriler termogravimetrik yöntemle elde edilerek kinetik analizleri yapılmıştır. Bu çalışmalardan elde edilen örneklerin miktar ve tane boyutuna bağlı olarak, üleksitin dehidrasyonunun başladığı sıcaklık aralığının 60-100°C arasında olduğu, 190-240°C aralığında çok hızlı bir dehidrasyonun olduğu ve 500-530°C aralığında ise reaksiyonun çok yavaş ilerlediği ve bu sıcaklıkların üzerindeki sıcaklıklarda ise neredeyse hiç ağırlık kaybı olmadığı belirtilmiştir (Sener ve Ozbayoğlu 1995; Ersahan vd 1995; Tunc vd 1997; Erdoğan vd 1999; Sener ve Ozbayoğlu 2000; Sener vd 2000; Okur ve Eymir 2003). Üleksitin dehidrasyonu gaz-katı heterojen bir reaksiyondur. Bu işlemde geniş bir sıcaklık aralığında (uygulanan sıcaklık ve zamana bağlı olarak) cevher yapısında bazı değişiklikler görülmektedir. Üleksitin termal dekompozisyonu sırasında iki farklı reaksiyon gözlenmektedir. Bunlar; dehidrasyon ve dehidroksilasyondur (Stoch 1992). Katı malzemenin yapısında bağlı olan kristalizasyon suyu dehidrasyon işlemi ile uzaklaştırılırken dehidroksilasyon işlemiyle de su molekülleri (OH birleşmesi sonucunda oluşan) uzaklaştırılmaktadır (Stoch 1992; Sener vd 2000). İki dehidrasyon kademesiyle birlikte dekompozisyon olayı başlamaktadır. Birinci dehidrasyonun basamağı 118°C civarlarında başlamakta, dehidrasyonun ikinci basamağı da 118-260°C aralığında gerçekleşmektedir. Bu sıcaklık aralıklarında 114 ve 152°C’de su kaybı görülmektedir. 152°C’den sonra 500°C’ye kadar ise ikişer tane dehidrasyon ve dehidroksilasyon reaksiyonları ihtiva eden çok basamaklı bir dekompozisyon oluşur. Dehidroksilasyon basamaklarının ilki 180-260°C aralığında, ikincisi de 260-500°C aralığında gerçekleşmektedir. Dehidroksilasyon sürecinde 160°C’den sonra amorfleşme başlamakta, 260°C civarlarında ise yapının tamamıyla amorfleştiği görülür (Waclawska 1998; Sener ve Ozbayoğlu 1995; Sener ve Ozbayoğlu 2000; Sener vd 2000). Termal dekompozisyonun reaksiyonları esnasında oluşan su buharı yapıyı terk etmekte ve bu nedenle birçok mikro çatlak

ve gözenekli bir yapı oluşmaktadır. 240°C'den daha düşük sıcaklıklarda ise bu gözenekli yapı daha fazla oluşmakta ama bu sıcaklık sonrasında yapının amorflaşması hızlanmakta ve sıcaklık artışlarıyla tamamen amorf ve sert bir yapı oluşmaktadır (Sener ve Ozbayoğlu 2000; Sener vd 2000). Amorf yapı oluşmasıyla birlikte bazı sorunlar ortaya çıkmakta, kalsinasyon esnasında oluşan gözeneklerin tıkanmasına neden olmaktadır. Bu da cevher bünyesinde kalan suyun dışarıya difuze edilmesini zorlaştırmaktadır. Bu durumda da dehidrasyon için gereken süre uzamaktadır. Katı yapısında meydana gelen bu değişimler üleksit cevherinin mineralojik dönüşüme uğradığını göstermektedir. 120-260°C aralıklarında oluşan bu dönüşümün ardından 160°C den sonra amorflaşma başlamaktadır (Sener ve Ozbayoğlu 2000). Katı bir malzemenin erime sıcaklığının (Kelvin olarak verilen) 0,4 ila 0,5 katı kadar bir sıcaklıkta sinterleşmesi başlamakta, bu sıcaklığa da Tamman sıcaklığı denilmektedir. 923 K (650°C) civarında bir erime sıcaklığına sahip olan üleksitin sinterleşmeye başladığı sıcaklık yani Tamman sıcaklığı 180°C civarlarındadır (Tekin 2004). Gözenekli yapının bozulmasına sinterleşme neden olmaktadır. Dehidrasyonun temel amaçlarından biri cevherde gözenekli bir yapı oluşturulması ve cevherin daha aktif bir hale (kimyasal olarak) gelmesini sağlamaktır. Bu sayede liç reaktifiyle cevher arasında oluşan reaksiyonların daha kolaylaşması ve borik asidin ekstraksiyon hızının artırılması ve daha kısa sürede liç işlemlerinin gerçekleşmesi sağlanmaktadır.

Ekstraktif Metalürji

Ekstraktif metalürji genel anlamda cevherlerden metal kazanımı olarak tanımlanmaktadır. Metaller mineraller içerisinde diğer elementlerle sülfürlü/oksitli bileşikler şeklinde bulunmaktadır. Doğada soy metaller serbest halde nadir olarak bulunabilirler. Metallerin diğer elementlerle kimyasal birleşimlerine mineral denilmektedir. Bu minerallerden metal üretilebilmesi için ayrıştırılması gerekmektedir. Burada ekstraktif metalürjinin konusu da bu cevherden metal elde edilebilmesi için farklı kazanım metotlarıdır. Eksteraktif metalürjinin temel konuları; cevher zenginleştirilmesi, pirometalurji, hidrometalurji, elektrometalurjidir (<https://www.metalurjik.com>).

Pirometalurji

Pirometalurji genel anlamda yüksek sıcaklıklar gerektiren bir ekstraktif metalürji yöntemidir (<https://www.metalurjik.com>), fakat daha çok kimyasal metalürjide kullanılmaktadır. Pirometalurjide asıl amaç cevhere ısı işlemler uygulayarak kıymetli metalleri kazanım ile malzemenin kimyasal ve fiziksel değişime uğratılmasıdır. Uygulanan temel prosesler; kurutma, kalsinasyon, kavurma, izabe ve rafinasyondur (<https://tr.wikipedia.org/wiki/Pirometalurji>). Pirometalurjide kullanılan yüksek sıcaklıklar

(ergiyik veya gaz formlarında metal üretilebilmesi, yüksek reaksiyon hızlarına sahip olunması, reaksiyonların uygun kimyasal denge şartlarında oluşması gibi) birçok avantajlar da sağlamaktadır. Pirometalurjide göz önüne alınması gereken faz/denge diyagramları, kinetik, ısı, kütle transferi ve termodinamik gibi birtakım süreçler vardır. Pirometalurjik proseslerde işlenen malzemeler, bu malzemelerin reaksiyon sıcaklıklarına kadar ısıtılmalıdır. Çünkü ısıtılan malzemede bulunan empüriteler farklı zenginleştirme teknikleriyle giderilmelidir yoksa ısıtılmaları esnasında enerji kayıpları çok olmaktadır. Bu süreçte reaksiyon sıcaklıkları artırıldıkça oluşan kimyasal reaksiyonların hızları vasıtasıyla kullanılan reaktantların kütle taşınım hızları da artmaktadır. Eğer reaksiyon hızları kütle taşınımları vasıtasıyla kısıtlanırsa katı faz-sıvı faz reaktant geçişleri nedeniyle reaksiyonların kinetikleri de artmaktadır. Yüksek sıcaklık ortamlarında reaksiyonların kinetiklerindeki hızlı gelişim sayesinde birçok metalürjik süreç sırasında meydana gelen reaksiyonlar kimyasal denge pozisyonuna gelmektedir. Bu bazı durumlarda istenmeyen bir durumdur. Fazlar içindeki metallere kaynaklı bir kaçak olan sistem buna tipik bir örnektir. Yüksek sıcaklıklarda gerçekleşen reaksiyonların enerjisi yoğun bir pirometalurjik süreç olduğu görünse bile, aslında enerjinin başlaması için az bir enerji kullanıldığı ve birçok reaksiyonun ısı enerjisi üretimi ile enerji tüketimini düşürdüğü bir gerçektir (<https://mme.deu.edu.tr>).

Metalurji Termodinamiği

Son yıllarda metalürji biliminde termodinamik kavramı ve bilim dalı oldukça önemli bir konuma gelmiştir ve bu bilim dalından oldukça fazla yararlanılmaktadır. Cevherden başlanıp metal üretiminin her aşamasında (kavurma, kalsinasyon, cevher zenginleştirme, hidrometalürji, elektrometalürji ve pirometalürji alanlarında) metal saflaştırma işlemlerinde, işlenmesinde, şekillendirilmesinde, yeni alaşım oluşturulmasında faz dönüşümleri, yayılma, yüzeysel enerji değişimi ve farklı maddenin içyapı değişimlerinde ve faz-denge diyagramlarının da incelenmesi durumunda termodinamik biliminden sıklıkla yararlanıldığı bir gerçektir (<https://kutuphane.isparta.edu.tr>). Termodinamik gerçekte sistemlerin denge durumlarını incelemektedir. Burada bahsedilen “denge durumları” birçok büyüklükle belirlenmiştir. Bu büyüklükler; sıcaklık, basınç, özgül hacim gibi etkenlerdir. Bu büyüklüklere bağlı olarak bir sistem için bu büyüklüklerin her noktada aynı veya farklı olmasına göre homojen veya heterojen sistem olarak adlandırılmaktadır (Yakut vd 2022). Genel anlamda termodinamik, herhangi bir reaksiyonda ortaya çıkan enerji süreçleri olarak açıklanabilir. Bir bakıma da reaksiyonların arkasındaki itici güçleri açıkladığı belirtilmektedir. İhtiyaç duyulan enerjiler çalışılarak reaksiyon veya reaksiyonların meydana gelmesi için en ideal şartların ortaya çıkarılmasına olanak sağlanır. Genellikle enerjinin üç hali (entalpi-H yani ısı enerjisi, entropi-

S yani molekül, atom, iyon veya elektronların düzenlenmesine yönelik gerekli enerji ile serbest enerji-G yani, elektrik ya da mekanik enerjiye dönüşebilen yani yararlı iş üretebilen enerji) üzerinde durulmaktadır. Termokimya ise, daha çok reaksiyonların içindeki entalpi konusundaki çalışmaları kapsamakta, metalürjik süreçlerde enerji dengeleri ve yakıt ihtiyaçları vb. bilgilerin elde edilmesinde kullanılır. Isı enerjisinin birimi Joule-J veya Kilojoule-kJ'dür. Kimyasal reaksiyonlar ticari anlamda, kullanışlı ürünler elde edebilmek ya da enerji kaynağı olarak kullanım sırasında ortaya çıkmaktadır. Bildiğimiz tüm kimyasal reaksiyonlar ısı değişimleri ihtiva etmektedir. Burada reaksiyonun ısı üretmesi durumunda o reaksiyona “ekzotermik” reaksiyonun oluşumu için (yüksek) ısıya gereksinim duyulan reaksiyona da “endotermik” reaksiyon denilmektedir. Isı kayıplarının sistem tarafından meydana getirildiği yani çevreye ısı yayılımının söz konusu olduğu durumlarda, kullanılan ısı birimlerinin önüne (-) işareti konulmaktadır. Bunun aksine endotermik reaksiyonlarda yani çevreden bir ısı kazanımının olduğu durumlarda da ısı birimlerinin önüne (+) işareti konularak işlemler gerçekleştirilmektedir (<https://mme.deu.edu.tr>). Malzemelerin ısı kapasitesi, sistemin toplam kütle özgül ısısıdır. En basit haliyle sistemin sıcaklığını bir derece artırmak amacıyla sisteme verilmesi gereken ısı enerjisi olarak tanımlanmaktadır. Sistemin diferansiyel hal değişim miktarının ölçülemeyecek kadar küçük olduğu durumda, bu süreçte sisteme bir ısı enerjisi transferi gerçekleşir. Bu süreç sistem tarafından belirli miktarda bir iş yapılmakta ve iç enerjilerinde değişimler meydana gelmektedir (Denklem 1, 2) (Yakut vd 2022). Isı kapasitesi sabit basınç ve sabit hacim olarak iki türde ifade edilmektedir. Metalürjik açıdan bakıldığında reaksiyonların genellikle sabit basınçlarda gerçekleştiği görülmektedir. Bu yüzden de sabit basınç (C_p) hesaplamalarda daha fazla kullanılmaktadır. Bu sabit basınç değeri hem sıcaklığa bağlı olarak değişirken aynı zamanda entalpi de değişir (Denklem 3, 4). (C_p : sabit basınç, C_v : sabit hacim, a, b, c; bileşenler, T: sıcaklık, H: Entalpi, ΔH : Entalpi değişimi)

$$C_p = \frac{\delta q_p}{dT_p} \quad (1)$$

$$C_v = \frac{\delta q_v}{dT_v} \quad (2)$$

$$C_p = a + bT + cT^{-2} + \dots \quad (3)$$

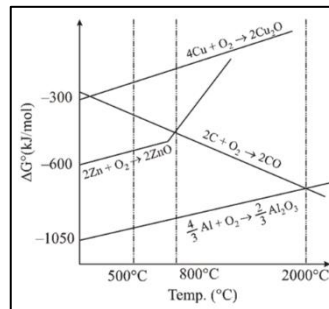
$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT \quad (4)$$

Enerji, sistemlerde umumiyetle en az (minimum) değere doğru azalma eğilimi göstermektedir. Bu nedenle kendi kendine ortaya çıkan bu süreçlerde proseslerin enerji değişimi ya da ihtivaları azalmalı yani (-) negatif olmak zorundadır. Bu durumlarda sadece

entalpi değerleri yeterli olmamaktadır çünkü bazen endotermik olan reaksiyonların kendi kendine gerçekleştiği reaksiyon türleri de görülebilmektedir. Entalpi değerlerindeki değişimler sistemlerin potansiyel enerjilerini en aza indirme eğilimindeyken, entropi değerlerindeki değişimler sistemlerin kinetik enerjilerini en yükseğe çıkarma eğilimi göstermektedir. Termodinamiğin 1. yasası enerjinin korunumu kanunu olup, izole edilmiş sistemlerdeki toplam enerji değerleri sabittir. Buradaki enerji değerleri bir durumdan başka bir duruma dönüşmektedir. Termodinamiğin 2. yasası entropiyle ilgili olup; kendiliğinden oluşan her proseste sistemin de ortamın da entropilerinin arttığını izah etmektedir. Entropi değerlerindeki bu değişimler, malzemelerin ısıtılma/soğutulması esnasında, hal değişimlerinde, karıştırma işlemlerinde ve reaksiyonlarda meydana gelir. Kimyasal reaksiyonların gerçekleşebilmesi ortam ile sistem enerjilerindeki reaksiyon süresindeki azalmaya bağlıdır. Kendinden meydana gelen endotermik reaksiyonlarda entalpi ile birlikte entropi değerinin de göz önünde bulundurulması gerekmektedir. Entropi değişimi ΔS° ile gösterilmekte olup aşağıdaki Denklem 5 ile açıklanabilmektedir;

$$\Delta S^\circ = S_2^\circ - S_1^\circ = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta C_p}{T} dT \quad (5)$$

Metalik cevherlerin yapıları sülfürlü, oksitli, halojenülür veya karbonatlı şekilde olabilir. Birincil metal üretimlerinde birçok oksitli yapılarla yola çıkılarak bu üretimler gerçekleşmektedir. Kavurma, kalsinasyon veya dehidrasyon gibi tekniklerle metallerin oksitli yapıya dönüştürülmesi işlemlerinde sülfürlü ya da karbonatlı bileşikler kolay bir şekilde oksitli yapılara dönüştürülebilmektedir. Redüksiyon (oksitleri) işlemlerinde daha çok kimyasal ya da elektrolitik redüksiyon proseslerinin kullanımı tercih edilmektedir. Bu işlemlerin uygulanabilirliği reaksiyonların denge sabitleri ve serbest enerji değişimi değerleri vasıtasıyla anlaşılmaktadır. Bunun en iyi çözümü “Elingham diyagramı” ile gerçekleştirilebilir. Elingham diyagramında oksit oluşumlarındaki serbest enerji değişim değerleri sıcaklığa bağlı olarak çizilmekte, hedeflenen sıcaklık değerlerindeki reaksiyonlar hakkında bilgi alınabilmektedir (Şekil 7) (<https://mme.deu.edu.tr>).

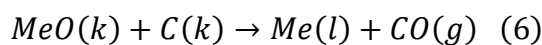


Şekil 7. ΔG° -T diyagramı (<https://mme.deu.edu.tr>)

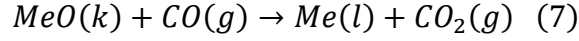
Reaksiyon Kinetiği

Doğada gerçekleşen kimyasal reaksiyonlar kimi zaman hızlı (bazen çok hızlı olup patlamaya bile dönüşebilirken) kimi zaman ise yavaş (demirin oksidasyonunda olduğu gibi bazen de oldukça yavaş) olarak gerçekleşmektedir. Bu durumlar göz önünde tutulduğunda, reaksiyon hızları, bunları etkileyen etkenleri, reaksiyon oluşumu sırasında geçen süre, bu reaksiyonların oluşum mekanizmaları ile reaksiyonların hızlarındaki değişimi gerçekleştirecek etkenleri inceleyen bilim dalı “kimyasal kinetik” olarak adlandırılmaktadır. Bu doğrultuda düşünüldüğü zaman, hızlı bir şekilde gerçekleşmiş olan bir tepkimeyi yavaşlatmaya yönelik işlemler ile tam tersi bir işlem kimyasal kinetiğin konuları arasında yer alır.

Metalurjik reaksiyonlara ait kimyasal dengeler, termodinamik işlemler sayesinde istenilen koşullarda bu tip reaksiyonların nasıl yönleneceği hakkında bilgi edinmemiz konusunda en önemli bilgi sağlayıcılarıdır. Metalurjik süreçlerin her aşamasında bu termodinamik ve kinetik koşulların bilinmesi, bu süreçlerin tanımlanmasında çok önemlidir. Reaksiyonlar homojen türde oluşması için, tek sıvı veya tek gaz fazlarında gerçekleşmesi ya da reaksiyonların heterojen oluşması durumunda katı/gaz halinde ve aynı fazlarda gerçekleşmektedir. Metalurjik süreçlerde daha çok heterojen reaksiyonların gerçekleştiği durumlarda; sıvı-gaz (örneğin; hidrometalurjik bir süreçteki gazların reaksiyonu), gaz-katı (yüksek fırınlardaki demir-CO redüksiyonu gibi), katı-katı durumlarında (çinkooksitin kok kömürü ile redüksiyonu gibi) sıvı-katı durumlarında ise (korozyon reaksiyonları ya da çözündürme reaksiyonları) ve sıvı-sıvı durumlarında da (metal/cüruf rafinasyonlarında görülen reaksiyonlar) şeklinde bir sınıflandırma yapılmaktadır. Bu tür reaksiyonlarda üç farklı proses vardır. Bunlar; toplam reaksiyon hızı, reaksiyonun gerçekleştiği tarafa reaktant taşınma hızı ve reaksiyon sonucu elde edilen ürünlerin bu reaksiyon bölgelerinden uzaklaştırma hızlarıdır. Buradaki proses adımlarında görülen reaksiyonların hızları da reaksiyon kinetiği ile değerlendirilmekte, bu reaksiyonların kontrol mekanizmaları yanında konsantrasyon/sıcaklık değişim hızlarına olan etkileri de reaksiyon kinetiği vasıtasıyla belirlenmektedir. Süre ile alakalı olan reaksiyon hızları ürün veya reaktant konsantrasyonlarında görülen değişimleri ifade etmektedir. Arayüzlerde oluşan (heterojen) reaksiyonlarda, reaksiyonların hızlarına yüzey alanlarının etkisinin olduğu bilinmektedir. Katı malzemelere ait bu reaksiyon hızları gaz-katı ile sıvı-katı gibi sistemlerde önem arz etmektedir. Bir çinko ergitmesi yapılan yüksek fırında ZnO'nun baca gazıyla beraber uçup kaybolmaması amacıyla toz yerine sinter (yüksek yüzey alanı olan) şeklinde şarjı buna en iyi örnektir. Katı karbonat formundaki katı metal oksit redüksiyonunda;



ve



reaksiyonları oluşmakta, 6 nolu denklemdaki reaksiyon 5 nolu denklemdaki reaksiyona göre temas yüzeyi iki katı daha az olması nedeniyle kısmen de olsa daha yavaştır. Aynı zamanda da 7 nolu denklem gaz ihtiva ettiğinden dolayı reaksiyon hızı daha fazladır. Katalizör eklenerek reaksiyon hızları değiştirilirken, reaksiyonun sonunda hızda bir değişiklik görülmemektedir. Buna örnek olarak; H_2O_2 'nin parçalanmasında MnO_2 'nin eklenmesi gösterilebilir. Ayrıca zaman ve konsantrasyon değişimlerinin grafiklerin çizilmesiyle reaksiyon hızlarına etki eden farklı koşulların izlenmesi hakkında bilgi edinilebilmektedir. Bunlara ilave olarak konsantrasyonlara ait üstel fonksiyonlarıyla reaksiyonların hızları arasında bir orantı olduğu da bilinmektedir (<https://mme.deu.edu.tr>).

Bir takım kinetik modeller kullanılarak izotermal olmayan şartlarda metalurjide ve bor minerallerine uygulanan farklı ısıtma hızlarındaki bozunma kinetikleri incelenmektedir. Bu kinetik modelleri FWO, STK, Coats-Redfern, Ozawa ve Kissinger-Akahira-Sunose gibi kinetik modelleridir (Akahira and Sunose 1971).

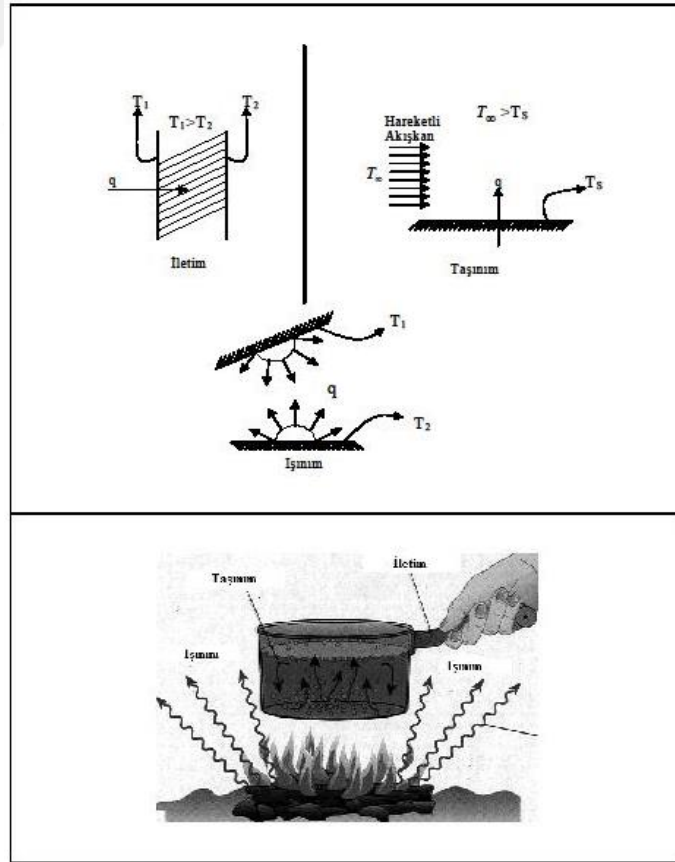
Kütle Taşınımı

Kütle transferi akışkanın bileşenlerinden herhangi birinin transferiyle sınırlıdır. Yığın şeklindeki bir akışkanın hareketi ile kütle transferi arasında çok farklılıklar vardır. Konsantrasyon farkı nedeniyle sistemin fiziksel dengesindeki değişimler sonucu kütle transferi meydana gelmektedir. Bu tür bir transfer tek bir fazın içinde ya da bir fazdan öbürüne doğru olabilir ya da bu kütle transferinde bileşenler yüksek derişimli kesimlerden düşük derişimli kesimlere doğru bir hareket söz konusu olur. Söz konusu bu olayda esas itici güç olarak konsantrasyon farkı olarak bilinmektedir. Buna örnek verilecek olursa; su dolu durgun bir havuza mürekkep damlatıldığında, mürekkep damlasının ilk düştüğü bölgeden değişik yönlerde su içinde dağılmaya başlar. İlk başta mürekkep damlasının konsantrasyonu çok yüksekken, su içindeki mürekkebin konsantrasyonu sıfır olup, bir konsantrasyon gradienti söz konusu olmaktadır. Mürekkep su içinde dağıldıkça bu konsantrasyon gradienti giderek azalmaktadır. Mürekkebin su içinde dağılması tamamlandığında ise konsantrasyon gradienti sıfırlanmakta ve kütle transferi hadisesi sona ermektedir (<https://acikders.ankara.edu.tr>). Homojen veya heterojen reaksiyonlar açısından değerlendirildiğinde, heterojen bir reaksiyonda homojen reaksiyondan farklı olarak iki etken vardır. Bu etkenlerden biri kütle transferi (materyallerin bir fazdan öbür faza gerçekleşen malzeme hareketleri), diğeri de çok fazlı yüzeyler arasındaki temas yüzeyleri şeklinde açıklanabilir. Kütle transferi aynı zamanda sızma/diffüzyon veya

moleküler/atomik seviyede bir transfer olarak da bilinmektedir. Difüzyon olayı, bir karışım içerisindeki bir bileşenin fiziki manada itilme etkisiyle hareketlenmesidir. Bu olayda katı fazdaki malzemeler “Latis” durumunda salınma yaparken, sıvı ve katı fazlarda atom ve moleküller daima hareketli konumdadırlar (<https://mme.deu.edu.tr>). Isı bilindiği üzere taşınım, iletim ve ışıınım şeklinde transfer olmaktadır. Bunun aksine kütle, yalnızca yayılım yani iletim ve taşınım şeklinde transfer olur. Difüzyon proseslerinde matematiksel anlamda “Fick Diffüzyon Kanun” ile açıklanabilmektedir. Bu kanuna göre bir bileşenin birim alanına düşen kütleli akımı, o bileşenin konsantrasyon gradientiyle orantılıdır (<https://acikders.ankara.edu.tr>)

Enerji Taşınımı (Isı Transferi)

Isı transferi yani ısı geçişi, sıcaklık farkları nedeniyle meydana gelen fiziksel bir mekanizmadır. Bir noktadan başka bir noktaya ısı üç değişik mekanizmayla transfer edilmektedir. Bu mekanizmalar; iletim, taşınım ve ışıınımdır. Isı geçiş çeşitleri uygulamalarda beraber veya karışık olarak görülmektedir. Isı transfer türlerine ait şematik tanıtım Şekil 8’de verilmektedir (Yeşilata 2007).

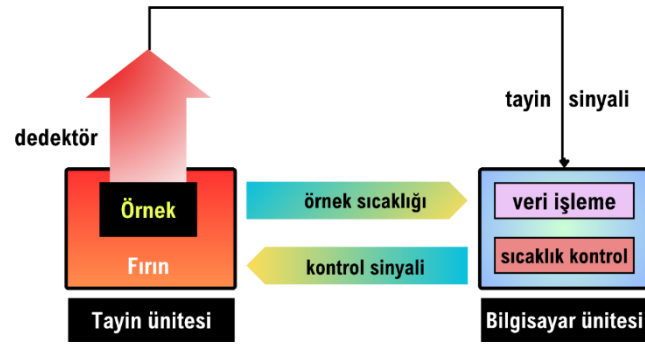


Şekil 8. Isı transfer türleri (Yeşilata 2007)

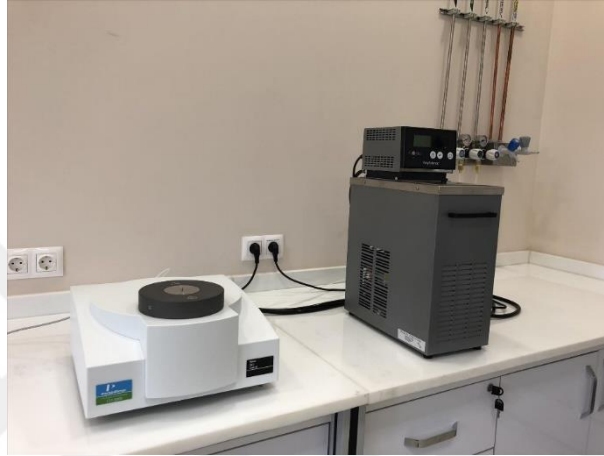
Metalurjik prosesler açısından kütle taşınımı yanında enerji/ısı taşınımı da önemlidir. Kimya, metalürji veya bunlara yakın disiplinlerde uygulanan işlemlerde enerji tüketim/üretimi ısı sayesinde oluşmaktadır. Farklı sıcaklıklara sahip parçacıkların birbirine teması olduğu durumlarda ısı transferi, yüksek ısıya sahip parçacıklardan düşük ısıya sahip parçacıklara doğru meydana gelmektedir. Isı iletimi (kondüksiyon), yayılımı (konveksiyon) ve ışıınımı (radyasyon) ısı transferinin üç mekanizmasını teşkil etmektedir. Moleküller arasındaki enerji transferine “Kondüksiyon” denilmekte ve bu olay katılar arasındaki ısı aktarımının olduğu tek mekanizma olarak bilinmektedir. Tabii yayılma olayında akışkanların içerisinde yoğunluk farkı oluşmakta ve bunun gerçekleşmesi için de bu olayın sıcaklık farklarına bağlı olması gerekmektedir. Bu sıcaklık farklarından kaynaklı “kaldırma kuvveti” sayesinde ısı yayılım akımı meydana gelmektedir. Isı ışıınımı yani radyasyon olayında ise enerjinin boşlukta elektromanyetik dalgalar halinde taşınmasıdır. Başka bir deyişle, radyasyonun uzay boşluğunda herhangi bir ısı ya da enerjiye dönüşmeden yoluna devam etmesi olayıdır. Bu yolu kat ederken önüne çıkan her malzemeye bir radyasyon iletilir veya absorbe edilebilir hatta geri yansıma dahi olabilir. Bu arada da emilen enerjinin ısıya dönüşümü gerçekleşmiş olur (<https://mme.deu.edu.tr>).

Termal Analiz Yöntemleri

Bir maddeye kontrol edilebilir sıcaklık programı tatbik edildiği zaman sıcaklığın bir fonksiyonu olarak o maddeye ve/veya reaksiyon ürünlerine ait fiziksel özelliklerinin ölçüldüğü yöntemlere termal analiz yöntemleri denilmektedir. Malzemelerin sıcaklıkları kontrollü olarak değiştirilirken bu malzemenin enerji, ağırlık, iletkenlik, faz durumu ya da manyetik özelliklerinin sıcaklık değişimine karşı göstermiş olduğu reaksiyonun devamlı olarak ölçüldüğü tekniklerin tamamına “termal analiz” denilmektedir (<https://ktu.edu.tr>). Bir malzemeye herhangi bir sıcaklık programı (kontrol edilebilen) uygulandığında, o malzemenin veya reaksiyonun ürünlerinin fiziksel/kimyasal özelliklerinin sıcaklığa bağlı olarak ve onun bir fonksiyonu olarak ölçülebildiği yöntemlerin tamamı termal analiz teknik veya yöntemleri olarak bilinmektedir, pek çok endüstriyel ürün kalitesinde ve geliştirilmesinde çok yaygın olarak kullanım alanı bulmaktadır (Şekil 9, Şekil 10) (Pişkin 2009).

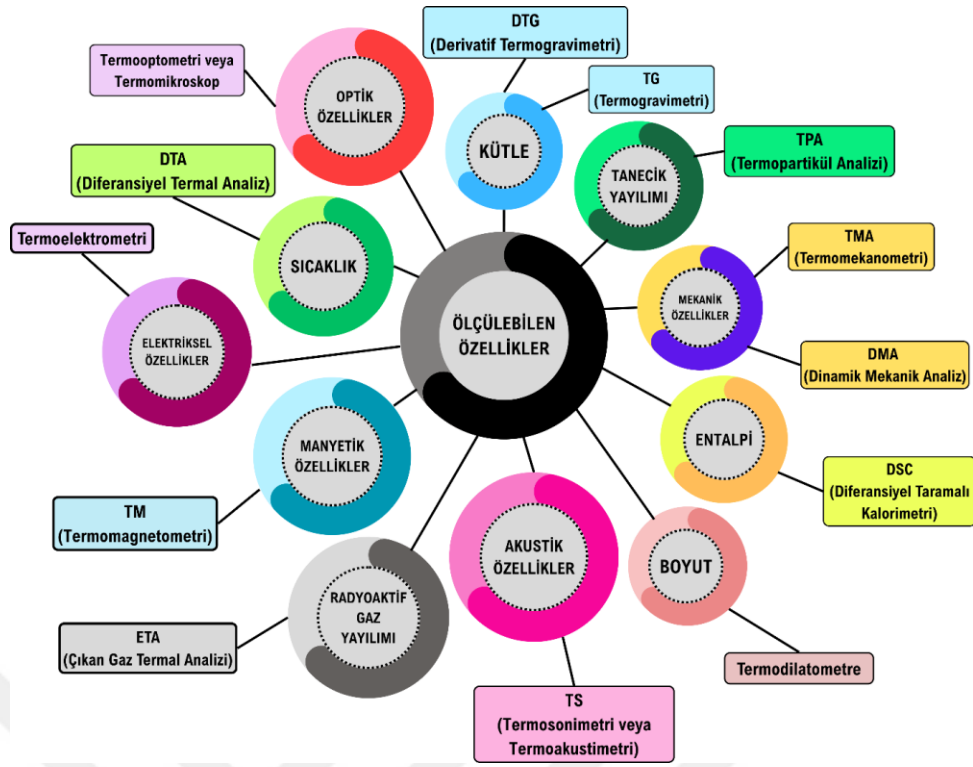


Şekil 9. Termal analiz cihazı şematik gösterimi (www.siint.com)



Şekil 10. Termal analiz cihazı

Şekil 11’de termal analiz teknikleri hakkında genel bilgiler verilmiştir. Bunların içinde en yaygın olarak kullanılan teknikler (Kılıcı 2011); DSC (Diferansiyel Taramalı Kalorimetre) (Differential Scanning Calorimetry), DTG, DTA (Diferansiyel Termal Analiz) (Differential Thermal Analysis), Termogravimetrik Titrasyonlar ve TGA (Termogravimetrik Analiz)’dir.

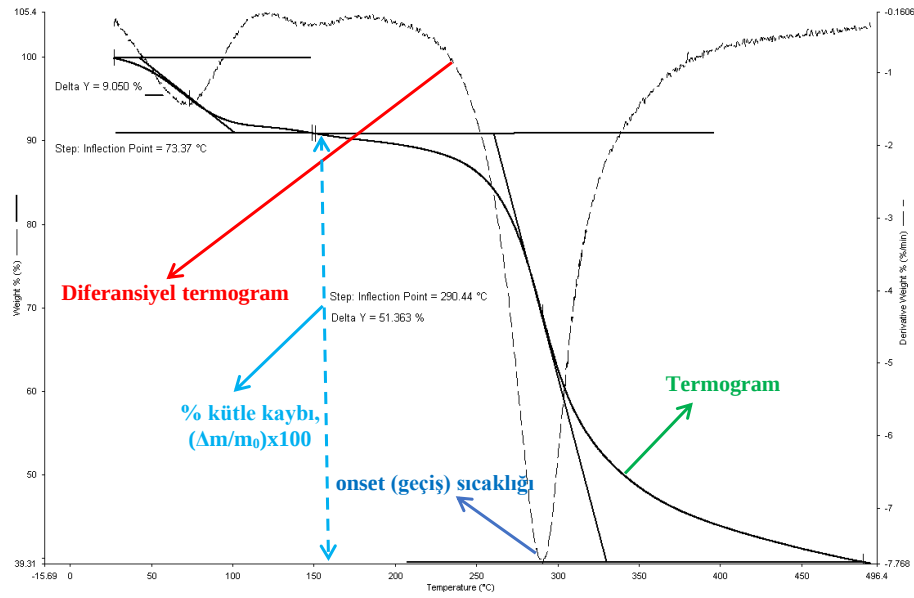


Şekil 11. Termal analiz teknikleri (Şimşek 2008)

Bu termal analiz yöntemleriyle malzemelerin yapıları incelenmekte, saflık oranları tayin edilebilmekte, kafes enerjilerine dair değişimler tespit edilebilmekte, özellikle dolgu malzemesi amaçlı kullanılan seramik/killerin incelenmesinde yoğun olarak kullanılmaktadırlar (Kılıcı 2011; Beşergil 2023).

TG (Termogravimetri- TGA)

Termogravimetrik analizde, bir numunenin kütlesindeki sıcaklık artışı sonucunda oluşan ağırlık farkları kantitatif olarak elde edilmektedir. Dehidrasyon ya da bozunma sonucunda bir maddede görülen ağırlık değişimleri sıcaklık veya zaman bağlı olarak gözlenebilir. Ağırlıklarındaki değişim sıcaklıkların yüksek olduğu durumlarda fiziksel ya da kimyasal bağlardaki kopma neticesinde oluşmaktadır. Bunun sonucunda kütle ya da kütlenin yüzdesinin zamana karşı çizilen grafiği “termogram” ya da “termal bozunma eğrisi” olarak isimlendirilmektedir (Şekil 12). TGA analizlerinde kullanılan aparatlar hassas terazi (termobalans), fırın ve veri işlemcisidir.



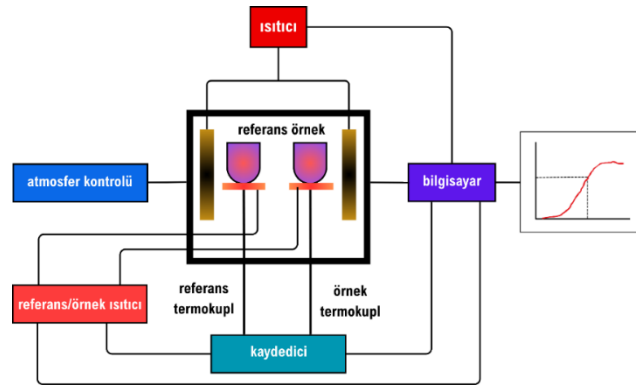
Şekil 12. Örnek bir termogram (TG/TGA) eğrisi (Karakeçili 2017)

Termogravimetri yönteminde de bir numunenin sıcaklığın tesiri ile ortaya bir veya birden fazla gazın çıkışı/birleşmesi sonucunda ağırlığında oluşacak değişikliklerle beraber yine bir veya birden fazla oluşan reaksiyon (lar)ın, devamlı olarak tartımı ile elde edilen ağırlık değerlerini inceleme tekniğidir. Bu teknikte kullanılan ve bu işlemlerin yapılmasını sağlayan aletlere ise “termobalans” denilmektedir. Herhangi bir numunenin bileşenlerini TG eğrileri ile tanımak mümkün değildir. Fakat kantitatif analiz amacıyla yapılan en uygun termal analiz tekniği “Termogravimetri”dir. Bu yöntem için en uygun sıcaklıklar maksimum 1200°C olup, kullanılan numune ağırlıkları ise 1 ila 300 mg arasında olmaktadır. Ağırlık değişimleri ise birkaç µg seviyelerinde olmalıdır. Bu analiz yönteminde sıcaklık artışı veya azalışı neticesinde analizi yapılan örneğin kütleindeki azalış, zaman-sıcaklık fonksiyonu şeklinde kabul edilmektedir. İşlemin sonucunda kütle/sıcaklık eğrileri elde edilir ve bu eğrilere “termal bozunma eğrisi” ya da “termogram” adı verilir. İşlem uygulanan numunenin kütleindeki kayıpların nedeni su ve diğer uçucu maddelerin numune yapısından ayrılmasından kaynaklanmaktadır. TGA analizlerinde kullanılan numunelerin kütle değerleri 5 ila 50 mg arasındadır. Kullanılan fırınlardaki sıcaklık değişim değerleri ise 25 ila 1600°C aralığında olup, bu değerler istenilen aralıklara ayarlanabilir olarak tasarlanmıştır. TGA sonucu elde edilen eğrilerinin birinci türevleri zamanla ya da sıcaklıkla alakalı olarak kullanılır. Toplanan veriler numunenin zamana bağlı olarak kütleindeki değişimleri göstermektedir. TGA yöntemiyle bir numunenin saf olup olmadığı, bozunma davranışları ve kimyasal kinetiği incelenmektedir. Bu yöntemin en önemli uygulama alanlarından birisi de ısı tesiri altındaki bir malzemenin kararlılığının belirlenmesidir. Termogravimetrik ölçümler birçok etmenden etkilenebilir. Uygulanacak metotlara ait parametreler, ısıtmanın süreye bağlı olarak hızı ya da atmosfer

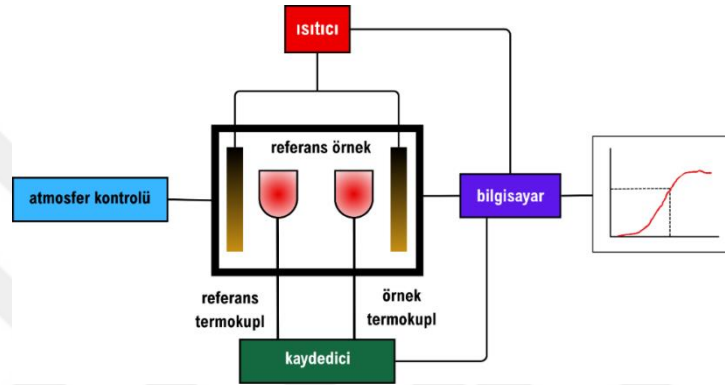
ortamı bu etmenlere örnek olarak verilebilir. Bu etkileri minimuma indirmek için numunenin öğütülmesi ya da Pt-Ag ile kaplanması gerekebilir (Kılıcı 2011).

Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC)

DSC yöntemi kontrollü olarak sıcaklık programı uygulanarak incelenen Numunenin ve referansın ısı akışları arasında oluşan farkları sıcaklığın bir fonksiyonu şeklinde incelemektedir. Standart tanımında ise; numune ve referans olarak kullanılan maddeye kontrollü olarak aynı sıcaklık programı tatbik edilirlen numuneyle referans madde arasındaki birim zamanda enerji girdisi (mJ/s) farkının (mW şeklinde güç farkı, ΔP), sıcaklığın bir fonksiyonu şeklinde ölçüldüğü yöntemdir”. Uygulamalarda 2 çeşidi vardır; biri “ısı akışlı veya ısı akılı DSC” (Heat Flux/Flow DSC) diğeri de “güç dengeli DSC” (Power Compensated DSC). Güç dengeli DSC tekniğinde; bir numune, bir numune ile bir referanstan ya da sadece referansa ısı akışı olduğunda oluşan fark, sıcaklık ya da zamanın bir fonksiyonu olarak izlendiği yöntemdir ve işlem sırasında numuneye uygulanan sıcaklık kontrollü bir şekilde gerçekleştirilir (Şekil-13). Isı akışlı DSC tekniğinde ise; kroze içerisindeki ısı akışında oluşan farkın ölçümü, krozeyle temas halinde olan aparatlardaki (ince levhalar) sıcaklığın ölçülme ile sağlanmakta, numune ile referans arasında oluşan ısı kapasiteleri ile orantılı bir sinyal oluşmakta ve cihaz DSC olarak çalışmaktadır (Şekil-14). DSC yönteminde termal oranlar belirlenir, termal içerikli prosesler incelenir ve malzemeleri birbirleriyle kıyaslamak ya da karakterize etmek amacıyla kullanılmaktadır. Numune hazırlığı çok kolay olup oldukça az bir numune ile işlem yapılabilmektedir. Daha çok kalite kontrol işlemlerinde, ürün araştırmaları ve geliştirilmesinde idealdir (Skoog and Leary 1992). Ayrıca polimerler (yapışkan) elastomerler, termoplastikler, ilaç ve kimyasallar yanında gıda maddeleri analizlerinde ve incelenmelerinde de sıklıkla kullanılmaktadırlar. DSC yönteminde, malzemelerdeki kalite hataları, uygulama/işleme koşulları, tanımlanmaları, kararlılık koşulları, güvenlik unsurları (kimyasal açıdan), reaktivite, saflık vb. bilgilerin elde edilmesinde de yararlanılmaktadır (<https://www.mt.com/tr>). DSC yönteminin temeli, kontrollü bir sıcaklık programı uygulamak vasıtasıyla örnek ile referansa ait ısı akışları arasında oluşan farkların ve referansa ait ısı akışı arasındaki farkın sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ortaya koymasına dayanmaktadır. DSC yöntemi ile DTA yöntemi arasındaki temel fark; DSC’nin ısı (enerji) farkını ölçmesi DTA’nın ise sıcaklık farkını ölçmesidir. Sonuç olarak DTA da DSC de malzemelerin karakteristik termal özelliklerini belirlemek için kullanılmaktadır fakat çalışma prensipleri birbirlerinden farklıdır (https://ktu.edu.tr/dosyalar/metalurji_fadcd.pdf).



Şekil 13. Güç dengeli DSC sistemine ait şematik gösterim (Skoog and Leary 1992)



Şekil 14. Isı akışlı DSC sistemine ait şematik gösterim (Skoog and Leary 1992)

DSC ile camı geçiş sıcaklıkları, malzemelerin kaynama/erime noktaları, kristalleşme sıcaklıkları/zamanları, füzyon/reaksiyon ısıları, özgül ısı kapasiteleri, malzemelerin termal ya da oksidatif kararlılığı, kürleşmelerin derecesiyle oranları ile malzeme saflığı ve reaksiyon kinetikleri belirlenebilmektedir (https://ktu.edu.tr/dosyalar/metalurji_fadcd.pdf).

Derivatografik Termogravimetrik Analiz (DTG)

Farklı termonalitik yöntemlerin (TG–DTA gibi) ölçümlerinde bir takım kinetik olayların termik dekompozisyon anlarında görülmesi, ölçüm hatalarına neden olmaktadır. Yalnız bir TG eğrisinden yola çıkılarak herhangi bir örnekteki bileşenlerin yapılarının yorumlanması zor olmaktadır. Bu durumda DTA ile TG birlikte kullanılırsa daha ayrıntılı ve doğru yorumlamalar yapılabilir. Bu yöntemin kullanıldığı proseslerde incelenen numunedeki ısı değişikliklerinden kaynaklı ağırlık değişimlerine ait hızların aynı zaman diliminde ölçümü mümkün olamamaktadır. Bundan dolayı bu tür işlemlerde yeni ölçüm prensipleri ile yeni yöntemler geliştirilmelidir. Bu amaçla da derivatografik termal analiz (DTG) adı verilen bir teknik geliştirilmiştir. Bu teknik aslında tek bir kağıtta bir örneğe ait DTA, TG, DTG ve sıcaklık eğrilerinin kaydedebildiği bir tür termal analiz prosesidir ve ekipmanları; analitik özellikli bir terazi, sıcaklığın programlanabildiği bir sistem, fırın, numune kapları, voltaj regülatörü,

fotografik olarak kayıt yapabilen bir kaydedici ile galvanometrik ışık kirişidir. Analiz için kullanılan numunelerin miktarları 0.01-10 g arasındadır. N₂, O₂, CO₂, Ar gazlarının kullanıldığı fırın atmosfer kontrollüdür. Bu yöntem ile referans ve örnek arasında oluşan sıcaklık farkı (ΔT) termokupl devresindeki bir galvanometre ile ölçülmekte, ikinci bir termokupl ile de örneğin sıcaklığı gösterilmektedir. Ölçümler sonucunda birtakım eğriler elde edilir. Bu eğrilerden birisi kantitatif tayin için TG eğrisi, diğeri de kalitatif tayin için DTG eğrisi olup değerlendirmeler bu eğriler üzerinden yapılmaktadır. Daha yüksek oranlarda doğruluğa sahip bir sonuç sadece DTG eğrisi ile elde edilebilmektedir. Yani DTG, DTA eğrilerine oranla ağırlık değişimi sırasında oluşan dönüşümleri, onların karakteristik sıcaklıklarını, dönüşüm başlama ve bitiş sıcaklıklarını daha net sonuçlarla elde edebilmektedir (Kılıcı 2011). Dinamik Mekanik Analiz (DMA): malzemelerin periyodik stres altında deforme oldukları zaman mekanik özelliklerini ölçebilmek amacıyla kullanılmakta olan bir tür termal analiz yöntemidir. DMA daha çok polimer, kompozit ve diğer malzemelerin viskoelastik davranışlarını ortaya koymak için kullanılmaktadır (<https://www.tainstruments.com>). Bu yöntemde herhangi bir numune modülünün yani depolama/kayıp oranının, zaman, frekans veya zamana bağlı bir fonksiyonu olarak (Pascal-Pa) belirlenmesidir. TOA (Termo-Optik Analiz) ölçüm yapılan termal analizler sırasında görülebilecek fiziksel etkilerin gözlenmesi amacıyla bir tür görsel desteğin sağlandığı bir tekniktir (<https://www.mt.com.tr>).

Termal Analiz Kinetiği (TAK)

Termal şartların kontrol edilebilir olduğu durumlarda, termal analiz teknikleriyle katılara ait kimyasal ve fiziksel değişimler sıcaklığın bir fonksiyonu şeklinde belirlenebilmektedir. Bu amaçla Termal Analiz Kinetiği (TAK)'dan yararlanılmaktadır. TAK, zamana bağlı olarak kütle değişimi örneğinde olduğu gibi, termal analizlerle ölçümü yapılabilen fiziksel özellikler ile sıcaklık arasındaki ilişkilerin niceliksel bakımdan analizini hedef almaktadır. Termal analiz yöntemleri yanında kinetik ve kimyasal termodinamik vasıtasıyla da geliştirilmiştir. Termal analizler neticesinde elde edilen veriler analizlenerek kinetik parametrelere ulaşılmaktadır. Ayrıca TAK sayesinde malzemelere ait termal stabiliteler, ömürleri, özellikle polimerlere ait en ideal çalışma şartlarının tahmini, reaksiyon hızlarıyla mekanizmalarının niceliksel tanımları ya da tahminleri adına birçok bilgi sağlanabilmektedir (Han 2014).

Termal Analiz Yöntemlerinde Kullanılan Modeller

Flynn-Wall-Ozawa (FWO) modeli

Flynn-Ozawa-Wall Analizi, farklı sabit ısıtma hızları β ile dinamik deneyler için aktivasyon enerjisi $E(\alpha)$ 'nın dönüşüm derecesi α 'ya bağımlılığını hesaplayan modelsiz (izokonversiyonel) bir kinetik analiz yöntemidir. Bu model bağımsız yöntemlerin geçerli olup olmadığını ya da uygulanabilir olup olmadığını kontrol etmek için her zaman gereklidir. Flynn-Ozawa-Wall analizi, öncelikle ana kinetik denklemin (18) integralinin bulunması ve daha sonra logaritmasının alınması gereken integral modelsiz yöntemler grubuna aittir.

$$\frac{d\alpha}{dt} = A\alpha \cdot f(\alpha) \cdot \exp\left(\frac{-E(\alpha)}{RT}\right) \quad (18)$$

Flynn-Ozawa-Wall analizi için önce integral ve ardından logaritma değerleri bulunursa;

$$\ln\left(\beta \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)}\right) = \ln\left[A(\alpha) \cdot \int_{T_0}^T \exp\left(\frac{-E\alpha}{RT}\right) dT\right] \quad (19)$$

$$\ln\beta = 5,3305 + \ln\left(\frac{A(\alpha)}{F(\alpha)}\right) - 1,052 \frac{E(\alpha)}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (20)$$

Burada;

$$F(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} \quad (21)$$

Aynı dönüşüm derecesine sahip noktalar (izokonversiyon noktaları) farklı ısıtma hızlarında gerçekleştirilen deneylerden alınırsa, $\ln[A(\alpha)/F(\alpha)]$ değerleri hepsi için aynı olacak ve Denklem (19) düz bir çizgi gibi görünecektir;

$$y = b + ax \quad (22)$$

Burada; $y=\ln\beta$, $b=5,3305 + \ln[A(\alpha)/F(\alpha)]$, $a=1,052 E/R$ ve $x=-1/T$ 'dir (Flynn and Wall 1966).

Flynn-Ozawa-Wall'un modelsiz yönteminin, reaksiyon adımlarına ait aktivasyon enerjilerinde büyük farklara sahip olduğundan özellikle adımli reaksiyonlarda sorun yaratmaktadır. Çizilen eğriler Flynn-Ozawa-Wall yöntemi ile simüle edilmeli ve bunlar deneylerle kıyaslanmalıdır. Bu kıyaslama, yöntemin mevcut reaksiyonların analizlerinde uygun olup olmadığını kontrol etmekte yardımcı olmaktadır (Flynn and Wall 1966). Flynn-Ozawa-Wall modeli, reaksiyona ait bir mekanizma bilgisi olmadan yaklaşık bir aktivasyon enerjisi tahmininin yapıldığı izodönüşümlü bir tekniktir. Bu yöntem vasıtasıyla, bozunma reaksiyonlarına ait kinetik parametrelerin bulunması amacıyla, ısıtma hızlarının farklı olduğu durumlarda oluşan her bir (α) değerine ait sıcaklık belirlenmekte ve elde edilen bu (α) değeri

belirli aralıkta belirlenip ısıtma hızlarının farklı olduğu sıcaklıklar çizilen grafik üzerinde gösterilmektedir.

Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) modeli

Kissinger-Akahira-Sunose Analizi, farklı sabit ısıtma hızları (β) ile dinamik deneylerdeki aktivasyon enerjisi $E(\alpha)$ 'nın dönüşüm derecesi (α)'yla olan bağıntıyı hesaplayan modelsiz (izokonversiyonel) kinetik analiz tekniğidir. KAS modeli dönüşümün (α) değerleri için reaksiyon derecesini bilmeden aktivasyon enerjisinin belirlenebildiği diğer bir integral yöntemi olup, Denklem (23)'nin diferansiyelinin alınmasına dayalıdır (Kissinger 1956; Akahira and Sunose 1971). Buna göre,

$$\ln \frac{\beta}{T^2} = \ln \left(\frac{AR}{E} \right) - \frac{E}{RT} + \ln \frac{df(\alpha)}{d\alpha} \quad (23)$$

bağıntısı elde edilir. Isıtma hızı sabit olduğu bir zamanda her (α) değeri için elde edilecek olan aktivasyon enerjisi, $\ln \frac{\beta}{T^2}$ 'ye karşın $1/T$ ile elde edilen grafiğe ait eğimden hesaplanmaktadır (Bayrakçı vd 2014). Aslında bu KAS modeli Arrhenius denkleminin diferansiyel yöntem vasıtasıyla değerlendirilmesi olarak da açıklanabilir. KAS modeli, belirli bir dönüşüm oranı için aktivasyon enerjisinin belirlenmesinde kullanılır. İzotermal olmayan problem için daha uygundur.

Starink modeli (STK)

Starink yöntemi, FWO ile KAS modellerini optimize eden bir model olup Denklem 24'e edilerek hesaplamalarda kullanılmaktadır;

$$\ln \frac{\beta}{T^{1.92}} = Cs - 1.0008 \frac{E}{RT} \quad (24)$$

Burada; $\ln \frac{\beta}{T^{1.8}}$ değeri elde edilerek buna karşılık gelen sıcaklıkla bir doğrusal eğri oluşturulup, eğimlerinden aktivasyon enerjileri hesaplanmaktadır (Balogun et al. 2021).

Bor Cevherlerinde Termal Analiz Yöntemleri

Bor mineralleri ve ürünlerinin termal dehidratasyonunun araştırılmasında farklı yöntemler kullanılmaktadır (Sevim vd 2006). Bünyesinde su ihtiva eden bor cevherlerinin termal özellikleriyle dehidrasyon veya kalsinasyon gibi ısı işlem reaksiyonlarına ait araştırmalar uzun yıllardır yapılmaktadır (Arslan 2009). Susuz boraks elde edilmesi işlemlerinde tıkalı cevherinin ısı işlem prosesleri bu açıdan önemli bir örnektir. Bu işlemlerde görülen reaksiyonların hangileri olacağı ile sonuçlarının ne olacağının bilinmesi oldukça

önemli bir konudur. Isıl işlemlerin dizaynı çok iyi yapılmalı ve reaksiyon kinetiklerinin çok iyi bilinmesi gerekmektedir (Ekmekyapar *et al.* 1997). Farklı termal analiz yöntemleri (TG, DSC, DTA gibi) kullanılarak katılara ait ayrışma kinetikleri yıllardır araştırılmaktadır. TG, DTG ve DTA teknikleriyle uleksitin dehidratasyon kinetiğinin araştırıldığı bir çalışmada, XRD, TEM ve cıva porozimetresi ile uleksitteki ısıl işlem sonucu oluşan yapısal değişimler belirlemiştir (Şener vd 2000). TGA verilerinden yararlanılarak uleksitin kalsinasyon kinetiğinin incelendiği bir başka çalışmada ise, reaksiyon parametrelerinin belirlenmesinde Coats-Redfern ile Genetik Algoritma yöntemleri kullanılmış, sonuçları karşılaştırılmıştır (Okur ve Eymir 2003). 1957 yılında yapılan bir çalışmada Kissinger tarafından geliştirilen bir teknik vasıtasıyla, DTA verileri kullanılmış ve kalsit, kaolinit, magnezit, halloysit ve brusit gibi cevherlere ait ayrışma kinetikleri incelenmiş ve kinetik parametreleri belirlemiştir (Kissinger 1957). Ayrıca, tinkal ve boraks cevherlerinin ayrışması ile ilgili birçok çalışma (Kaynarca 1972; Kocakuşak vd 1995; Kocakuşak vd 1996; Waclawska 1995) yapılmış fakat bu cevherlerin kinetiklerine dair yapılan araştırmalarda analizlerin izotermal olmadığı türde çalışmalar oldukça azdır (Ekmekyapar *et al.* 1997). Bir başka çalışmada sodyum metaborat tetrahidrat bileşiğine ait kinetik parametreler Coats-Redfern tekniğiyle araştırılmış, oluşan reaksiyonun 1. Dereceden bir reaksiyon olduğu varsayılarak E ve k_0 hesaplamaları yapılmıştır (Kantürk vd 2008). Bir diğer araştırmada dehidrasyon işlemi uygulanan boraks ve tinkal cevherlerine ait kinetikler incelenmiştir. Uygulanan kinetik modeller vasıtasıyla boraks ve tinkalin frekans faktörleriyle aktivasyon enerjileri saptanmıştır. Kullanılan Coats-Redfern, Doyle, Kissinger ve McCarty modellerinin bir kıyaslaması yapılmış, Coats-Redfern modeli dışındaki diğer modellerde reaksiyon dereceleri belirlenemezken, Coats-Redfern modelinde reaksiyon adımıyla reaksiyon derecesi aynı zamanda belirlenebilmiştir (Ekmekyapar vd 1997).

Yılmaz (2014) tüvenan tinkalin kalsine edildiği çalışmasında TG-DTA analizleri ile şu sonuçları elde etmiştir; 20-600°C aralığındaki sıcaklıklarda tüvenan tinkal kalsine edildiği ağırlığından %45'e yakın bir kısmını kaybetmiş, ağırlık kayıplarında 85°C, 99°C ve 146°C sıcaklıklarda farklı üç endotermik pik tespit edilmiştir. Tinkal cevherinin 600°C civarı sıcaklıklarda bünye suyunun büyük bir kısmının giderilmiş olduğu da saptanmıştır. TGA yöntemiyle borikasitte termal bozunum sonrası kinetik parametrelerin araştırıldığı bir başka çalışmada da Suzuki ve Coats-Redfern modelleri kullanılmıştır. Araştırma sonucunda bu iki model mukayese edilmiş ve en iyi sonuçların Coats-Redfern modeli ile elde edildiği belirtilmiştir (Sevim vd 2006). Buna benzer bir diğer araştırmada üleksit cevheri kullanılmış, cevherin termal bozunumu TGA yöntemiyle incelenmiş, kinetik parametre hesaplamalarında ise yine Coats-Redfern modeli ile Suzuki modelinden yararlanılarak prosesin birinci derece olduğu, tane boyutundaki azalmaya bağlı olarak aktivasyon enerjisi ve frekans faktörlerinde

azalma olduğu belirtilmiştir (Tunç vd 1997). Kolemanitin fiziksel, kimyasal ve termal özelliklerinin incelendiği bir çalışmada kolemanit örneklerinin tamamının endotermik reaksiyonlar ile oluştuğu, termal ayrışmaların meydana geldiği 350-450°C'lik sıcaklık aralıklarında su kayıplarına uğradığı tespit edilmiştir. Elde edilen DTA eğrilerinde 389-404°C sıcaklık aralığındaki piklerin diğer sıcaklık aralıklarına göre daha keskin olduğu belirlenmiştir. 389-404°C aralığında kolemanit cevherindeki 5 mol'lük su kaybı olduğu, bunun da üçte bir oranında su kaybına denk geldiği hesaplanmıştır (Gündoğmaz ve Güler 2008; Celik and Suner 1995). Farklı cevher numunelerinde kristalleşme başlama sıcaklıklar 760-777°C arasındadır ve bu ekzotermik bir reaksiyonun oluştuğunu göstermektedir. Bu durumun, yapısal (-OH) hidroksil grupların bu sıcaklık aralıklarında oluşmasından, su ve borat zincirlerinin arasında birer hidrojen bağının kırılmasından kaynaklandığı belirtilmiştir (Waclawska *et al.* 1988). Cevher numunelerinin ilerleyen sürelerde 985-988°C'lere ulaşıldığında endotermik olarak 2. bir reaksiyonla ergidiği, amorf yapıya dönüştüğü de ortaya konmuştur. Ortam sıcaklığının artışıyla beraber elde edilen TG eğrileri sayesinde numunelerin hepsinin kütle değişimleri termobalans yardımıyla sürekli ölçülmüş, nem ve uçucu madde miktarlarında %20'den daha fazla bir kütle kaybı olduğu saptanmıştır (Arslan 2021). Azot atmosferinde termal kinetiklerin incelenmesinin yapıldığı bir çalışmada cevher olarak Hovlit ve İnvoit cevherleri kullanılmış, 2, 5, 10, 15 ve 20°C/dakikalık ısıtma hızlarında ve 30-900°C sıcaklık şartlarında termal analiz eğrileri (TG/DTG/DTA) çizilerek ağırlık kayıplarının belirlenmesine çalışılmıştır. Gerek hovlit cevherinde gerekse de İnvoit cevherinde kütle kayıplarının iki aşamalı olduğu belirlenmiştir (Arslan 2009). Üleksitin kalsinasyon kinetiklerinin incelendiği bir araştırmada ise, genetik algoritmayla Coats-Redfern modeli TG değerleriyle kinetiklerin elde edilmesi gerçekleştirilmiş ve Coats-Redfern yönteminin aktivasyon enerjisinin düşük olduğu reaksiyonlarda kullanılamayacağı belirlenmiştir (Okur ve Eymir 2003).

Bor Cevherlerine Uygulanan Kalsinasyon/Dehidrasyon İşlemleri

Genel olarak termal dekompozisyon esnasında dehidrasyon ile dehidroksilasyon şeklinde iki reaksiyonu gerçekleşmektedir. Bu işlemler sonucunda cevherlerin yapılarında, tatbik edilen sıcaklık ve zamana bağlı olarak, birtakım değişiklikler de oluşmaktadır. Dehidrasyon işlemiyle cevherlerin yapılarında bağlı olarak bulunan kristalizasyon suyu, dehidroksilasyon işleminde ise hidroksil birleşmesiyle oluşan su moleküllerinin uzaklaştırılması gerçekleşmektedir. 240 °C'den daha düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilen dehidrasyon işlemleri sonucunda daha gözenekli bir malzeme elde edilmekte ve bu sıcaklık arttıkça amorflaşma hızlanmakta, sert ve tamamıyla amorflaşmış bir yapı oluşmaktadır (Demirkıran vd 2018).

Bor cevherlerine uygulanan kalsinasyon işlemlerinde sıcaklık değerlerinin belirli seviyelerde olduğu durumlarda bünyelerindeki kristal sularının bir kısmı veya tamamı giderilebilmekte ve bu işlemlerde iç gerilmelerden kaynaklanan bir takım yapısal değişimlerin olduğu tespit edilmiştir. Bu çalışmaların bir kısmında cevherlerin yapılarında bulunan bu suyun ısıtma işlemler sonunda birden veya kademeli olarak bıraktığına dair sonuçlar elde edilmiştir. Kolemanit cevheri ile yapılan ısıtma işlemler sonucunda yapısındaki suyun belirli bir sıcaklık aralığında ani bir şekilde bıraktığı ve bu esnada oluşan iç gerilmeler sebebiyle yapılarının parçalandığı (dekrepitasyona uğradığı) ve toz haline geldiği, üleksit cevherinde ise bu suyun kademeli olarak ayrıldığı, herhangi bir parçalanma görülmediği, sert ve gözenekli bir yapının oluştuğu belirlenmiştir (Özbayoğlu 1997). Üleksit cevherinin kalsinasyonu ve optimizasyonu üzerine yapılan bir çalışmada, kalsinasyon sıcaklığının çözünme hızı üzerine etkileri araştırılmış ve asit konsantrasyonları ve kalsinasyon sıcaklığının artışıyla paralel olarak üleksitin çözünme hızının da arttığı belirlenmiştir (Çelik 2007). Kalsine üleksitin amonyum sülfat çözeltilerindeki çözünme kinetiğine dair bir araştırmada çözelti derişimi ile sıcaklığın artması ve katı/sıvı oranının azalması sonucunda reaksiyon hızında artış olduğu gözlenmiştir (Demirkıran vd 2018). Kalsinasyon ve dehidrasyon boraks için de önemli bir işlem olup, bu ısıtma işlemler sonrasında cevherdeki kütle kaybının neredeyse %45 civarlarında olduğu belirlenmiştir. Son yıllarda birçok kimyasal proseste susuz bor ürünleri temel hammadde olarak kullanılmakta ve çoğu sektörde tercih edilmektedir (Ekmeyapar *et al.* 1997). Ortalama %25 B₂O₃ içerikli tüvenan tinkal cevherlerinin büyük bir kısmı Kırka Bor İşletme Müdürlüğünde üretilmekte, kırma işlemleri konsantratör tesisinde yapılmakta, yüzeylerindeki killer suyla yıkanarak bertaraf edilmektedir. Zenginleştirme işlemleri sonucunda cevher tenörü %32 B₂O₃ seviyelerine çıkarıldıktan sonra kalsinasyon ile cevherin genişmesi sağlanmaktadır (Batar *et al.* 1998; Şahin ve Bultçu 2002; Şahin *et al.* 2005). Tüvenan tinkal cevherine kalsinasyonun uygulandığı bir çalışmada, önce kalsine ürün elde edilmiş daha sonra öğütülmüş, seperasyon işlemiyle killerin uzaklaştırılması sağlanarak kalsine tinkal elde edilmiştir. Kalsinasyon işlemleri 100- 500°C sıcaklıklarda yapılmış, kalsinasyon sırasında tinkal cevherinin yapısındaki kristalize su ısıtma sonucunda açığa çıkmış, genişleme gözlenmiş, çok yüksek poroziteli bir yapı oluşmuş ve oluşan bu genişleme yüzünden kırılğan, yoğunluğu nispeten daha düşük olan bir yapı elde edilmiştir (Yılmaz 2014).

Kimyasal bağlı suyun giderimine yönelik bor minerallerinin kalsinasyon proseslerinde su giderimi sırasında kısmen de olsa CO₂ ve karbonatlı yapılar da uzaklaştırılabilmektedir (Allen 1957; Griswold 1970). Yine kalsinasyonla bor cevherlerindeki kristal su giderimi esnasında cevher yapılarında iç gerilmeler oluşumu nedeniyle (özellikle) kolemanitin parçalandığı, üleksitin ise parçalanmadığı fakat gözenekli

bir yapıya dönüştüğü belirlenmiştir (Özbayoğlu 1997; Şener ve Özbayoğlu 1994). Ağırlık kayıplarına yönelik yapılan bir araştırmada farklı boyutlardaki üleksit cevherine kalsinasyon işlemi uygulanmış, sıcaklık ve süre sonlarında fırından alınan numuneler hassas terazide tartılarak ağırlık farkları hesaplanmıştır. Belirlenen ağırlık kaybı farkları sonrasında ne kadar su giderimi olduğu tespit edilmiş ve çalışmanın sonucunda 180 dakikadan sonra ağırlık kaybının olmadığı tespit edilmiştir (Selimoğlu 2018). %24 tenörlü Kırka yöresi tinkal cevheri kalsinasyonu ile ilgili araştırmada ise su giderimi sırasında patlamış mısır görünümünde bir cevherin olduğu, gevrek ve çok kolay ufalanabilir bir yapıya dönüştüğü belirtilmiştir (Batar *et al.* 1998).

Bor cevherlerine uygulanan termal işlemlerde ısı işlemlerin tümünün cevher numunelerinde etkili olduğu ve yapılarındaki kimyasal bağlı suyun bu proseslerle giderilebileceği, işlem aşamalarında gaz çıkışlarının olduğu, yüksek olmayan belirli sıcaklıklarda yapıldığında oksitlenmelerin oluşmayacağı belirlenmiştir (Kayandan vd 2004). Endüstriyel kullanımlarda bor cevherleri su ve gazlar içerikleri açısından önem arz etmektedir. Bünyesindeki kimyasal bağlı sularını kolaylıkla giderebildiğimiz cevher türleri ticari açıdan en çok aranan, ticari değeri en yüksek cevherlerdir. Çünkü su ve gazların mevcudiyeti cevherlerin ticari değerlerine olumsuz yönde etkilemektedir.

MATERYAL ve YÖNTEM

Deneylerde Kullanılan Materyaller

Isıl işlemler ve termal analizler için kullanılacak olan tüvenan üleksit cevher numuneleri ikişer kg olarak ETİ Madencilik Genel Müdürlüğü Bigadiç Bor İşletme Müdürlüğü'nden temin edilmiştir (Şekil 15). Cevherin B_2O_3 içeriği %43,1'dir (Tablo 3). Cevherin kimyasal analizi A.Ü. DAYTAM'da XPS yöntemi ile belirlenmiştir. XPS sonucunda elde edilen veriler kullanılarak cevherlerin bileşimindeki B_2O_3 , H_2O , Na_2O ve CaO miktarları stokiyometrik olarak hesaplanan miktarlarla ve Bigadiç Bor İşletme Müdürlüğü analiz sonuçları ile karşılaştırılmış ve doğrulanmıştır. Isıl işlem deneyleri için üleksit cevheri tane boyutu küçültme işlemlerine tabi tutularak Mühendislik Fakültesi laboratuvarlarında önce çeneli kırıcıdan geçirilerek kırılmış, bilyeli değirmende öğütme işlemi uygulanmış ve son olarak mekanik elekten elenerek tane boyutu sınıflandırması yapılmıştır. Eleme işlemleri 60 mesh (283 mikronluk 0,28 mmx0,28 mm göz aralıklı, 60 mesh, 0,14 mm tel çapı, 23,62 mm/delik adedi) ve 325 mesh (43 mikronluk 0,043 mmx0,043 mm göz aralığı, 325 mesh, 0,035 mm tel çapı, 127,952 mm/delik adedi) ölçülerindeki standart eleklerle yapılmıştır.



Şekil 15. Balıkesir-Bigadiç yöresinden temin edilen tüvenan üleksit cevheri

Tablo 3. Üleksit Cevherinin XPS Analiz Sonuçları

Bileşik	Üleksit
	%
B_2O_3	43,10
Na_2O	7,60
CaO	13,80
H_2O	35,40

Isıl işlem deneylerinde fırın sıcaklığı maksimum 1100°C olan (Nabertherm-Almanya) kül fırını kullanılmıştır (Şekil 16). Termal analizler için SII Nanotechnology-SII6000 Exstar TG/DTA 6300- NETZSCH STA 449F3 kullanılmıştır. Deneylerde ayrıca 35 mL’lik porselen krozeler, desikatör, hassas terazi (OHAUS-PA214C marka) ve muhtelif diğer deneysel malzemeler kullanılmıştır.



Şekil 16. Isıl işlem deneylerinde kullanılan laboratuvar tip fırın (max. 1100°C)

Yöntem

Cevher hazırlama

Isıl işlem deneylerinde kullanılacak olan üleksit cevheri önce tane boyutu küçültme işlemine hazırlık olarak 2 kilogramlık tüvenan cevherden konileme dörtlleme yöntemiyle önce birer kg numune alınarak ikinci bir konileme-dörtlleme yöntemi ile 500 grama indirilmiştir. Çeneli tip kırıcıda 250 mikrona (60 mesh) küçültmek amacıyla kırma işlemi ve 45 mikron (325 mesh) büyüklüğünde tane boyutu elde edebilmek için bilyeli tip değirmende öğütme işlemi uygulanmıştır. İstenilen boyutlara sahip tane boyutlu numuneler elde edildikten yine konileme-dörtlleme yöntemi ile bu numuneler 200’er g olarak eleme işlemlerine tabi tutulmuştur. Üleksit cevher numuneleri mekanik elek kullanılarak elenmiş ve elde edilen numuneler tekrar konileme-dörtlleme yöntemiyle ısıl işlem deneyleri için hazır hale getirilmiştir.

SEM-EDXS analizleri

Taramalı Elektron Mikroskopunda (SEM) görüntüleri yüksek voltajla hızlandırılmış elektron demetlerinin örnek üzerine odaklanarak örnek yüzeyini taraması, tarama esnasında elektron ve numunenin atomları arasındaki girişimler neticesinde oluşan etkilerin uygun algılayıcılar vasıtasıyla toplanması, elde edilen bilgilerin sinyal güçlendiricilerinden geçirilerek bir katot ışın tüpünün ekranına aktarılması yoluyla elde edilmektedir.

SEM, incelenecek olan örneğin yüzeyi odaklanmış bir elektron demetiyle taranarak o örneğin farklı ölçeklerde görüntülerini elde eden bir tür elektron mikroskobudur. SEM ile katı özellikteki (sıvı içermeyen) iletken/iletken olmayan, tekstil, metal, fiber, plastik, kum, polimer, polen veya çakıl gibi materyaller incelenmektedir. (<https://daytam.atauni.edu.tr>). SEM yönteminde 10-50 kV arası bir hızlandırma potansiyeli ile incelenen örneklerden SEI ve BEI görüntüleri alınarak bu görüntülerden EDS analizleri yapılmaktadır. EDS analizleriyle de çeşitli değerlendirmeler yapıp bir sonuca varılabilmektedir (Yılmaz vd 2018). Tüvenan üleksit cevherine ait SEM/EDXS analizleri A. Ü. DAYTAM laboratuvarlarında ZEISS CROSSBEAM 540 marka SEM cihazında Schottky Thermal Field Emitter elektron kaynağında, 0,8nm (15kV)-1,6nm (1kV) çözünürlükte, 50 ns/piksel tarama hızında yapılmıştır.

XRD analizleri

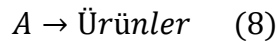
Kristal yapılar, uzayda (üç boyutlu) düzgün olarak tekrarlanan bir desen temelli atomik yapılara sahiptir. Kristal yapı ile bu yapı içindeki atomların dizilişlerinin X-ışını kırınım desenleriyle incelenmesi ilk olarak Max van Laue adlı bilim insanı tarafından gerçekleştirilmiştir. Malzemelerin atomik yapılarını görüntüleyebilmek ancak yüksek çözünürlüklü elektron mikroskoplarıyla mümkün olmaktadır. Bilinmeyen yapıların belirtilmesi ya da yapısal parametrelerin belirlenmesi için birtakım kırınım tekniklerinden yararlanılması gerekir. Katı materyallerin kristal yapılarının incelenmesinde en fazla kullanılan yöntem ise X-ışını kırınım (XRD) yöntemidir. X-ışını, elektron ve nötron kırınımı yöntemleriyle kristalin yapısına, kristalin mükemmelliği veya fazın saflığına, kristalin doğrultularına ve kristalin örgü sabitlerini belirlemeye ait bilgiler elde edilmektedir (Uyanık 2011). Kristalli yapıya sahip malzemelerin mineralojik bileşimlerinin belirlemek için XRD yöntemi kullanılmaktadır. Kimyasal bileşimi aynı fakat kristal yapısı farklı iki malzemenin ayırt edilebilmesi ancak XRD yöntemi ile mümkündür (Yılmaz vd 2018). Doğadaki maddelerin ve minerallerin çoğu bileşik halindedir ve %95'den fazlası bir kristal yapıya sahiptir. XRD yönteminin çalışma prensibi şu şekildedir; bakır bir levhaya hızlandırılmış olarak elektron demeti çarptırılmakta ve bu sayede bir X-ışını demeti elde edilmekte, toz, ince film, nano boyuttaki bir malzeme ya da katı numuneler üzerine bu ışın demeti gönderilmektedir. Bu malzemelerin üzerinden yansıyan/kırılan ışın demetleri bir detektör yardımıyla kaydedilip, malzemelerin kristal yapılarına has oluşan kırınımlara ait desenler incelenir ve bu sayede numunelerin yapısal/kimyasal özellikleri belirlenir (<https://daytam.atauni.edu.tr>). Deneyler sonunda elde edilen sonuçların yorumlanması için üleksit cevherinin yapı analizleri A. Ü. DAYTAM laboratuvarlarında XRD (PANalytical Empyrean) cihazı ile tarama aralığı 10-90°'de, tarama hızı 4 derece/dakikada, çalışma voltajı 5kV'da ve çalışma akımı da 40 mA'de yapılmıştır.

FTIR analizleri

FTIR farklı mikroorganizmalara ait kimyasal bileşimlerin karakterize edilmesi için kullanılabilen bir tekniktir. FTIR analizleri birçok grafikte desteklenmekte ve spektral verilerin analizlerini yapmaktadır. FTIR spektroskopisi gaz, katı ve sıvı numunelerin analizinde kullanılır. (Büyüksirt ve Kuleaşan 2014). FTIR analiziyle molekül ya da bileşik yapılı olan kimyasal bağlara ait tanımlayıcı birçok bilgi elde edilebilmektedir. FTIR ile IR aktif molekül özelliklerinin kullanılmasıyla inorganik ya da organik yapıya sahip gaz, katı ve sıvı numunelerinin kantitatif ve kalitatif analizleri yapılabilmektedir (<https://daytam.atauni.edu.tr>). Deney sonuçlarının yorumlanabilmesi için üleksit cevherine ait FTIR analizleri A. Ü. DAYTAM laboratuvarlarında Bruker VERTEX 70v FTIR marka (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) analiz cihazında ve MIR (4000-400) spektrum aralığında yapılmıştır.

Kinetik parametrelerin hesaplanması

Katı maddelerdeki termal değişme uğrama birçok termodinamik olayı kapsamaktadır. Bunlar; ısı ve kütle transferi, adsorpsiyon/desorpsiyon, fiziksel/kimyasal dönüşümlerdir. Bu termodinamik olaylar da ısıtma hızları, fırın atmosferi, sistemindeki numune miktarı, parçacık boyutları, termal iletkenlik gibi birçok işlevsel parametrelerden etkilenmektedir. Bu faktörler sebebiyle katı maddelerdeki değişimin fiziksel ya da kimyasal bir olayı ifade edecek genel bir eşitliğin tanımlanması ve olayın mekanizmasını aydınlatmak bir hayli zor olmaktadır. Bunun için, faydalanılan kaynak homojen reaksiyonların bilinen kinetik yaklaşımlarıdır (Çılgı 2004). Gaz, sıvı, çözelti halindeki homojen fazlarda genellikle meydana gelen;



olarak tanımlanan genel denklemde (Denklem 8) reaksiyonun hız terimi;

$$\frac{\partial x}{\partial t} = k \cdot (a - x)^n \quad (9)$$

şeklinde ifade edilmektedir (Denklem 9). Aynı yaklaşımla katı maddenin termal tepkimesine ait hız ifadesi ise Denklem 10 ve 11 ile tanımlanabilir;

$$\frac{\partial x}{\partial t} = k \cdot f(\alpha) \quad (10)$$

$$\alpha = \frac{W_i - W_t}{W_i - W_s} \quad (11)$$

Sıcaklığın bir fonksiyonu olan termal tepkimeye ait hız sabiti (k), Denklem 12'deki Arrhenius eşitliğiyle tanımlanabilir;

$$k = k_0 \cdot e^{\frac{-E}{RT}} \quad (12)$$

Daha sonra $f(\alpha)$ sıcaklıktan bağımsız olup Denklem 13 ile tanımlanmaktadır;

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n \quad (13)$$

Denklem 8'deki değerlerin yerine 12 ve 13 nolu denklemleri yazdığımızda 14 numaralı denklem elde edilir;

$$\frac{\partial x}{\partial t} = k_0 \cdot e^{\frac{-E}{RT}} \cdot (1 - \alpha)^n \quad (14)$$

Termal analizin yapıldığı numunede lineer bir sıcaklık artışı sağlayabilmek amacıyla programlanan ısıtma hızı; için 15 numaralı denklem yazılıp daha sonra 14 numaralı denklemde yerine yazılarak 16 numaralı denkleme dönüştürülmektedir;

$$\beta = \frac{\partial T}{\partial t} \quad (15)$$

$$\partial t = \left(\frac{\partial T}{\beta} \right) \quad (16)$$

$$\frac{\partial \alpha}{\partial T} \cdot \beta = k_0 \cdot e^{\frac{-E}{RT}} \cdot (1 - \alpha)^n \quad (17)$$

Elde edilen bu 17 numaralı denklem kinetik parametrelerin belirlenmesi için kullanılmakta olan temel bir bağıntıdır. Birçok teknik ve model bu bağlantı sayesinde geliştirilerek birçok uygulamalarda kullanılmaktadır (Çılgı 2004). Yukarıdaki verilen denklemlerde; k =reaksiyon hız sabiti, n =reaksiyon derecesi, a =tepkimeye giren maddenin başlangıç reaksiyonu, x =seçilmiş t süresinde reaksiyona giren reaktif konsantrasyonu, α =dönüşüm kütle kesri, W_i , W_t , W_s değerleri de sırasıyla, başlangıç, t anı ve olay sonundaki numunenin kütlesi, k_0 =frekans faktörü, E =tepkimeyi başlatan aktivasyon enerjisi, T =mutlak sıcaklık, R =gaz sabitidir.

TG, DTG ve DSC analizleri

Cevher veya katı malzemelerin ayrışmasının incelenmesi amacıyla farklı ısıtma hızlarında farklı termooanalitik (termogravimetrik ve diferansiyel termal analiz gibi) teknikler kullanılmakta ve incelenecek numunelerin sıcaklıkları gereken miktarlarda artırılmak kaydıyla ağırlıklarındaki, hacimlerindeki veya ısı kapasitelerindeki değişimler sürekli ölçülmek suretiyle yapılmaktadır. Termal analiz deneylerinde cevher hazırlama işlemleriyle elde edilen 325 mesh boyutlu üleksit cevherinin kimyasal ayrışması ve termal davranışlarının incelenmesi için TG, DTG ve DSC teknikleri vasıtasıyla analizleri yapılmıştır. Analizler Y. T. Ü Merkezi Araştırma Laboratuvarında SII Nanotechnology-SII6000 Exstar TG/DTA 6300- NETZSCH STA 449F3

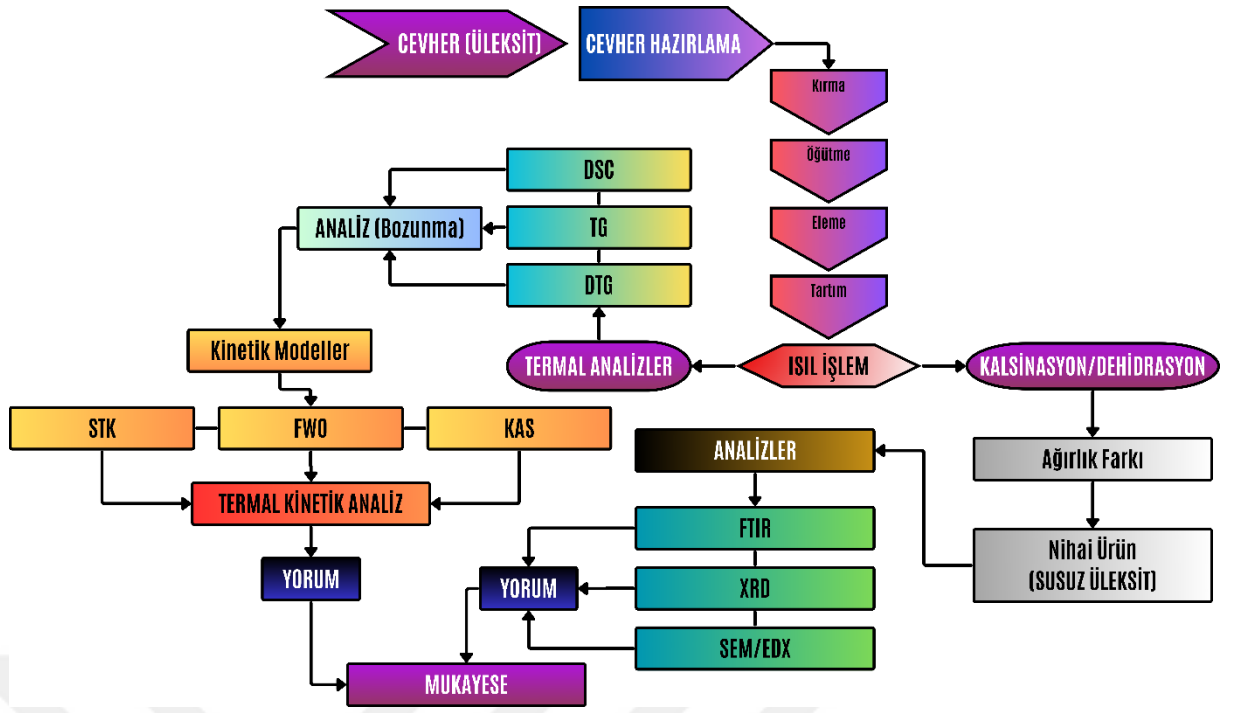
cihazında, 25°C/2.0(K/min)/950°C aralığında, PtRh20 85 µL with lid and Al₂O₃ liner potada, N₂/O₂ atmosferde, 2, 5, 10 ve 20°C/(K/min)/950°C aralıklarında gerçekleştirilmiştir. TG/DTG/DSC ölçümlerinin yapıldığı cihaz içine yerleştirilen kroze de numune yükü, zaman ve sıcaklığın bir fonksiyonu olarak kütledeki değişimin sürekli ölçümünde, her analiz için numune beslemesi 8-10 mg olarak yapılmıştır. Termal gravimetrik deneyleri 0,833 mL/s nitrojen akışı ile 0,333 K/s sabit ısıtma hızı şartlarında, DTA testleri ise 0,833 mL/s nitrojen akışında fakat 0,083, 0,167, 0,333 ve 0,500 K/s ısıtma hızlarında yapılmıştır. TG ve DTA sonuçlarına göre üleksit cevherinin ısıtma hızları ve bozunma sıcaklıkları belirlenmiştir. Tüvenan üleksit cevher yapısına ait farklı katı hal mekanizmalarından elde edilen aktivasyon enerjileri 2, 5, 10 ve 20K/dk ısıtma hızlarında ayrı ayrı hesaplanarak Tablo 8 de verilmiştir.

Kalsinasyon işlemleri

Kalsinasyon işlemlerinde fırın sıcaklığı belirlenen aralıklara göre ayarlanarak porselen krozelere 1-3-5 g üleksit cevheri konulup, fırına yerleştirilmiş ve belirlenen her bir parametreye (Tablo 4) göre deneyler başlatılmıştır. Belirlenen süreler içinde tamamlanan deneyler sonunda kalsine edilen numuneler fırından alınarak krozelerle birlikte bir desikatörde 15-20 dakika soğumaları için bekletilmiş ve daha sonra hassas terazide tartımları yapılarak ısıtma işlem sonunda elde edilen ağırlık farkları hesaplanmıştır.

Tablo 4. Üleksit Cevheri Isıl İşlem Parametreleri

CEVHER	PARAMETRELER	SEVİYE
Üleksit	Kalsinasyon sıcaklığı (K)	273-323-373-423-473-523-573-623-673-723-773-823-873-923-973-1023
	Kalsinasyon süresi (h)	1-2-4-6
	Cevher miktarı (g)	1-3-5



Şekil 17. Proses akım şeması

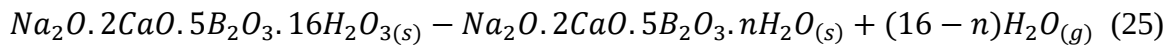
ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

Üleksit Cevherinin Kalsinasyonu

Isıl işlem olarak uygulanan kalsinasyon çalışmasında belirlenen süreler sonunda belli oranlardaki üleksit cevher numunelerinin yapısındaki kristal su, ortama verilen ısı ile giderilmeye çalışılmıştır. Isıl işlem uygulaması numunelerin sabit bir ağırlığa gelinceye kadar bir kül fırını içinde tutulması şeklinde yapılmış, belirlenen bu süreler sonunda üleksit numuneleri fırından çıkarılmış ve bir desikatörde 15-20 dakika soğutularak hassas terazide tartılmıştır. Sıcaklık parametrelerine göre her bir numunenin kalsinasyon ya da ayrışma sonucunda belirlenen ağırlık değişimleri hesaplanmıştır. Üleksit cevheri için uygulanan ısıl işlemler sonucunda elde edilen değerler Tablo 5’de verilmiştir. Üleksit cevherinin kimyasal bileşimindeki B_2O_3 içeriği A. Ü. DAYTAM laboratuvarlarında XPS yöntemi ile %43,14 olarak belirlenmiştir. XPS yönteminde elde edilen veriler ışığında üleksit cevherinin bileşimindeki B_2O_3 , Na_2O , CaO ve H_2O miktarları stokiometrik olarak hesaplanmış ve Tablo 3’deki değerler ile mukayese edilmiştir.

Susuzlaştırma işlemlerinde kullanılan üleksit cevheri 1, 3 ve 5’er gram olarak tartılarak porselen krozelerde kül fırınına konulmuş, fırın sıcaklığı 273K’den başlanarak (50’şer K artırılmak kaydıyla) 1023K’e kadar ayarlanmış ve ısıl işlemlere başlanmıştır. Her bir deney belirlenen parametreler ışığında gerçekleştirilmiş ve her sıcaklık sonunda fırından çıkarılan numuneler soğutulmuş, tartılmış ve ağırlık farkları belirlenmiştir. Üleksit cevherinin kimyasal formülüne ($Na_2O.2CaO.5B_2O_3.16H_2O$) göre; 1 g B_2O_3 ’ün su içeriği 0,3542 g iken, ısıl işlem deneyleri sonucunda 1023K sıcaklığa ulaşıldığında ve 6 saatlik süreler sonucunda, %66,62 B_2O_3 ve %0,26 H_2O seviyelerine ulaşılmıştır (Kayandan vd 2004; ETİ maden 2020). Isıl işlem deneyleri sonucunda üleksit yapısında çatlaklar ve 423 K’den sonra B_2O_3 ’ün çözünürlüğünde azalmalar görülmüştür (Demirkıran vd 2018).

Üleksit termal işlemler esnasında, dehidratasyon sıcaklığına bağlı olarak bünyesindeki (hidrat) su ihtivasının bir kısmını kaybetmektedir. Üleksite ait dehidratasyon reaksiyonu Denklem 25);



şeklindedir. Denklem 22’deki n, ısıl işlem sonrasında katıda kalan su (mol) sayısıdır. Isıl işlem esnasında üleksit, kristal suyunu temelde sıcaklığa bağlı olarak kaybetmektedir. Üleksit cevherinin kristal yapısındaki değişimler, kalsine edilmiş cevherlerden daha kolay reaksiyona girmesi ve kalsine edilmemiş örneklerden daha yüksek oranlarda çözünme sağlamaktadır

(Künkül and Demirkıran 2007). Deneyler sonunda üleksit bünyesinde bulunan su miktarlarındaki azalma numunelerin fırına konulduğu ilk sıcaklık aralığında (273-323 K) başlamakta ve yaklaşık %0,02 seviyelerinde olup sıcaklık arttıkça bu değer de artmaktadır. 623-673 K'den sonra ise bünye suyundaki değişim neredeyse sıfırlanmakta ve herhangi bir azalma söz konusu olmamaktadır. Daha sonra üleksitin ısıtma işlem deneylerinden elde edilen verilerle belirlenen B_2O_3 , Na_2O , CaO ve H_2O miktarlarında görülen değişimler değerlendirilmiştir.

Katıların ayrışma sıcaklığı (sıcaklık, tane boyutu, basınç, ısıtma hızı gibi) birçok faktöre bağlı olup, incelenen örneklerin termal sertleşmesi esnasında sertleşme durumlarındaki kurutma-ön ısıtma sıcaklıklarına karar vermekte kullanılmaktadır. Cevherlerin termal davranışlarına göre sertleşme adımları dizayn edilmektedir. Üleksit cevherinin kimyasal bileşiminde bulunan Na ve Ca kristal su ile bileşik halindedir ve bünye neminden dolayı da birtakım özel problemler teşkil etmektedir. Üleksit cevherinin kristal yapısında görülen değişiklikler vasıtasıyla, ısıtma işlemleri sonunda (kalsine edilmiş) cevherin daha kolay reaksiyona girmesini ve ısıtma işlem uygulanmamış bir numuneden (yani kalsine edilmemiş numuneden) daha yüksek oranlarda çözünmesine neden olur. Genel olarak 423-433 K'lerden (150-160°C) sonra çözünme hızı azalmaktadır. Bu, ısıtma işlem görmemiş bir üleksit cevherinin belirgin bir gözenekliliğe sahip olmasıyla açıklanabilir. 423-433 K'e (150-160°C) kadar ısıtılmasıyla cevherdeki bu gözeneklilik, artabilmekte, fakat bu sıcaklıklardan sonra azalabilmektedir. Çoğunlukla bu sıcaklık aralığından sonraki sıcaklıklarda sinterleşme görülebilmektedir.

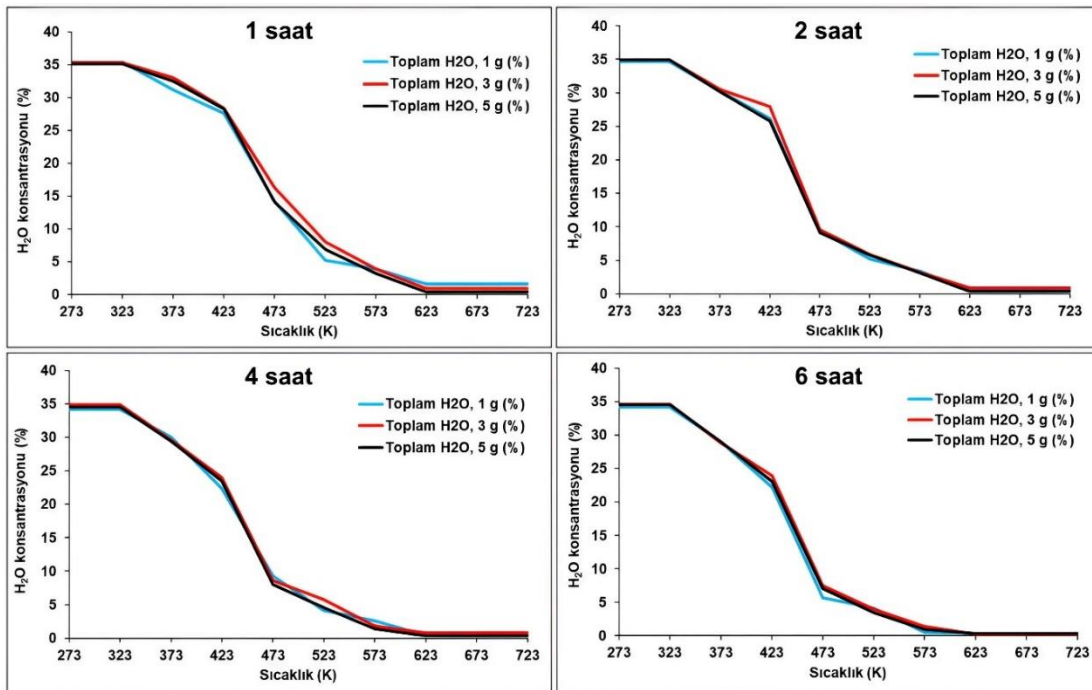
Yapılan çalışmalarda üleksit cevherinin sinterleşme hızının sıcaklığın artmasıyla arttığı, sinterleşmenin sonucunda üleksit taneciklerinin gözenekliliğinde azalma ve dolayısıyla çözünme hızlarında da azalmaya da neden olmaktadır (Künkül and Demirkıran 2007; Yılmaz 2014). Tüvenan üleksit numunelerinin termal analiz eğrileri de dikkate alınarak incelendiğinde, tüvenan üleksit cevherinin termal ayrışmasının üç aşamalı olduğu, birinci aşamanın 300K seviyelerinde başladığı ve 450 K'e kadar devam ettiğini göstermektedir. Yaklaşık 423 ve 453 K'de kısmen örtüşen iki DTG pik noktası gözlemlenmiş ve yaklaşık %36'lık ağırlık kayıpları meydana gelmiştir. Tepkime 513 K'de yavaşlamış sonra 650-680 K'de tekrar hızlanmış ve ağırlıktaki değişim %90'ın üzerine çıkmıştır. Üçüncü aşamada ise 950 K seviyelerinde gerçekleşmiş ve su kaybı %99 seviyelerine ulaşarak 1050 K seviyelerinde neredeyse tamamen durmuştur (Şekil 28, Şekil 29) (Şener *et al.* 2000).

Tablo 5. Üleksit Cevherine Ait Kalsinasyon Deney Sonuçları

Süre (h)	Üleksit miktarı (g)	Dehidrasyon sonrası cevherdeki konsantrasyon değişimleri (%)									
		Sıcaklık (K)	B ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	H ₂ O	Sıcaklık (K)	B ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	H ₂ O
1	1	323	43,14	13,80	7,64	35,42	523	63,29	20,25	11,21	5,24
2			43,65	13,97	7,73	34,66		63,34	20,27	11,22	5,17
4			43,96	14,07	7,79	34,18		64,01	20,48	11,34	4,17
6			43,96	14,07	7,79	34,18		64,05	20,49	11,35	4,11
1	3		43,21	13,83	7,65	35,31		61,42	19,65	10,88	8,04
2			43,49	13,92	7,70	34,89		62,91	20,13	11,14	5,82
4			43,54	13,93	7,71	34,81		62,93	20,14	11,15	5,79
6			43,7	13,98	7,74	34,58		64,18	20,54	11,37	3,91
1	5		43,3	13,86	7,67	35,17		62,21	19,91	11,02	6,87
2			43,49	13,92	7,7	34,89		62,95	20,14	11,15	5,76
4			43,72	13,99	7,75	34,54		63,71	20,39	11,29	4,62
6			43,74	14	7,75	34,51		64,52	20,65	11,43	3,4
1	1	373	45,96	14,71	8,14	31,19	573	64,18	20,54	11,37	3,91
2			46,58	14,9	8,25	30,27		64,52	20,65	11,43	3,40
4			46,76	14,96	8,28	30,00		65,04	20,81	11,52	2,63
6			47,39	15,17	8,40	29,04		66,46	21,27	11,77	0,49
1	3		44,72	14,31	7,92	33,05		64,20	20,55	11,37	3,88
2			46,43	14,86	8,22	30,49		64,64	20,68	11,45	3,23
4			47,00	15,04	8,33	29,64		65,57	20,98	11,61	1,84
6			47,52	15,21	8,42	28,86		65,86	21,08	11,67	1,39
1	5		45,11	14,43	7,99	32,47		64,65	20,69	11,45	3,22
2			46,67	14,93	8,27	30,14		64,73	20,71	11,47	3,09
4			47,15	15,09	8,35	29,4		65,89	21,08	11,67	1,36
6			47,39	15,17	8,4	29,04		66,17	21,18	11,72	0,93
1	1	423	48,34	15,47	8,56	27,63	623	65,74	21,04	11,65	1,57
2			49,32	15,78	8,74	26,16		66,46	21,27	11,77	0,49
4			51,85	16,59	9,18	22,38		66,50	21,28	11,78	0,44
6			51,96	16,63	9,20	22,21		66,57	21,30	11,79	0,33
1	3		47,83	15,31	8,47	28,39		66,16	21,17	11,72	0,94
2			48,15	15,41	8,53	27,92		66,19	21,18	11,72	0,91
4			50,73	16,23	8,99	24,05		66,27	21,21	11,74	0,78
6			50,83	16,27	9,00	23,89		66,62	21,32	11,8	0,26
1	5		47,88	15,32	8,48	28,32		66,54	21,29	11,79	0,38
2			49,56	15,86	8,78	25,8		66,53	21,29	11,79	0,37
4			51,08	16,35	9,05	23,52		66,56	21,30	11,79	0,35
6			51,39	16,44	9,1	23,07		66,57	21,30	11,79	0,34
1	1	473	57,36	18,35	10,16	14,13	673	65,74	21,04	11,65	1,57
2			60,50	19,36	10,72	9,42		66,46	21,27	11,77	0,49
4			60,55	19,38	10,73	9,35		66,50	21,28	11,78	0,44
6			63,01	20,16	11,16	5,66		66,57	21,30	11,79	0,33
1	3		55,95	17,90	9,91	16,24		66,16	21,17	11,72	0,94
2			60,40	19,33	10,70	9,57		66,19	21,18	11,72	0,91
4			61,01	19,52	10,81	8,66		66,27	21,21	11,74	0,78
6			61,79	19,77	10,94	7,50		66,62	21,32	11,80	0,26
1	5		57,41	18,37	10,17	14,05		66,54	21,29	11,79	0,38
2			60,68	19,42	10,75	9,15		66,53	21,29	11,79	0,37
4			61,42	19,65	10,88	8,04		66,56	21,30	11,79	0,35
6			62,08	19,87	11	7,06		66,57	21,30	11,79	0,34

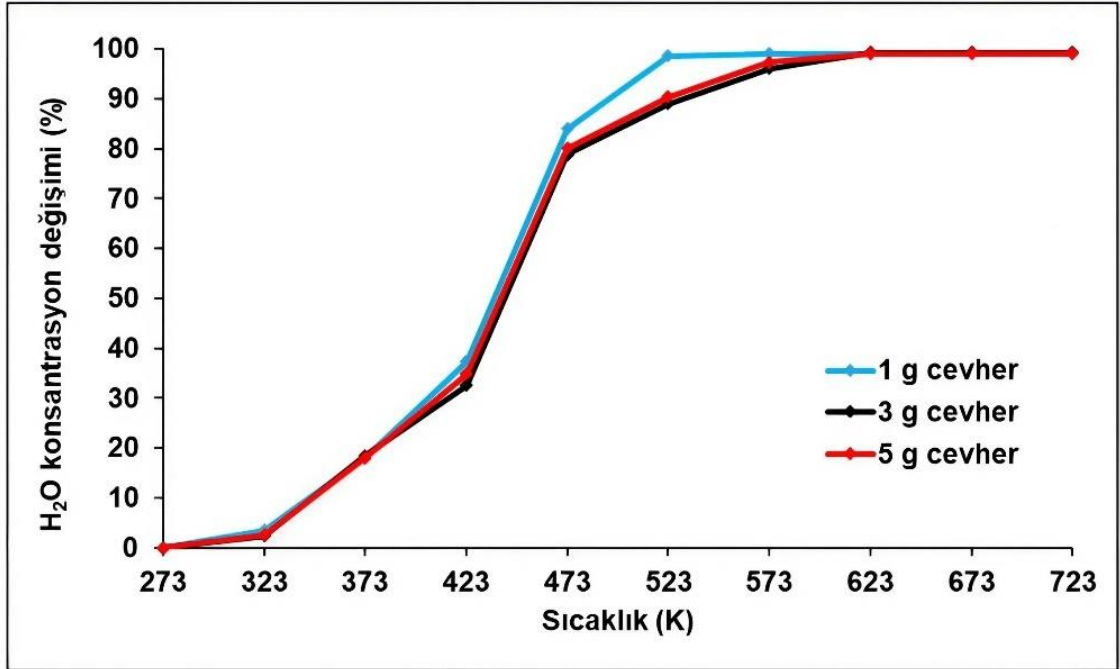
H₂O Konsantrasyon Değişimi

Isıl işlem deneyleri başlangıcında üleksit cevherinin %35,42 H₂O içeriği deneyler sonunda yaklaşık %0,26 seviyelerine kadar düşürülmüştür. Tablo 5'deki veriler ışığında çizilen grafikler ve analizler amaçlanan su giderimi miktarlarına ulaşıldığını göstermektedir. Tablo 5'deki değerlere göre çizilen grafiklerde H₂O konsantrasyon değişiminin sıcaklığa (K) bağlı olarak değişimleri ısıl işlem süreleri baz alınarak hazırlanmıştır. 1, 2, 4 ve 6 saatlik süre sonunda 1, 3 ve 5 gramlık üleksit numunelerinin % H₂O konsantrasyon değişimleri Şekil 18'de verilmiştir. Şekiller incelendiğinde başlangıç konsantrasyonuna göre su giderim yüzdesi 323 K için en fazla 1 g üleksit cevherinde ve yaklaşık %3,5 olarak gerçekleşmiştir. 3 ve 5 g cevherler için ise sırasıyla %2,37 ve %2,57 seviyelerinde bir su giderimi elde edilmiştir. 373 K'de üç miktar için yaklaşık %18 civarı olurken, 423 K için 1 g cevher numunesindeki su giderim miktarı %37,3 ile en yüksek değer elde edilmiştir. 3 g cevherde su giderimi %32,55 ve 5 g cevherde %34,87 olarak hesaplanmıştır. 473 K için de benzer sonuçlar bulunurken en yüksek su giderimi 1 g üleksit cevherinde yaklaşık %84,02 olmuştur. 523 K'de ise en yüksek su giderimi 5 g cevherde %90,4 iken 1 ve 3 g cevherlerde %88 seviyelerinde bir su giderimi elde edilmiştir. 573 K için yine en yüksek su giderimi 1 g cevherde ve %98,62 olurken 5 g cevherde %96,08, 5g cevherde ise %97,37'lik bir su giderimi elde edilmiştir. 623 K'den sonra su giderimi neredeyse tamamlanmış olup cevherdeki suyun tamamı giderilirken 1, 3 ve 5 g cevherlerdeki su giderim oranları %99 seviyelerine ulaşmış ve 673 K'den sonra çok fazla bir değişim görülmemiştir.



Şekil 18. 1, 3 ve 5 gramlık üleksit cevherinde 1, 2, 4 ve 6 saatlik kalsinasyon süresinde H₂O konsantrasyon miktarları (%)

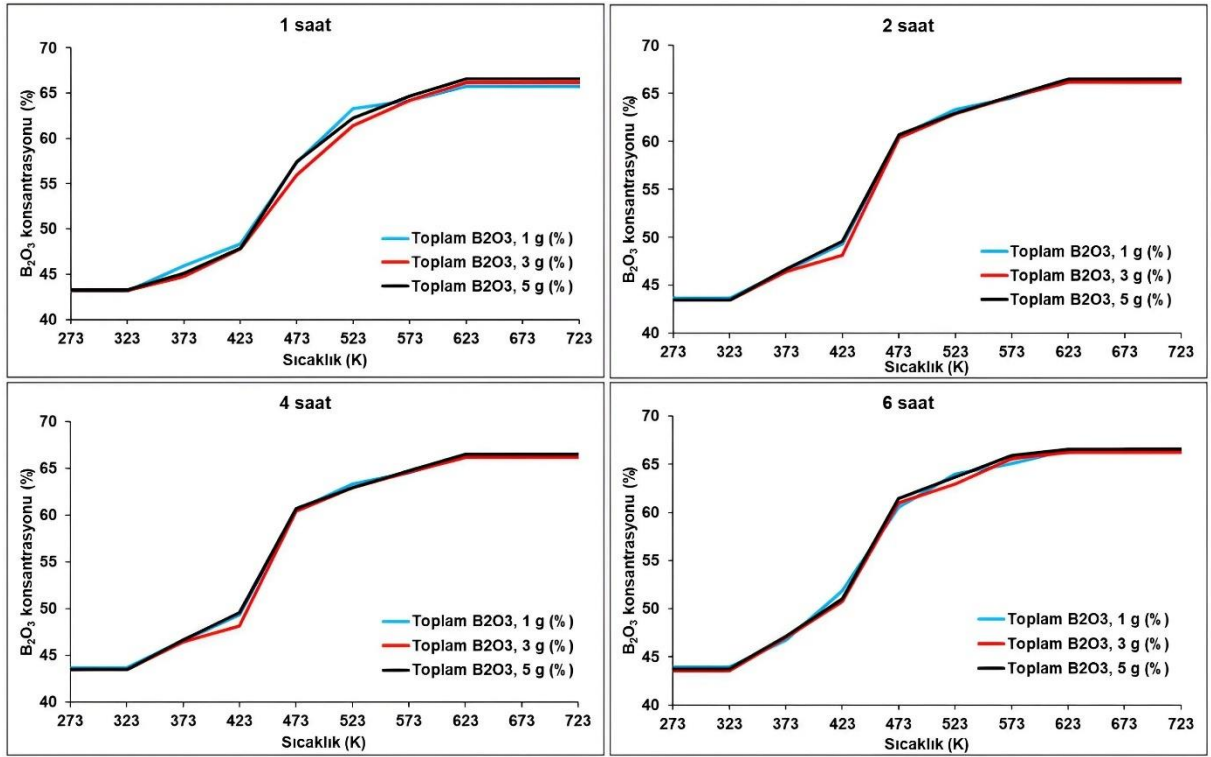
Isıl işlem esnasında sıcaklıkların yükselmesiyle birlikte su giderim oranları da artmaktadır. Üleksit cevherinin bünye suyu 623 K sıcaklığına kadar belirli oranlarla artış göstermekte ve bu sıcaklıktan sonra bünye suyunun neredeyse tamamını bırakmaktadır. Su giderim oranları cevher miktarlarına bağlı olarak değişim göstermekle birlikte en yüksek verimler çoğunlukla 1 g cevher numunesinde elde edilmiştir. 5 g cevherde ise su giderim yüzdesi en düşük olan parametre olarak belirlenmiştir. Şekil 19'da 1 ila 6 saatlik süreler sonunda 1, 3 ve 5 gramlık üleksit numunelerinin başlangıç su miktarına göre değişimleri verilmiştir. Şekil 19'a göre %99'luk su giderimi ilk olarak 1 g cevher numunesinde kaydedilmiştir. 1 g cevher numunesinde 6 saat sonunda ve 523 K sıcaklığında %99'a yakın bir oranda su giderimi elde edilmişken 3 ve 5 gramlık numunelerde bu orana 573 K sıcaklığında ulaşılabilmiştir.



Şekil 19. Üleksit cevherinin su giderim verimleri

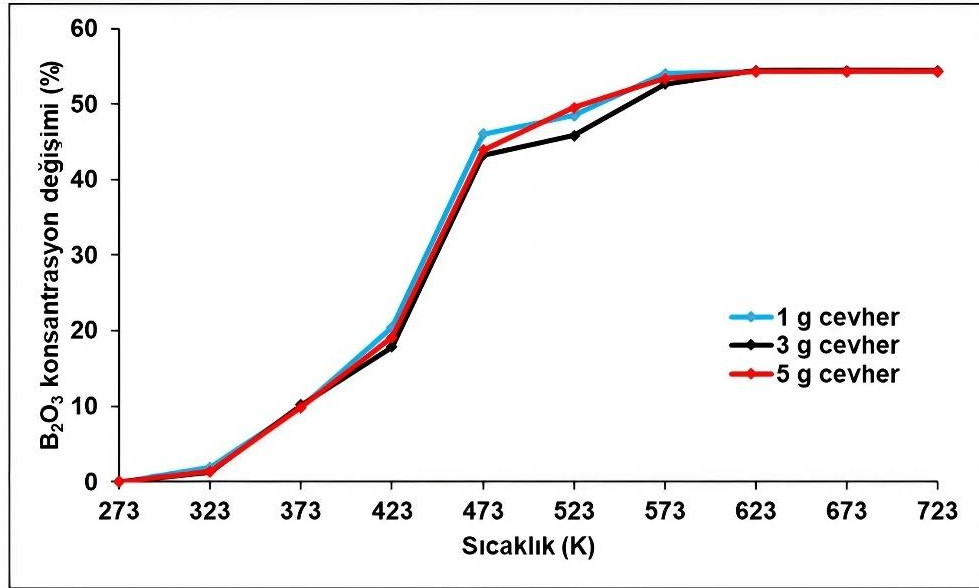
B₂O₃ Konsantrasyon Değişimi

Isıl işlemler sonucunda kalsine edilen üleksit cevherinde kristalize su içeriği azaldıkça yani su giderim verimi arttıkça B₂O₃, CaO ve Na₂O oranları da birbirine paralel olarak artmaktadır. Isıl işlem deneylerinin başlangıcında %43,14 olan B₂O₃ miktarı 573 K sıcaklığına kadar, 1, 3 ve 5 gramlık üleksit numunelerinde yaklaşık %66-67 seviyelerine kadar çıkmıştır. Şekil 20 incelendiğinde; 4 ve 6 saatlik süre sonunda en yüksek B₂O₃ konsantrasyonu 1 g cevher için 473 K sıcaklıkta 6 saatlik süre sonunda %66,46 ile maksimum değerlere ulaşırken 623 K sıcaklıkta 1, 2, 4 ve 6 saatlik sürelerde tüm cevher numunelerinde %66,5 seviyelerinde sabitlenmiştir.



Şekil 20. Üleksit cevherinin 1, 2, 4 ve 6 saatlik ısıtım sonrasında B_2O_3 konsantrasyonlarındaki değişim (%)

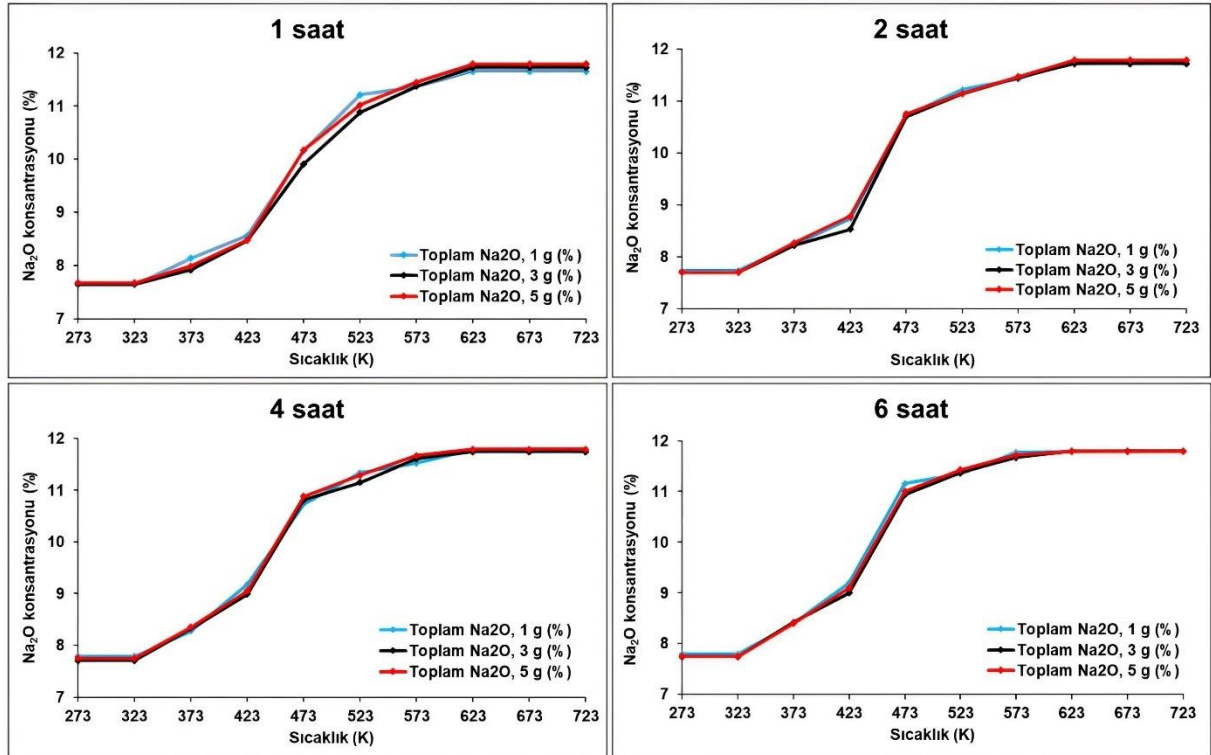
Isıl işlem deneyleri sonunda B_2O_3 konsantrasyonlarındaki değişimler H_2O gideriminin aksine bünye suyundaki azalma arttıkça artmaktadır. Cevher miktarları açısından bakıldığında ısıtım sürelerine göre çok az bir oranda olmakla beraber en yüksek B_2O_3 konsantrasyonları 5 g cevher numunelerinde elde edilmiştir. B_2O_3 konsantrasyon verimleri değerlendirildiğinde ise, başlangıç konsantrasyonuna göre 323, 423, 473 ve 573 K sıcaklıklarında 6 saatlik süre sonunda en yüksek konsantrasyon artış yüzdeleri 1 g üleksit cevherinde görülürken, 373 ve 623 K sıcaklıklarında 3 g cevher numunelerinde maksimum verim elde edilmiş ve sadece 523 K sıcaklığında en yüksek B_2O_3 konsantrasyon verimine 5 g 5 g üleksit numunesinde ulaşılmıştır. Isıl işlem deneyleri sonucunda cevherin bünye suyunun giderim oranına bağlı olarak B_2O_3 konsantrasyonlarının da arttığı belirlenmiştir. Bu artışların 3 ve 5 g üleksit numunelerinde birbirine yakın değerlerde olduğu fakat 1 gramlık üleksit numunelerinde biraz daha yüksek olduğu ortaya konmuştur (Şekil 21). Şekil 15 incelendiğinde kalsine üleksit cevherinin B_2O_3 konsantrasyonlarının 623 K sıcaklığında 1, 3 ve 5 gramlık numunelerde %54-55 verimlere ulaştığı belirlenmiştir.



Şekil 21. Üleksit cevherinin B₂O₃ verimleri

Na₂O Konsantrasyon Değişimi

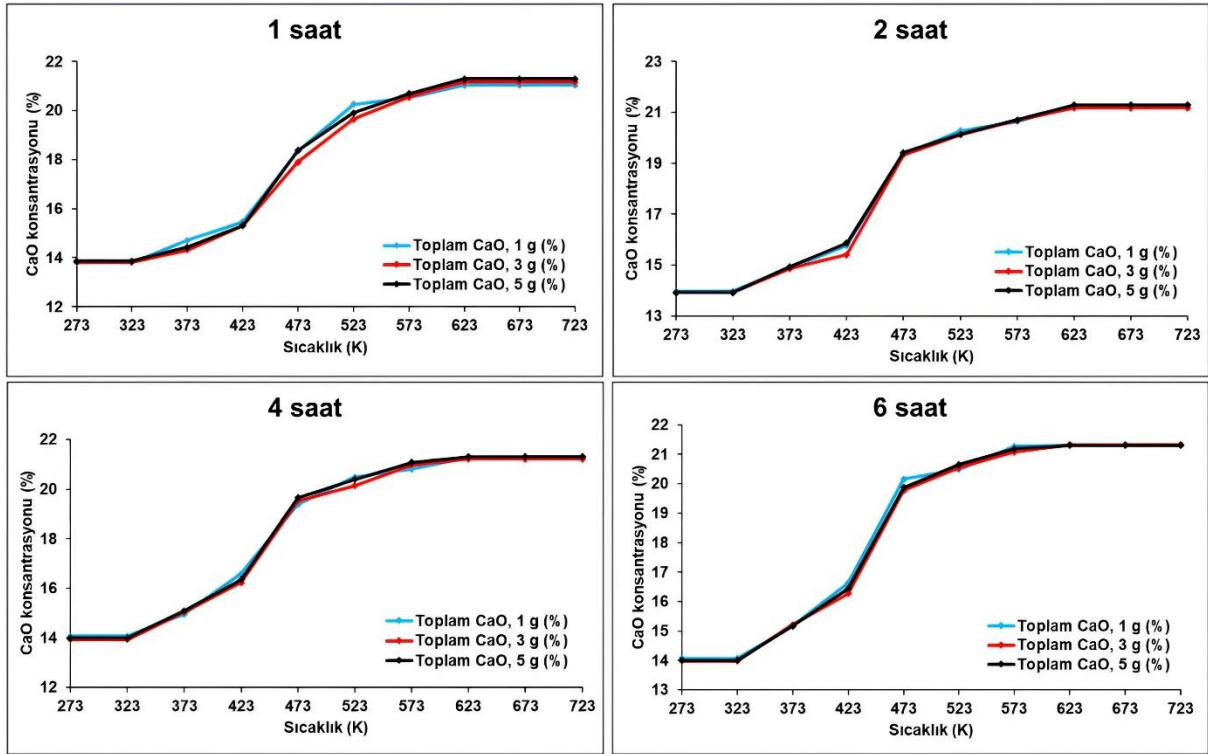
Isıl işlem deneyleri sonunda B₂O₃ konsantrasyonlarındaki değişimlerle benzer şekilde cevherdeki bünye suyunun azalması ile Na₂O konsantrasyonları da artış göstermektedir. Kalsinasyon deneyleri başlangıcında %7,64 olan Na₂O miktarı 623 K ve sonrası sıcaklıklarda, 1, 3 ve 5 g cevher numunelerinde yaklaşık %11,8 seviyelerine çıkmıştır (Şekil 22). Na₂O konsantrasyonlarının artış verimleri de B₂O₃ verimlerine benzer oranlarda artmaktadır.



Şekil 22. Üleksit cevherinin 1, 2, 4 ve 6 saatlik ısıtılma sonrası Na₂O konsantrasyonlarındaki değişim (%)

CaO Konsantrasyon Değişimi

Isıl işlem deneyleri sonunda B_2O_3 konsantrasyonlarındaki değişimlerle benzer şekilde cevherdeki bünye suyunun azalması ile CaO konsantrasyonları da artış göstermektedir. Kalsinasyon deneyleri başlangıcında %13,80 olan CaO miktarı 623 K ve sonrası sıcaklıklarda, 1, 3 ve 5 g cevher numunelerinde yaklaşık %21,3 seviyelerine çıkmıştır (Şekil 23). CaO konsantrasyonlarının artış verimleri de B_2O_3 verimlerine benzer oranlarda artmaktadır.

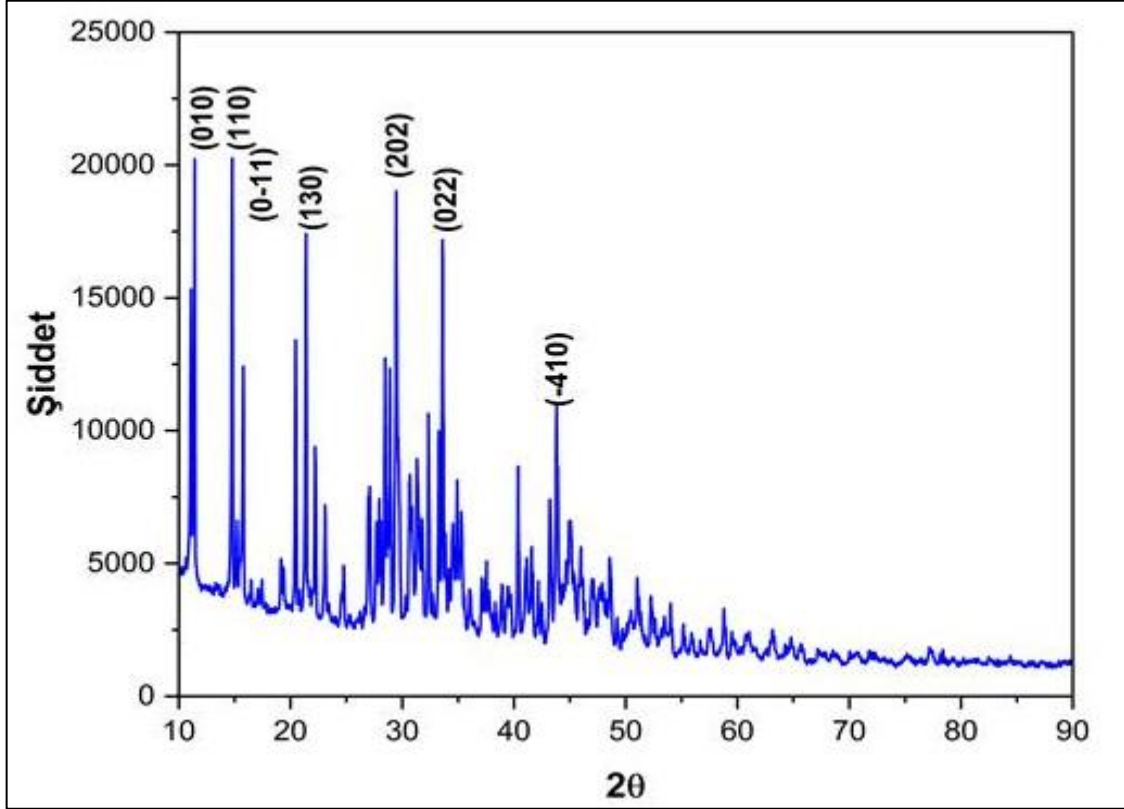


Şekil 23. Üleksit cevherinin 1, 2, 4 ve 6 saatlik ısıl işlem sonrasında CaO konsantrasyonlarındaki değişim (%)

XRD Sonuçları

Tüvenan üleksit cevherine ait XRD spektrumu Şekil 24'de ve EDS grafiği Şekil 26'da verilmiştir. Üleksit piklerinin varlığı numunenin saflığını doğruladığını göstermiştir. Spektrumda yer alan ve belirgin piklere karşılık gelen düzlemlerde kırılım açısı değeri 50'den sonra kolemanit piklerine rastlanılmış olup (010), (110), (0-11), (130), (202) ve (-410) yapısı kristal dönüşümün çoğunlukta olduğu görülmektedir. Grafiklerde yapıda belirgin kırınım pikleri boraksın triklinik yapıya sahip olduğunu göstermektedir. Sonuçlar tüm kırınım piklerinin üleksit cevherine ait olduğunu ortaya koymuştur. Ayırt edici kırınım pikleri üleksitin triklinik bir yapıya sahip olduğunu göstermektedir (JCPDS kart no. 00-007-0277). Bu malzemelerin birim hücreleri sodyum (Na), kalsiyum (Ca) ve bor (B) merkezli çok sayıda polihedrondan oluşmaktadır (Topçu *et al.* 2024). Sonuçlar, katı tozun $CaCO_3$ ve CaB_2O_4 pikleri içerdiğini göstermektedir. XRD ayrıca katı tozdaki tüm piklerin kalsit ve aragonit fazlarıyla

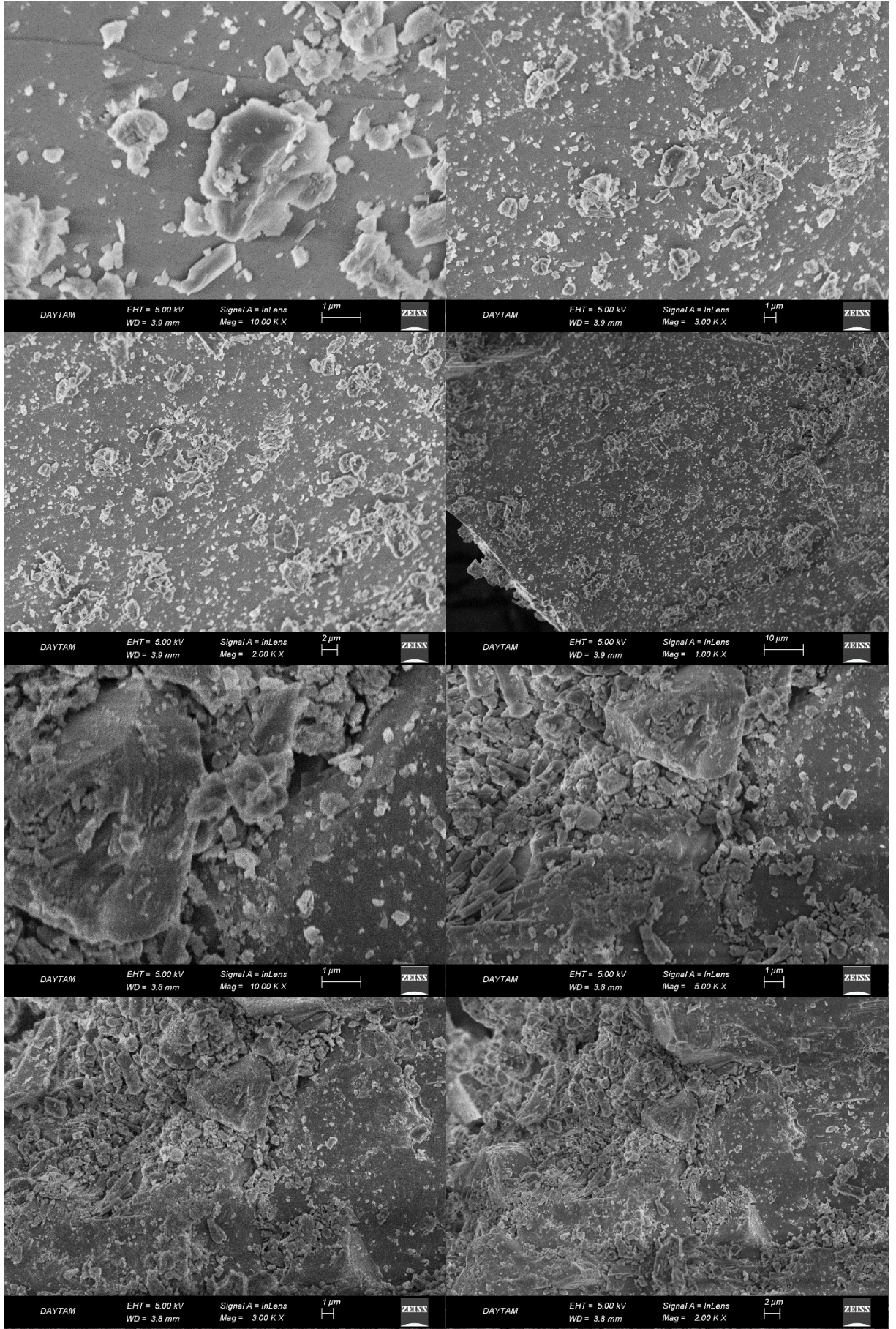
eşleştğini ortaya koymuştur (Özekmekçi and Çopur 2020). Bu, Şekil 27'deki FTIR sonucuyla da uyumludur. Üleksit cevherinin kimyasal analizleri Tablo 3'de verilmiştir.



Şekil 24. Tüvenan üleksit numunesine ait XRD spektrumu

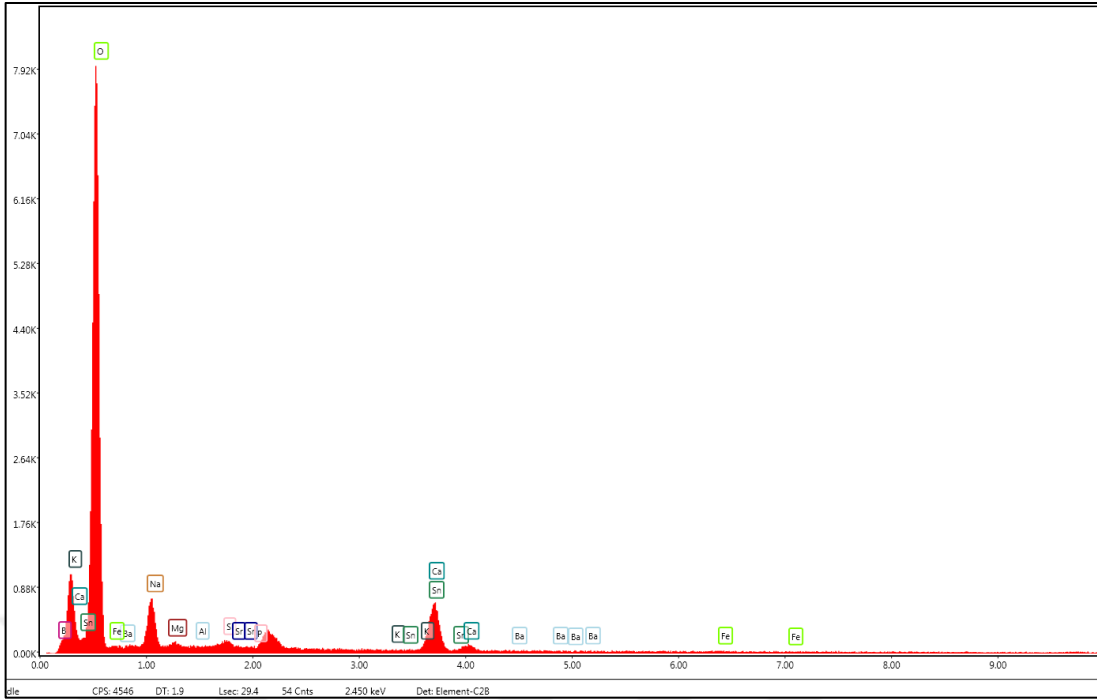
SEM-EDS Sonuçları

Tüvenan üleksit cevherine ait SEM görüntüleri Şekil 25'de verilmiştir. SEM incelemelerinde, tüvenan numunenin matris boyunca iyi kristalleşmiş paralel lifli kristal agregalarından oluştuğu gözlemlenmiştir. Bu ayrı kristallerin arasında bölünmüş düzlemlerin olduğu görülmektedir (Şener *et al.* 2000). Özellikle öğütme işlemleri sonunda üleksitin amorf, lifli veya iğnemi bir yapıya dönüştüğü, liflerin uzun, ince düz ya da hafif bükülmüş şekillerde pürüzsüz veya çatlaklı/kırıklı, çatlakların mikro ölçülerde oluştuğu ve kırık yüzeylerin meydana geldiği ve daha homojen bir yapıya dönüştüğü gözlenmektedir (Topaksu *et al.* 2015; Canımkbey 2020).



Şekil 25. Üleksit numunesine ait farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri

kV:15 Mag: 10000 Takeoff angle: 35,77 Amp. Time(μ s): 0,96 Resolution: (eV) 133.1959



Şekil 26. Üleksit numunesinin EDS grafiği

Tablo 6. Tüvenan Üleksit Numunesinin EDS Analiz Sonuçları

Element	Weight %	Atomic %	Error %	Net Int.	K Ratio	Z	A	F
O.K.	73,29	79,19	7,20	2181,81	0,34	1,03	0,45	1,00
B K	6,28	10,04	30,20	22,98	0,01	1,03	0,22	1,00
NaK	5,62	4,22	13,60	128,60	0,02	0,93	0,42	1,00
MgK	0,48	0,34	24,73	17,26	0,00	0,94	0,55	1,00
Al K	0,02	0,01	99,99	0,64	0,00	0,91	0,69	1,01
SiK	0,60	0,37	16,76	29,25	0,00	0,92	0,80	1,01
Sr L	0,00	0,00	99,99	0,02	0,00	0,69	0,99	1,00
P K	0,70	0,39	6,14	27,76	0,01	0,89	0,87	1,01
K K	0,00	0,00	99,99	0,11	0,00	0,85	1,00	1,08
CaK	12,20	5,26	3,99	283,61	0,11	0,87	1,00	1,01
Sn L	0,08	0,01	80,86	0,91	0,00	0,64	1,10	1,00
Ba L	0,37	0,05	71,88	2,33	0,00	0,60	1,07	1,00
Fe K	0,36	0,11	67,24	3,55	0,00	0,76	1,00	1,07

FTIR Analiz Sonuçları

Üleksit cevherinin kimyasal formülü genellikle $\text{NaCaB}_5\text{O}_6(\text{OH})_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ şeklindedir. FTIR, bu tür minerallerin fonksiyonel gruplarını tanımlamakta sıklıkla kullanılmaktadır. Üleksit FTIR spektrumunda genellikle görülen karakteristik bölgeler şunlardır;

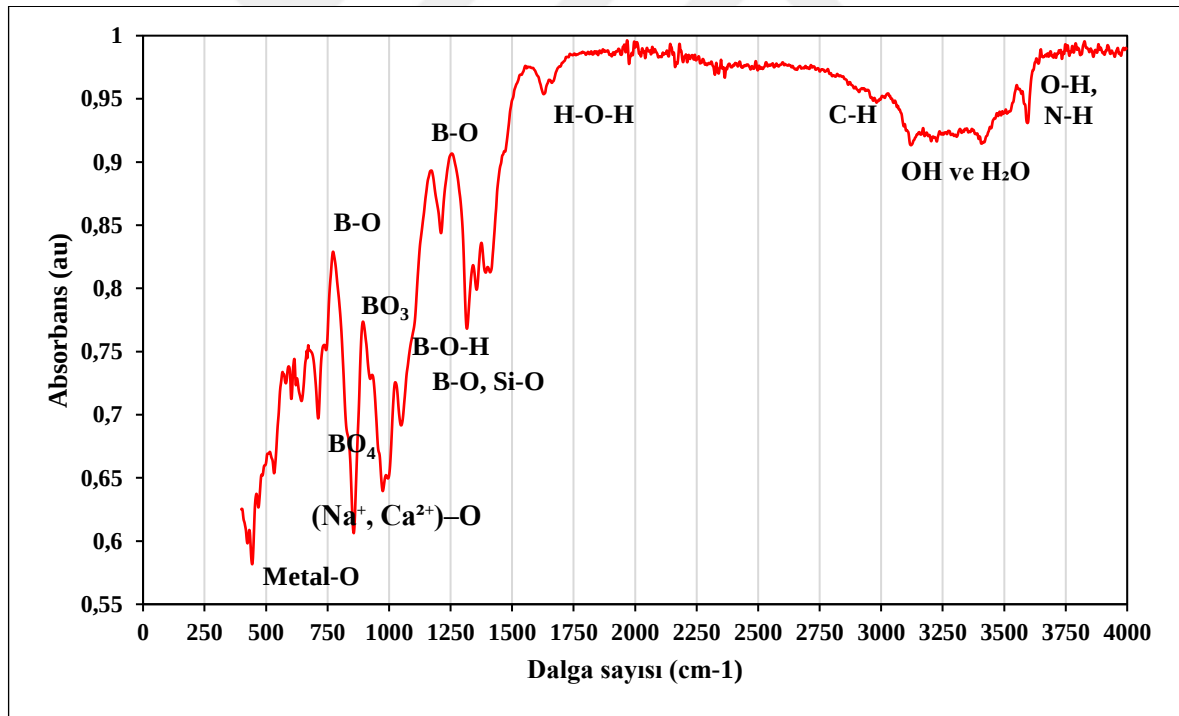
OH ve H₂O Titreşimleri (3200–3600 cm⁻¹ aralığı): Geniş bir genlikli bant, yapısal hidroksil (OH⁻) grupları ve su moleküllerine ait O–H gerilme titreşimlerinden kaynaklanır. Bu bölge, üleksitin hidratlı yapısından dolayı baskındır.

H–O–H Bükülme Titreşimi ($\sim 1600\text{--}1650\text{ cm}^{-1}$): Su moleküllerinin deformasyon titreşimidir. Bu pik, üleksitin hidratlı yapısının kanıtıdır.

B–O Titreşimleri ($1200\text{--}800\text{ cm}^{-1}$ aralığı): Bor-oksijen bağlarına ait asimetrik ve simetrik gerilme titreşimleri bu bölgede görünür. Üleksitteki $[\text{BO}_3]^{3-}$ ve $[\text{BO}_4]^{5-}$ yapılarına karşılık gelen titreşimler bu aralıktadır. Örneğin; $\sim 1190\text{--}1170\text{ cm}^{-1}$: B–O–H asimetrik gerilme, $\sim 1050\text{--}1020\text{ cm}^{-1}$: BO_3 trigonal gruplar, $\sim 920\text{--}880\text{ cm}^{-1}$: BO_4 tetrahedral gruplar.

Düşük Frekanslı Bölgeler ($800\text{--}400\text{ cm}^{-1}$): Metal (Na^+ , Ca^{2+})–O bağlarına, kafes titreşimlerine ve borat yapılarına ait bükülme modları görünür.

FTIR spektrumu sayesinde üleksitin: Hidratlı doğası (su içeriği) doğrulanabilir, bor yapı birimleri (BO_3 ve BO_4) ayırt edilebilir ve Mineral saflığı veya safsızlıkları (örneğin kalsit, dolomit karışımları) tespit edilebilir. Bu veriler, üleksit cevherinin saflık analizi, ısıl işlem davranışı ya da endüstriyel kullanım öncesi karakterizasyonu açısından oldukça kritiktir. Şekil 27’de üleksit cevherine ait FTIR spektrumu verilmiştir (Kantürk et al. 2008; Yoğurtcuoğlu 2022; Stella et al. 2008).



Şekil 27. Üleksit numunesine ait FTIR spektrumu

Şekil 17 incelendiğinde, geniş pikler ($\sim 3400\text{ cm}^{-1}$); O-H gerilmesi, H-bağlanma ve yapısal su içeriğini, keskin pikler; belirgin fonksiyonel grupları, geniş ve yoğun pikler ise mineral hidratasyonunu göstermektedir. $\sim 1650\text{ cm}^{-1}$ pik bölgeleri; H-O-H bükülme ve hidratasyonun kanıtını, $\sim 1200\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki pik bölgeleri; BO_3 trigonal ve borun

karakteristik piklerini, $\sim 950\text{--}850\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki pik bölgeleri; BO_4 tetrahedral yapıları ve $<800\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki pik bölgeleri; Ca–O, Na–O bağları + kafes titreşimlerini göstermektedir.

Termal Analiz Sonuçları

Termogravimetrik analizler SII Nanotechnology-SII6000 Exstar TG/DTA 6300-NETZSCH STA 449F3 cihazında ve hava ortamında (FORMAT:NETZSCH5, INSTRUMENT: NETZSCH STA 449F3, SENSITIVITY: 10-10-2022, REFERENCE: Pt- Al_2O_3 , PURGE1MFC: AIR (80/20) 250.3 ml/min, PURGE2MFC: NITROGEN 250.0 ml/min, TG RANGE/mg:35000, RANGE:25°C/2.0 (K/min)/950°C) şartlarında 90 ml dak.⁻¹ akış hızında ve 10°C dak.⁻¹ ısıtma hızında 1300 K sıcaklığa kadar yapılmıştır. TG analizleri sonucunda elde edilen verilerle TG, DTG ve DSC eğrileri elde edilmiştir. Bu grafikler Şekil 28, 29 ve 30'da verilmiştir.

Üleksit Cevherinin Termal Ayrışması

Termal analiz uygulamalarında incelenen malzemelerde ısı etkilerinin sebep olduğu ağırlık kayıplarının hızları eş zamanlı olarak ölçülememektedir. Bu yüzden DTG (derivatografik termal analiz) yöntemi geliştirilmiştir. TG analizleri termal olarak malzemelerin ağırlıklarında görülen değişimler sırasında oluşan dönüşümlerini, bu dönüşümlerin nerelerde başlayıp nerelerde bittiğini ve malzemelerin karakteristik sıcaklıklarını DTA eğrilerine göre çok daha kesin ve net olarak ortaya koyabilmektedir (Alp, Y. vd 1997). Termal analiz çalışmalarında genellikle malzemelerin ısıl bozunum özelliklerinin ortaya çıkarıldığı TG veya DTG grafikleri çizilerek analizleri yapılmaktadır. TG yöntemiyle malzemenin kütle kayıpları sıcaklığa bağlı olarak gösterilmekte, DTG yönteminde ise çizilen grafiklerle kütle kayıplarına ait hızlar gösterilmektedir (Açıkalın ve Gözke 2021). 28, 29 ve 30'da üleksit cevher numunesinin 250 mL/dk. debide, azot gazı atmosferinde, 1300 K sıcaklığına kadar 2, 5, 10 ve 20 K/dakikada elde edilen TG, DTG ve DSC eğrileri verilmiştir.

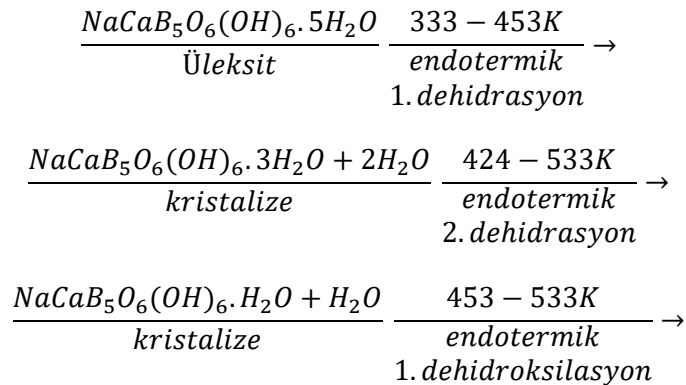
TG ve DTG analizleri, üleksitin termal ayrışmasının yaklaşık 300 K seviyelerinde başladığını ve 450 K'e kadar devam ettiğini göstermektedir. Yaklaşık 423 ve 453 K'de kısmen örtüşen iki DTG tepe noktası gözlemlenmiş ve yaklaşık %37'lik ağırlık kayıpları meydana gelmiştir. Tepkime 513 K'de yavaşlamış sonra 650-680 K'de tekrar hızlanmış ve ağırlıktaki değişim %90'ın üzerine çıkmıştır. Ağırlıktaki bu değişim yaklaşık 900 K seviyelerine kadar devam etmiş ve 1050 K seviyelerinde neredeyse tamamen durmuştur (Şekil 28, 29 ve 30) (Şener *et al.* 2000).

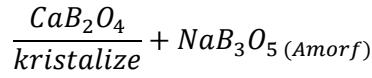
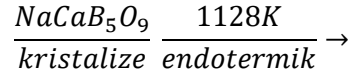
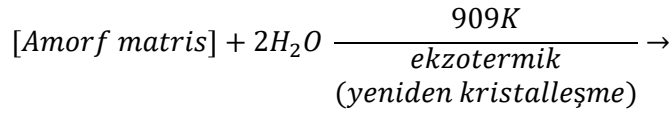
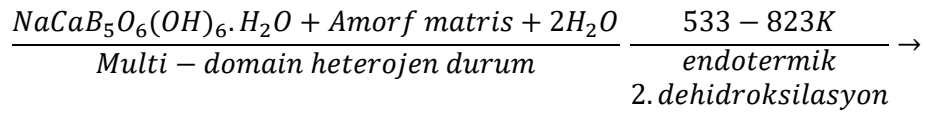
Tüvenan üleksit cevher numunesi denklem (25)'e göre, ısınmanın tesiriyle ayrışmaya başlamakta ve kütle kayıpları 300 K'in üzerindeki sıcaklıklarda başlamaktadır. Üleksitin

ayrışması, üç endotermik DTG piki gösteren iki aşamalı dehidratasyonla başlamıştır (Şekil 28 ve Şekil 29). Dehidrasyonun ilk aşamasında, 300 K'de %3,5'lik bir H₂O uzaklaştırılmıştır. Bu ilk faz, 38±206 ASTM standardına göre indekslenen NaCaB₅O₆(OH)₆3H₂O olarak tanımlandı. İkinci aşama, 320-463 K aralığında meydana gelmiş, 433K ve 463 K'de iki endotermik pik görülmüştür; burada %37 ve %57 oranında H₂O iki aşamalı dehidrasyonla uzaklaştırılmıştır. Bu faz, 38±207 ASTM standardına göre indekslenen NaCaB₅O₆(OH)₆H₂O olarak tanımlanmıştır. Termal işlemler sonucunda oluşan reaksiyonlar birkaç aşamalı ayrışmayla (dehidrasyon ve dehidroksilasyon olarak) devam ederek 361 K, 433 K ve 463 K'de üç farklı DTG pikleri elde edilmiştir. Dehidroksilasyon reaksiyonunun ilk aşaması 445 K-493 K aralığında meydana gelmiştir. OH grupları, polihedronlardaki az miktarlarda OH gruplarını koruyarak polihedronlardan gelen serbest H₂O moleküllerinden ayrılmıştır. Kafes içindeki bağların gücü açısından, OH grupları Ca²⁺ katyonlarından daha güçlü olarak Na ile bağlanmakta (Stoch and Waclawska 1993; Şener *et al.* 2000) ve Ca²⁺ ve OH grupları arasındaki bağlar ilk dehidroksilasyon aşamasında (445K-493K) seçici olarak kırılmaktadır. Öte yandan, Na ile bağlantılı OH grupları, 533 K-773 K gibi geniş bir sıcaklık aralığında dehidroksilasyonun ikinci aşaması sırasında uzaklaştırılabilir.

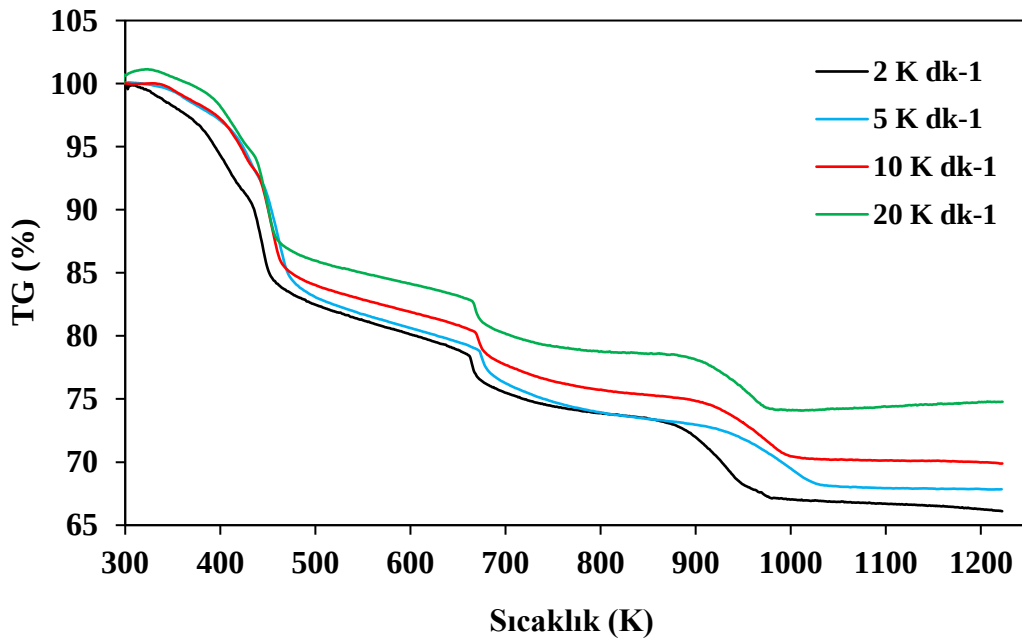
Dehidroksilasyon sırasında, 450 K'in üzerindeki sıcaklıklarda amorfizasyon gözlenmiş ve yapı 500K seviyelerinde tamamen amorf bulundu. 650 K sıcaklıklarından sonra yeni bir kristalin faz gözlenmiştir. 37±827 ASTM standardına göre NaCaB₅O₉ olarak tanımlanan bu yapı 873 K ve 973 K'de kalsine edilmiş tüvenan üleksit cevherinde de görülmüştür. 673 K'de kalsine edilmiş üleksitin XRD deseni, NaCaB₅O₉'un yanında yeni bir kristal fazın varlığını göstermektedir. Bu, ASTM standardı 32±0155 tarafından indekslenen CaCO₃ ve CaB₂O₄ olarak tanımlanmıştır. 1123 K'den sonra, NaCaB₅O₉'un sodyum taşıyan bileşeni büyük olasılıkla NaB₃O₅ olarak amorf halde kalmıştır.

DTA ve XRD incelemelerinden elde edilen sonuçlara göre, ısıtılma sırasında üleksitin yapısında meydana gelen genel termal reaksiyonlar aşağıdaki gibi verilmiştir (Şener *et al.* 2000):



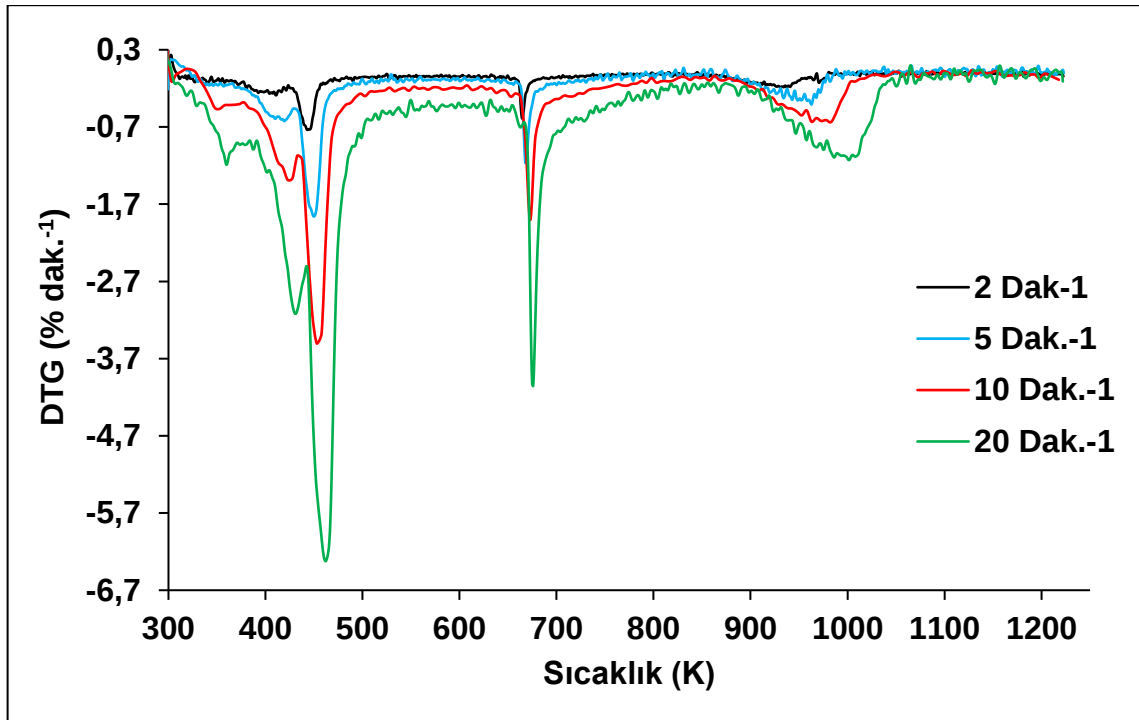


Şekil 28’de üleksit numunesinin 2, 5, 10 ve 20 K/dakikada ısıtma hızlarındaki ısı bozunma eğrilerinin üç basamaklı olarak meydana geldiği görülmektedir. Birinci basamak 300-460 K aralığında, ikinci basamak 460-690 K aralığında, üçüncü basamak 690-1035 K aralığında oluşmuştur. En düşük bozunum sıcaklığı 2 K/dakikada en yüksek bozunum sıcaklığı ise 20 K/dakika⁻¹’de görülmektedir. Kütle kaybı açısından incelendiğinde ise birinci basamakta en yüksek kütle kaybı 2 K/dak ısıtma hızında, en düşük kütle kaybı ise 5 K/dak ısıtma hızında elde edilmiştir. İkinci ve üçüncü basamaklarda da benzer sonuçlar elde edilmiştir. Bu sonuçlar FTIR analizi ile de uyumludur. TG eğrisindeki 300–600 K (yaklaşık 27–327°C) aralığında belirgin bir kütle kaybı görülmekte, bu da genellikle yapısal suyun (hidratların) uzaklaşmasıyla ilişkilidir. Bu, FTIR’de gözlenen geniş OH– ve H₂O bantlarını desteklemektedir. Daha yüksek sıcaklıklarda (700 K ve sonrası) azalan TG eğimi ise artık sadece susuz borat yapısının kaldığı ve stabil hale geldiği anlamına gelmektedir.



Şekil 28. Üleksit cevherinin 2, 5, 10 ve 20 K/dakika ısıtma hızlarındaki TG eğrileri

Üleksit cevherinin DTG eğrileri incelendiğinde ise, Şekil 29'da en büyük kütle kayıplarının hızları, şekildeki piklerle temsil edilmektedir. Şekil 29 incelendiğinde, ilk basamakta 350 K, 410 K ve 450 K'de üç reaksiyon oluşmuş ve üç basamaklı ağırlık kaybı oluşmuştur. En yüksek pik 20 K/dakika^{-1} sıcaklıkta meydana gelmiştir. İkinci en büyük pik değerleri 676 K ve 1050 K değerlerinde elde edilmiştir. Üleksit cevherinin su kaybı başlangıcı kalsinasyon deneyleri sonucunda elde edilen verilerle uyumlu olarak yaklaşık 300-400 K aralığında gerçekleşmektedir. Bu pik değerlerine ait basamakların ısıl bozunma karakteristikleri belirlendiği takdirde o basamakların kinetik hesaplamalarının da yapılması mümkün hale gelmektedir.



Şekil 29. Üleksit cevherinin 2, 5, 10 ve 20 K/dakika ısıtma hızlarındaki DTG eğrileri

DSC analizi, üleksit cevherinin ısıtıldıkça hangi fiziksel veya kimyasal değişimlere uğradığını anlamamıza yaramaktadır. Dehidratasyon (Su Kaybı) olayında; üleksit yapısında kristal su barındırdığı için ilk endotermik pikler genellikle 373–523 K arasında görülmektedir. Bu bölge, fiziksel bağlı suyun (kristal yapısındaki suyun) buharlaşmasını temsil etmektedir. Dehidrokalsilasyon yani yapısal bozunmalar ise 523-723 K aralığında görülen endotermik pik ile meydana gelir ve bu da hidroksil gruplarının ($-\text{OH}$) yapıdan ayrılması ve yapının bozulmaya başlaması anlamına gelmektedir. Daha yüksek (873 K) sıcaklıklarda bor bileşiklerinin daha kararlı formlara dönüşmesi ve bu sırada ekzotermik tepkimeler görülmektedir.

Şekil 30 incelendiğinde; 350–450 K ($77\text{--}177^\circ\text{C}$) civarında ilk endotermik pik görülmekte, bu bölge, kristal yapıya bağlı fiziksel suyun (serbest su) uzaklaştığını göstermektedir. Daha düşük sıcaklıklarda gözlenen bu olay, ısıtma hızı arttıkça daha yüksek

sıcaklıklara kaymaktadır. 450–650 K (177–377°C) aralığında ikinci belirgin endotermik pik yapısal (kimyasal olarak bağlı) suyun ve hidroksil gruplarının ayrıldığı bölgeyi yani dehidroksilasyon olayını göstermektedir. Bu tepkime, minerali oluşturan borik asit türevlerinin parçalanması ile ilgilidir. 800–1000 K (527–727°C) aralığında zayıf bir endotermik/ekzotermik geçiş görülmektedir. Burada borik yapıların kararlı hale dönüşmesi, B_2O_3 gibi bor oksitlerinin oluşumunun gerçekleşmiş olduğu tahmin edilmektedir. Özellikle hızlı ısıtma hızlarında bu bölge daha belirginleşebilmektedir.

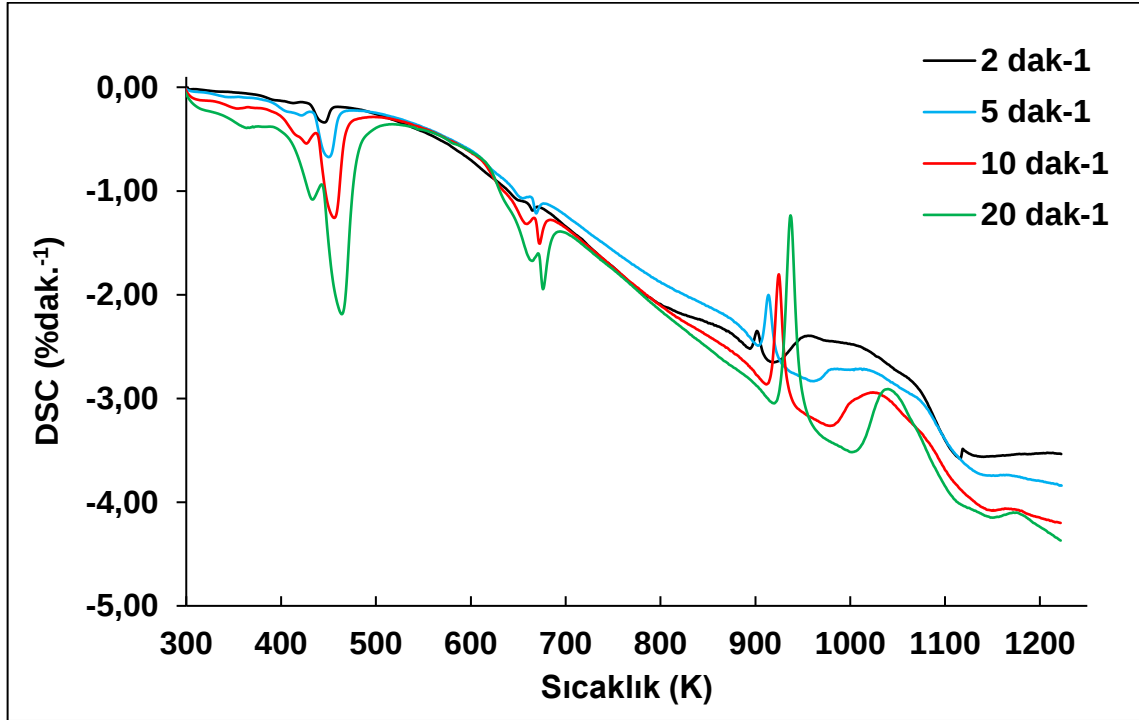
Şekil 30'dan anlaşıldığı üzere; tüm tepkiler ısıtma hızı arttıkça daha yüksek sıcaklıkta meydana gelmektedir. Bu, DSC analizinin tipik bir özelliğidir ve hızlı ısıtma daha az zaman ve olayların geç başlaması anlamına gelmektedir. Isıtma hızı ayrıca piklerin yüksekliğini ve keskinliğini de etkilemekte; daha hızlı ısıtma, pikleri biraz daha geniş ve sönük hale getirebilmektedir.

2, 5, 10, 20 K/dk⁻¹'lik ısıtma hızları, DSC analizinde kullanılan sıcaklık artış hızlarıdır. Bu hız arttıkça numune daha hızlı ısınmakta, endotermik olaylar (örneğin su kaybı) daha yüksek sıcaklıklarda gerçekleşmeye başlamakta, bu durum da grafikteki piklerin daha yüksek sıcaklıklara kaymasına neden olmaktadır. Piklerin bu şekilde kaymasının nedenleri ise; tepkime için gerekli zamanın azalması (Örneğin, daha hızlı ısıtıldığında iç yapısı henüz hazır olmadan sıcaklık artar. Bu yüzden tepkime "gecikmeli" başlar.) ve ısı transferi sınırlamaları (Örneğin iç kısmı ile dış kısmı arasında sıcaklık farkı oluşabilir. Bu da olayların daha yüksek sıcaklıkta görünmesine neden olur.) olmasından dolayıdır.

Şekil 30 incelendiğinde; su kaybının olduğu ilk pikte 2 K/dakika ısıtma hızında yaklaşık 370 K sıcaklığında, 5 K/dakika ısıtma hızında yaklaşık 390 K sıcaklığında, 10 K/dakika ısıtma hızında yaklaşık 410 K sıcaklığında ve 20 K/dakika ısıtma hızında yaklaşık 440K sıcaklığında kaymalar görülmektedir. Yapısal OH kaybının gerçekleştiği ikinci pikin olduğu tepkimede ise 2 K/dakika ısıtma hızında yaklaşık 540 K sıcaklığında, 5 K/dakika ısıtma hızında yaklaşık 570 K sıcaklığında, 10 K/dakika ısıtma hızında yaklaşık 600 K sıcaklığında ve 20 K/dakika ısıtma hızında yaklaşık 640 K sıcaklığında kaymalar görülmektedir.

DTG eğrilerinde elde edilen sonuçların benzerleri DSC eğrilerinde de elde edilmiştir (Şekil 30). Şekil 30 incelendiğinde, 20 K/dakika⁻¹ sıcaklığı 3 farklı basamakta en büyük pik değerlerine sahip olup bu pikler 463 K, 675 K, 950-1046 K değerlerinde elde edilmiştir. OH-gruplarının ağırlık kaybı 525 K-950 K sıcaklık aralığında serbest kalmaktadır. Üleksitin 350-850 K sıcaklık aralığında kristal suyunu serbest bıraktığı ve $NaCaB_5O_9$ formuna dönüştüğü sonucuna varılmıştır. Daha fazla ısıtmadan sonra, 900-1000 K aralığındaki sıcaklıklarda

ekzotermik tepe, amorf NaCaB_5O_9 'un CaB_2O_4 'e kristalleşmesine karşılık geldiğini göstermektedir (Özekmekçi and Çopur 2020).



Şekil 30. Üleksit cevherinin 2, 5, 10 ve 20 K/dakika ısıtma hızlarındaki DSC eğrileri

Yapılan deneyler sonucunda üç farklı kinetik model (KAS, FWO ve STK) kullanılarak dönüşüm değerlerinin (α) 0,1 ve 0,9 arasındaki Aktivasyon Enerjileri (E_a), Frekans Faktörü (A) ve Korelasyon Katsayısı (R^2) değerleri hesaplanmıştır (Tablo 7). İlk olarak KAS modelinde $1000/T-\ln(\beta/T^2)$ grafiğinin eğiminden ($-E/R$) aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır. FWO modeli için bu grafikler $1000/T-\ln(\beta)$ grafikleri ile STK modelinde $1000/T-\ln(\beta/T*1,92)$ grafikleri elde edilmiştir. Bu üç modele ait eşitliklerle hesaplamalar yapılarak oluşturulan grafikler Şekil 32, 33 ve 34’de verilmiştir. Üç modele için yapılan hesaplamalar neticesinde elde edilen değerlerin birbirine oldukça yakın olduğunu göstermektedir. Sırasıyla ortalama olarak aktivasyon enerjileri 222,56, 170,81 ve 877,83 olarak hesaplanmıştır. Bu grafiklerden elde edilen verilerle hesaplanan aktivasyon enerjileri (E_a), frekans faktörü (A) ve korelasyon katsayısı (R^2) Tablo 7’de verilmiştir. Şekil 31’de ise dönüşüm değerlerine karşı aktivasyon enerjilerinin değişimine ait grafik verilmiştir. Bu grafikte de modellerden hesaplanan değerlerin birbiriyle çok uyumlu olduğu çok açık bir şekilde görülmektedir.

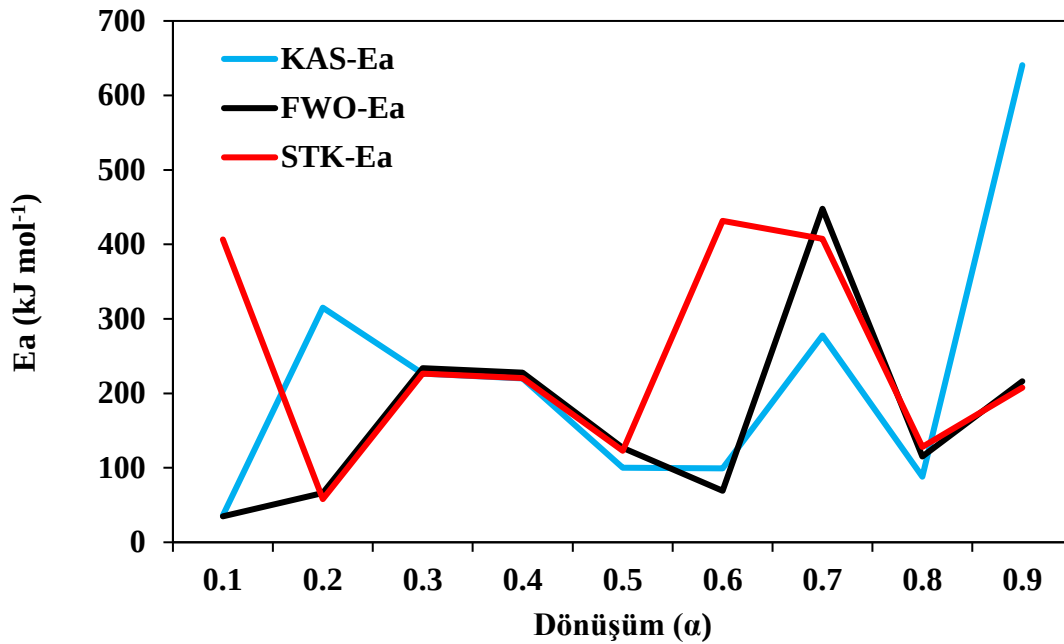
Termal Kinetik Analizler

TG analizlerinde numunenin kütlesindeki değişim sıcaklığın bir fonksiyonu olarak kaydedilmektedir. Programlı olarak artan veya azalan sıcaklığın bir sonucu olarak analiz edilen maddenin kütlesindeki azalma, sıcaklık veya zamanın bir fonksiyonu olarak incelenmektedir.

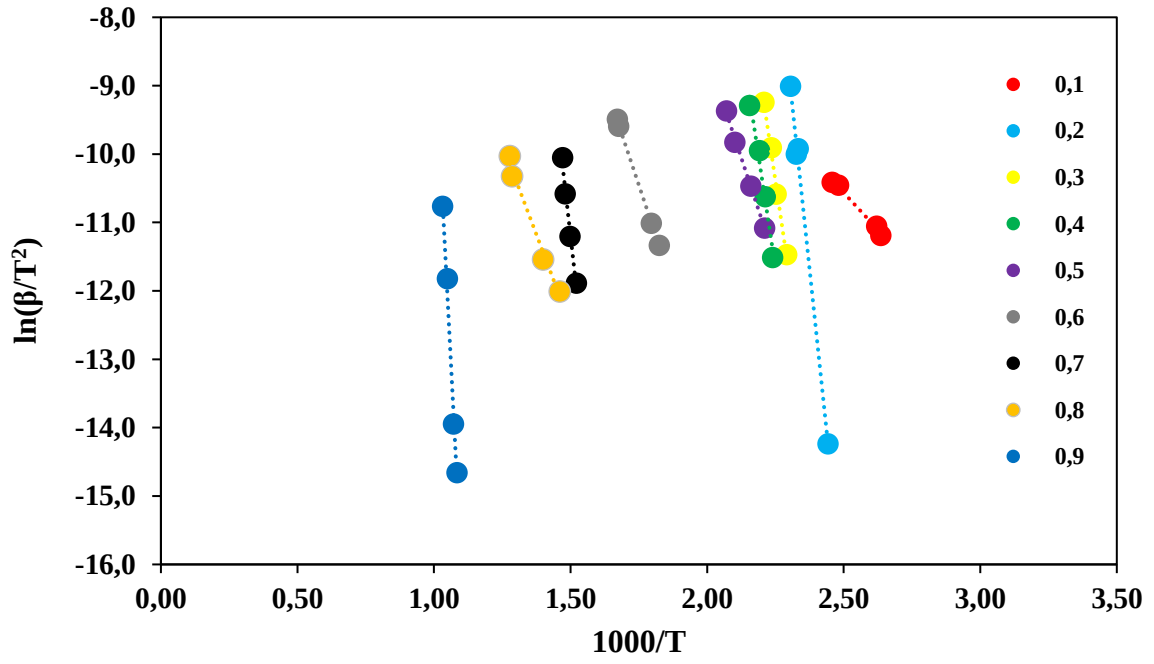
Analizler, 2, 5, 10 ve 20 K/dk ısıtma hızında alüminyum oksit krozesi kullanılarak yapılmıştır. Bu işlem, dehidrasyon ve optimizasyon sırasında elde edilen verileri TG/DTA analizleri ile karşılaştırmak ve doğrulamak için yapılmıştır. Üleksit cevherinin bozunmasında (α -Ea) dönüşüm eğrisi Şekil 31’de verilmiştir.

Tablo 7. Üleksit Cevher Numunesinin Termal Bozunmasında KAS, FWO ve STK Modelleriyle Hesaplanan Aktivasyon Enerjileri (Ea), Frekans Faktörü (A) ve Korelasyon Katsayısı (R²)

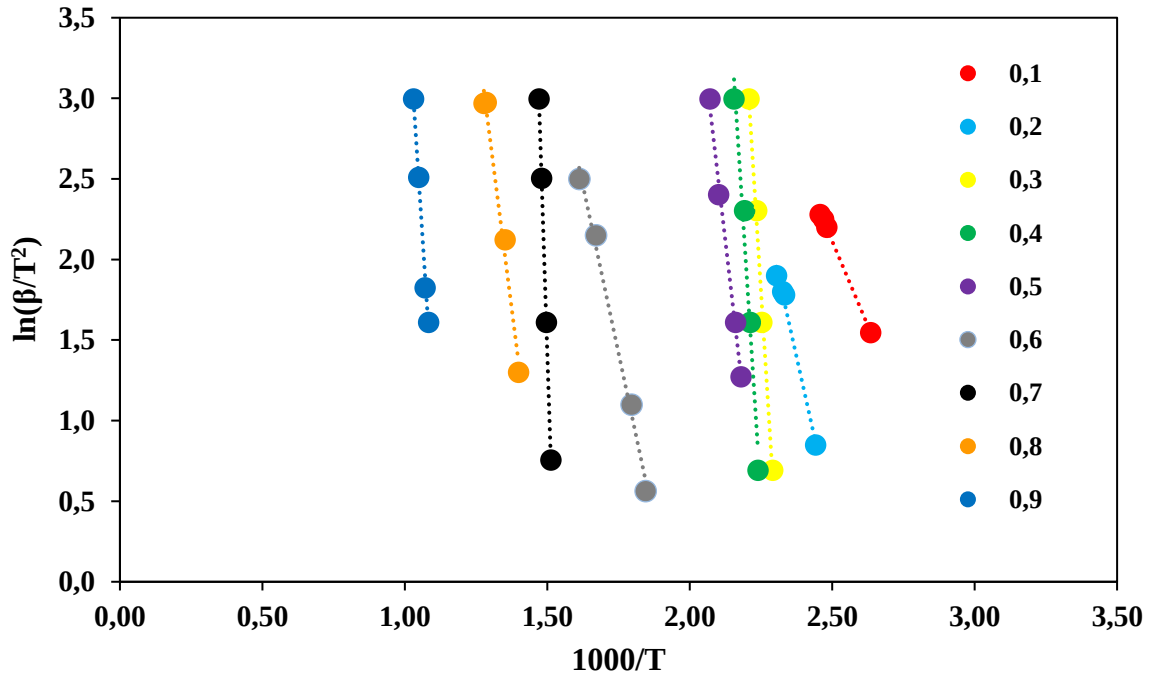
α	KAS			FWO			STK		
	Ea	R ²	A	Ea	R ²	A	Ea	R ²	A
0,1	36,06	0,9918	0,28	34,88	0,9994	12,60	405,72	0,9986	12,03
0,2	315,20	0,9965	78,36	66,01	0,9915	20,25	58,00	0,9950	574,17
0,3	226,32	0,9926	50,86	233,71	0,993	65,06	226,62	0,9926	51,43
0,4	220,01	0,976	47,88	227,58	0,9776	62,12	220,30	0,9761	48,45
0,5	100,08	0,9973	15,53	126,87	0,9947	34,55	123,04	0,9670	21,74
0,6	99,28	0,9994	10,44	69,17	0,9925	15,98	431,58	0,9999	78,71
0,7	277,45	0,9808	41,85	447,79	0,9993	82,21	407,56	0,9880	62,49
0,8	88,06	0,9856	3,39	115,00	0,9878	20,72	128,27	0,9779	10,34
0,9	640,63	0,9927	68,77	216,30	0,994	30,83	207,58	0,9975	15,56
Ortalama	222,56	0,9903	35,26	170,81	0,9922	38,26	245,48	0,9881	34,20



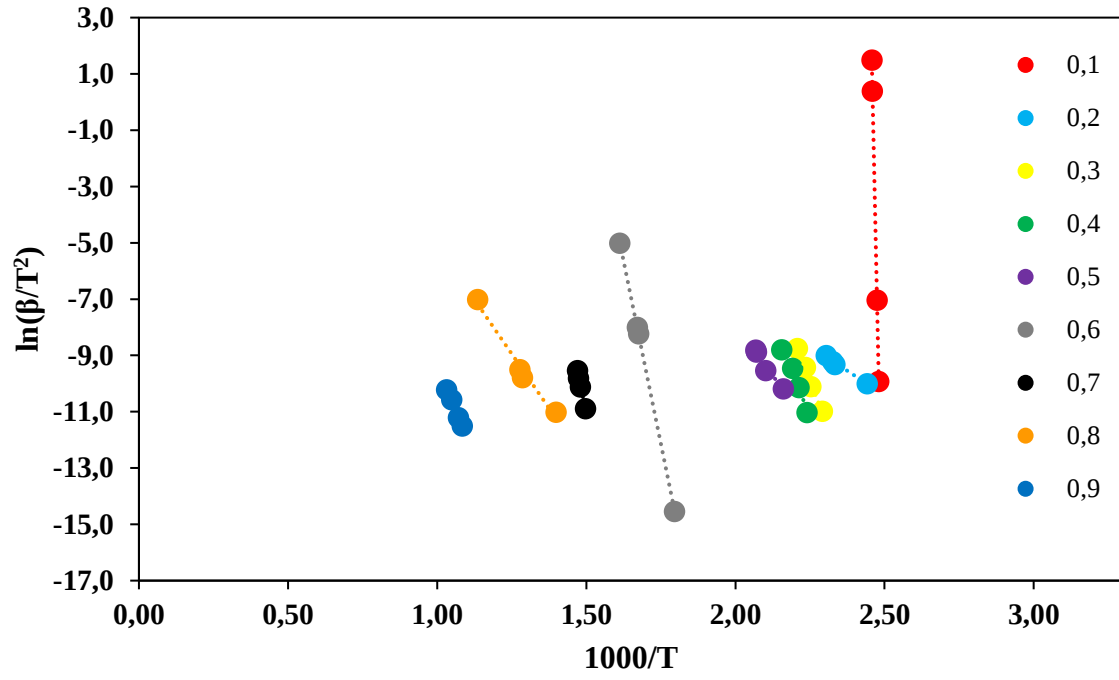
Şekil 31. Üleksit cevherinin bozunmasında (α -Ea) dönüşüm eğrisi



Şekil 32. Üleksit cevher yapısının KAS yöntemi ile dönüşüm fraksiyonu (α) değerlerinde bozunma sıcaklığı değişimleri



Şekil 33. Üleksit cevher yapısının FWO yöntemi ile dönüşüm fraksiyonu (α) değerlerinde bozunma sıcaklığı değişimleri



Şekil 34. Üleksit cevher yapısının STK yöntemi ile dönüşüm fraksiyonu (α) değerlerinde bozunma sıcaklığı değişimleri

Tüvenan üleksit cevher yapısının, 2, 5, 10 ve 20 K/dakika ısıtma hızlarında farklı katı hal mekanizmalarından elde edilen aktivasyon enerjileri Tablo 8’de verilmiştir. Bu değerler modellere göre hesaplanan E_a değerleri ile karşılaştırıldığında bozunma mekanizmasının Üç boyutlu difüzyon (Ginstling-Brounshtein eşitliği) ne göre D_4 ’e göre olduğu tespit edildi.

Tablo 8. Tüvenan Üleksit Cevher Yapısının 2, 5, 10 ve 20 K/dakika Isıtma Hızlarında Farklı Katı Hal Mekanizmalarından Elde Edilen Aktivasyon Enerjileri

Reaksiyon mertebe modelleri	Sembol	F(α)	G(α)	Ea (kJ mol ⁻¹)			
				$\beta=20$	$\beta=10$	$\beta=5$	$\beta=2$
Kimyasal reaksiyon (birinci mertebe)	F ₁	(1- α)	-ln (1- α)	5,43	5,19	5,92	3,93
Kimyasal reaksiyon (birinci mertebe)	F ₂	(1- α) ²	(1- α) ⁻¹ -1	12,27	11,89	13,05	9,74
Kimyasal reaksiyon (birinci mertebe)	F ₃	(1- α) ³	[(1- α) ⁻² -1]/2	20,83	20,27	22,00	16,98
Difüzyon modelleri							
Bir boyutlu difüzyon	D ₁	0.5 α	α^2	11,20	10,82	11,59	9,27
İki boyutlu difüzyon	D ₂	[-ln(1- α)] ⁻¹	$\alpha+(1-\alpha)\ln(1-\alpha)$	13,77	13,34	14,24	11,49
Üç boyutlu difüzyon (Ginstling-Brounshtein eşitliği)	D ₄	(3/2)/[1- α] ^{1/3} -1]	(1-2 α /3)-(1- α) ^{2/3}	45,13	44,77	46,48	40,57
Üç boyutlu difüzyon (Zhuravlev eşitliği)	D ₅	(3/2)(1+ α) ^{3/4} [1+ α] ^{-1/3} -1] ⁻¹	[(1- α) ^{-1/3} -1] ²	14,86	14,41	15,38	12,43
Sigmoidal oran modelleri							
Büzülmüş geometri şekli (disk simetri)	R ₁	1	α	0,66	0,52	0,97	0,16
Büzülmüş geometri şekli (silindirik simetri)	R ₂	2(1- α) ^{-1/2}	1-(1- α) ^{1/2}	2,79	2,61	3,17	1,68
Büzülmüş geometri şekli (küre simetri)	R ₃	3(1- α) ^{-1/3}	1-(1- α) ^{1/3}	3,61	3,41	4,03	2,38
Çekirdeklenme modelleri							
İki boyutlu nükleasyon ve büyüme (n=2)	A ₂	2(1- α)[-ln(1- α)] ^{1/2}	[-ln(1- α)] ^{1/2}	2,23	2,30	1,87	2,83
Üç boyutlu nükleasyon ve büyüme (n=3)	A ₃	3(1- α)[-ln(1- α)] ^{2/3}	[-ln(1- α)] ^{1/3}	4,78	4,79	4,46	5,08
Dört boyutlu nükleasyon ve büyüme (n=4)	A ₄	4(1- α)[-ln(1- α)] ^{3/4}	[-ln(1- α)] ^{1/4}	4,61	4,63	4,34	4,87
Mamplé güç kanunu (n = 1/2)	P ₂	2 α ^{1/2}	α ^{1/2}	6,37	6,35	6,11	6,45
Mamplé güç kanunu (n = 1/3)	P ₃	3 α ^{2/3}	α ^{1/3}	7,25	7,21	7,00	7,23
Mamplé güç kanunu (n = 1/4)	P ₄	4 α ^{3/4}	α ^{1/4}	4,04	3,84	4,48	2,75

SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Bu çalışmada Balıkesir-Bigadiç yöresinden temin edilen üleksit cevherine farklı parametreler kullanılarak kalsinasyon ve termal analiz işlemleri uygulanarak ısıtma hızının üleksit bozunma sıcaklığına olan etkileri araştırılmıştır. Çalışma sonunda bulunan sonuçlar aşağıda belirtilmiştir;

- Üleksit cevheri yapısında bulunan kristal su kalsinasyon işlemi ile tamamen giderilebilmiştir. Kalsinasyon işleminde 323-1023 K sıcaklıklarda 1, 3 ve 5 g cevher numuneleri 1, 2, 4 ve 6 saatlik sürelerde kül fırında ısıtma işlemi tabi tutulmuştur. Kalsinasyon sıcaklıklarının tamamında aşamalı olarak su giderimi sağlanabilmiştir. 673 K sıcaklıktan sonra bünye suyunun %99'luk kısmı uzaklaştırıldığından daha yüksek sıcaklıklardaki işlemlere devam edilmemiştir (Selimoğlu 2018).
- Üleksit cevherindeki kristal suyun 323 K ve 673 K sıcaklıklarında giderim verimleri diğer sıcaklıklara göre daha düşük olmuştur. En yüksek giderim verimi 423 K ila 473 K sıcaklık aralığında tespit edilmiştir. Maksimum su uzaklaştırma verimi 473 K'de yaklaşık %84 seviyelerinde gerçekleşmiştir (Şekil 59). 623 K sıcaklıklarından sonra su gideriminde önemli değişiklikler olmamış ve 673 K sıcaklığından sonra cevher bünyesindeki su miktarı yaklaşık %1,5-0,3 seviyelerinde sabit kalmıştır (Kocadağistan 2023; Selimoğlu 2018).
- Kalsinasyon işlemleri sonunda üleksit cevherindeki su giderim işlemleri sırasında B_2O_3 , CaO ve Na_2O miktarında su kaybı oranlarına paralel olarak artışlar görülmüştür. Konsantrasyon artışlarına ait verimler incelendiğinde, en yüksek verimlerin 473 K-523 K sıcaklık aralığında elde edildiği ve maksimum verimin yaklaşık %75 seviyelerinde olduğu belirlenmiştir. Aynı oranlar Na_2O ve CaO konsantrasyonları için de elde edilmiştir (Kocadağistan 2023).
- Kalsinasyonla üleksit cevherindeki kristal su giderimi esnasında cevher yapılarında iç gerilmeler oluşumu nedeniyle parçalanmadığı fakat gözenekli bir yapıya dönüştüğü belirlenmiştir (Özbayoğlu 1997; Şener ve Özbayoğlu 1994). Ayrıca üleksit cevherinde bulunan su giderildiğinde, belirli sıcaklık ve süreler sonunda içeriğindeki bünye suyunu ortama ısı vermek suretiyle terk ettiği belirlenmiştir (Özbayoğlu, 1997; Şener ve Özbayoğlu, 1994).

- Üleksit cevherinin kalsinasyon işlemlerine yönelik yapılan bu çalışmada, 623-673 K sıcaklık aralığından sonra kalsinasyon sıcaklığının artmasıyla çözünürlüğün çok azaldığı hatta sabit kaldığı ve tüvenan üleksit cevherinin maksimum 673 K sıcaklıkta kalsine edilmesi gerektiği tespit edilmiştir (Özbayoğlu 1997; Şener ve Özbayoğlu 1994); Kocadağıstan 2023; Selimoğlu 2018). Bu sıcaklıkların üzerinde herhangi bir işleme gerek olmadığı ortaya konmuştur.
- Termal analiz deneyleri incelendiğinde elde edilen TG eğrilerine göre üleksit cevherinin termal ayrışması birincisi 300-460 K sıcaklık aralığında, ikincisi 460-690 K sıcaklık aralığında ve üçüncüsü de 690-1030 K sıcaklık aralığında olmak üzere 3 basamakta gerçekleşmiştir. Termal ayrışma sonunda ısıtma hızları açısından kütle kayıpları incelendiğinde; en yüksek kütle kaybı oranları 2 K/dakika ısıtma hızı ile 20 K/dakika ısıtma hızlarında elde edilirken, en düşük kütle kayıpları 5K/dakika ısıtma hızında elde edilmiştir.
- DTG analizleri sonucunda elde edilen grafiğin ve sonuçların TG analiz sonuçları ile uyumlu olduğu görülmüştür. İlk reaksiyon yaklaşık 350-470 K sıcaklık aralığında, ikinci reaksiyon 670-700 K aralığında ve üçüncü reaksiyon da 950-1050 K aralıklarında gözlenmiştir.
- 373 K-423 K arası sıcaklıklarda kalsine olan üleksit cevherinde numunelerin genel itibarıyla yapılarının daha az kompakt ve gözenekli olduğu belirlenmiştir. 473 K sıcaklığında ise agregaların parçalandığı ve çok daha gevşek, geçirgen ve gözenekli hale geldiği belirlenmiştir. 523 K'de kalsine edilen numunede ayrılma, mikro çatlak ve boşlukların oluştuğu gözlemlendi. Bu durum sıcaklık arttıkça çatlak ve boşluklarda da artışlar görüldü (Şener *et al.* 2000). 423 K'e kadar mineral kristal suyu kaybı olur ve bu kayıp 443 K'de maksimuma ulaşır. 443 K'den sonra kristal suyu gözenekleri kaybolur ve mineral statik bir yapıya kavuşur (Künkül vd., 1997). Kaybolan kristal suyu molekülleriyle birlikte yüzey alanındaki gözeneklilik sayısının artmasına neden olur ve artan yüzey alanı çözünme kinetiğini de artıracaktır. Dehidrate numunelerin kinetik çalışmalarında 440 K'de maksimum çözünme kinetiği bu durumu doğrulamaktadır (Çalimli and Tunç, 2018).
- Tüvenan üleksit cevherinin susuzlaştırılması için yapılan kalsinasyon deneyleri edilmesi sonucunda elde edilen su giderim (ağırlık kayıpları) verileri (Şekil 18) ile termal analiz deneyleri sonucunda elde edilen veriler (Şekil 29, 30 ve 31) arasında bir uyum olduğu ve birbirlerini doğruladığı belirlenmiştir. Sadece kalsinasyonda kullanılan örnek miktarlarının manuel olarak hassas terazide tartılması ve numunelerin 1, 2, 4 ve 6 h dilimleri için planlanmış olmasından dolayı Şekil 18'de çizgisel kırıklıklara neden

olmuştur. Bunun aksine TG, DTG ve DSC grafiklerinin örnek miktarları daha düşük (20 µg) olması ve saniyeler içerisinde birçok kez örnek alınması sayesinde bozunmaya ait tüm basamaklar daha detaylı olarak görünmektedir. Özellikle DTG grafiğinde (Şekil 29) bozunma hızları çok bariz olarak görülmektedir.

- DSC eğrileri aşağı doğru eğilim gösterdiği için genelde endotermik olaylara odaklanmıştır. Isıtma hızı arttıkça, tepki sıcaklıklarının daha yüksek sıcaklıklara doğru kaydığı gözlenmiştir (Şekil 30). Bu, termal gecikme etkisidir ve beklenen bir durumdur. Üleksit cevheri DSC analizinde 2 ana endotermik olay belirgin bir şekilde görülmüş, biri serbest su kaybı, diğeri yapısal su/hidroksil kaybı olarak tanımlanmıştır. Daha yüksek sıcaklıklarda ise bor oksit yapılarının oluştuğu tahmin edilmektedir. DSC analizi aynı zamanda üleksit cevherinin kurutma, ön işleme veya termal rafinasyon süreçleri için hangi sıcaklıklarda ne tür değişimler yaşadığını göstermektedir.
- Sıcaklık artış hızları arttıkça üleksit cevher numunesi daha hızlı ısınmış, endotermik olaylar yani su kaybı daha yüksek sıcaklıklarda gerçekleşmeye başlamış, bu durum da grafikteki piklerin daha yüksek sıcaklıklara kaymasına neden olmuştur.
- FTIR analiziyle gözlenen hidratlı yapı, TG eğrisinde net biçimde kütle kaybıyla doğrulanmaktadır. Üleksit cevherinde; ilk ısıtma evresinde (300–600 K) su ve OH⁻ grupları ayrılmaktadır. Sonraki aşamada minerali tanımlamada çok önemli olan borat yapıları stabil kalmaktadır.
- Üleksit cevherinin TG, DG ve DSC grafiklerinden elde edilen dataları ile dört farklı ısıtma (2, 5, 10 ve 20 K/dak) hızından elde edilen aktivasyon enerjileri (Ea) üç boyutlu difüzyon (Ginstling-Brounshtein) eşitliğine göre bozunduğu belirlenmiştir.

KAYNAKLAR

- Açıkalın, K., Gözke, G., 2021. Kavun çekirdeği pirolizine ait kinetik parametrelerin ve termodinamik özelliklerin belirlenmesi, Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi, 10(2), 723-736, <https://doi.org/10.28948/ngmuh.910277>.
- Akahira, T., Sunose, T., 1971. Joint convention of four electrical institutes. Science Technology, 16, 22–31.
- Alp, Y., Yıldız, K., Aydın, A.O., 1997. Termal analiz yöntemleri ve uygulamaları, Metalurji Dergisi, 108, 11-17.
- Arslan, G., 2009. Bazı önemli bor bileşiklerinin termal kinetiğinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Arslan, Ş., 2021. Türkiye’de farklı yörelerde bulunan kolemanit minerallerinin fiziksel, kimyasal ve termal özelliklerinin tayini. Gümüşhane Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi, 11(4), 1225-1234. <https://doi.org/10.17714/gumusfenbil.931377>.
- Balcı, Ö. ve Duman, İ., (2010). “Elementer Bor Üretim Proseslerine Genel Bakış”. Teknik Yazı, Türk Mühendis ve Mimar Odaları Birliği Metalurji Mühendisleri Odası Dergisi, 156. Sayı, 1-7.
- Balogun A.O., Adeleke, A.A., Ikubanni, P.P., Adegoke, S.O., Alayat, A.M., McDonald, A.G., 2021, Kinetics modeling, thermodynamics and thermal performance assessments of pyrolytic decomposition of Moringa oleifera husk and Delonix regia pod. Scientific Reports, volume 11, Article number: 13862, <https://doi.org/10.1038/s41598-021-93407-1>.
- Batar, T., Kahraman, B., Cirit, E., Çelik, M.S., 1998. Dry processing of borax by calcination as an alternative to wet methods, Int. J. Miner. Process, 54, 99-110, [https://doi.org/10.1016/S0301-7516\(98\)00008-8](https://doi.org/10.1016/S0301-7516(98)00008-8).
- Bayrakçeken, H., Naktiyok, J., Okur, H., Özer, A.K., Gülaboğlu, M.Ş., 2014. Fosfat kayasının izotermal olmayan bozunma kinetiği, Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi, 20(7), 266-271.
- Beşergil, B., 2023. Temal analiz yöntemleri, http://besergil.cbu.edu.tr/23_BOLUM_6.pdf (18.11.2023).
- Bor Raporu, 2003. Maden Sektörü Sürekli Bilimsel Teknik Kurulu Bor Çalışma Grubu, Bor, TMMOB Jeofizik Mühendisleri Odası, Ankara.
- Bor Sektör Raporu, 2020. ETİ maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü, Strateji Geliştirme Dairesi Başkanlığı, Ankara.
- Bor Sektör Raporu, 2021. ETİ maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü, Strateji Geliştirme Dairesi Başkanlığı, Ankara.
- Bor Sektör Raporu, 2022. ETİ maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü, Strateji Geliştirme Dairesi Başkanlığı, Ankara.
- Büyüksırıt, T., Kuleaşan, H., (2014). Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (FTIR) Spektroskopisi ve Gıda Analizlerinde Kullanımı. GIDA, Derleme, 39 (4), 235-241, <https://doi.org/10.5505/gida.43434>.
- Canımıkbey, B., 2020. Electrical Properties of Ulexite by Dielectric Spectroscopy. Erzincan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi 2020, 13(1), 88-94, <https://doi.org/10.18185/erzifbed.673647>.

- Çelik, H., 2007. Üleksit cevherinin perklorik asit çözeltilerindeki çözünürleştirme kinetiği, Kalsinasyonu ve Optimizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Yüzüncüyıl Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya ABD, Van.
- Çalıklı, M.H., Tunç, M., 2018. Investigation of Kinetic Parameters of Dehydrated Ulexite Mineral in Boric Acide Solution. Iğdır Üni. Fen Bilimleri Enst. Der. / Iğdır Univ. J. Inst. Sci. & Tech. 8(2): 149-157, <https://doi.org/10.21597/jist.428360>.
- Celik, M.S., Suner, F., 1995. A Thermodynamic analysis of the decrepitation process. *Thermochimica Acta*, 254, 167-174.
- Çılgı, G., 2004. Bazı mermerlerin termal bozunma kinetiği, Yüksek Lisans Tezi, Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Denizli.
- Davies, T.W., Çolak, S., Hooper, R.M., 1991. Boric acid production by the calcination and leaching of powdered colemanite, *Powder Technology*, 65, 433-440.
- Demirkıran, N., 2009. Dissolution kinetics of ulexite in ammonium nitrate solutions. *Hydrometallurgy*. 95(1), 198-202.
- Demirkıran, N., Tanaydın, M.K., Özdemir, T., 2018. Üleksitin amonyumsülfat çözeltilerindeki çözünürlüğüne dehidrasyon işleminin etkisi. *Academic Platform Journal of Engineering and Science* 6-2, 153-163, <https://doi.org/10.21541/apjes.369381>.
- Demirkıran, N., 2002. “Üleksit cevherinin amonyum sülfat çözeltilerindeki çözünme kinetiği”, İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Malatya.
- Durğun, Z.G., 2010. Çeşitli kalsiyum boratların sentezi, karakterizasyonu ve alev geciktirici etkinliklerinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- DPT., 2001. Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu. Endüstriyel hammaddeler Alt Komisyonu. Kimyasal Sanayi Hammaddeleri. Cilt-II. Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı. Ankara.
- Ekmekyapar, A., Baysar, A., Künkül, A., 1997. Dehydration kinetics of tincal and borax by thermal analysis, *Ind. Eng. Chem. Res.* 36, 3487-3490.
- Erdoğan, Y., Zeybek, A., Sahin, A. ve Demirbaş, A., 1999; “Dehydration kinetics of howlite, ulexite, and tunellite using thermogravimetric data, *Thermochimica Acta*, 326, 99-103.
- Flores, H. R. ve Valdez, S. K., 2007; Thermal requirements to obtain calcined and frits of ulexite”, *Thermochimica Acta*, 452, 49-52.
- Fynn, J.H., Wall, L.A., (1966), General Treatment of the Thermogravimetry of Polymers. *Journal of Research of The National Bureau of Standards-A. Physics and Chemistry* Vol. 70A, No. 6.
- Griswold, W.T., 1970. Method of calcining and classifying of borates, U.S. Patent, 3.309.170.
- Gündoğmaz, G., Güler, H., 2008. K Colemanit ve diamonyum fosfatın farklı yüksek sıcaklıklarda oluşturduğu ürünlerin yapılarının karakterizasyonu. *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 10, 3-18.
- Han, Y., 2014. Theoretical study of thermal analysis kinetics. Theses and Dissertations, A dissertation submitted in partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Philosophy in the College of Engineering at the University of Kentucky, Mechanical Engineering, 35.
- Helvacı, C., 2015. Bor yataklarının mineral ve kimyası yönünden genel değerlendirilmesi ve gelecek öngörüsü. *Madencilik ve Yer Bilimleri Dergisi*, 6(47).

- https://www.metalurji.org.tr/dergi/dergi134/d134_1158.pdf. (15.02.2024).
- https://uknowledge.uky.edu/me_etds/35. (05.08.2023).
- <https://boren.tenmak.gov.tr/tr/bor-elementi> (03.07.2023).
- <https://boren.tenmak.gov.tr/content/docs/boren-tarim.pdf> (03.07.2023).
- <https://www.etimaden.gov.tr/bor-elementi>, (03.12.2024).
- <https://www.ktu.edu.tr/metalurji-deneyfoyleri>, (27.06.2024).
- https://mme.deu.edu.tr/wp-content/uploads/2017/10/Kimyasal_Metalurji_Pirometalurji_Temelleri.pdf. (12.08.2023).
- https://www.mt.com/tr/tr/home/library/on-demand-webinars/lab-analytical-instruments/DSC_TA.html, (12.12.2023).
- https://ktu.edu.tr/dosyalar/metalurji_fadcd.pdf. (12.12.2023).
- <https://kutuphane.isparta.edu.tr/kutuphanedosyalar/5b852ef4-279b-4945-ab73-932e8fcc00cc.pdf>, (15.01.2024).
- https://acikders.ankara.edu.tr/pluginfile.php/72277/mod_resource/content/0/HAFTA_2.pdf. (27.06.2024).
- http://www.siint.com/en/products/thermal/tec_descriptions/dsc.html, (27.06.2024).
- <https://www.tainstruments.com/what-is-dynamic-mechanical-analysis/>, (13.03.2024).
- <https://daytam.atauni.edu.tr/altyapi/malzeme-sentezi-ve-karakterizasyonu/ileri-goruntuleme-laboratuvari/odaklanmis-iyon-demeti-fib/>, (30.04.2025).
- <https://daytam.atauni.edu.tr/altyapi/malzeme-sentezi-ve-karakterizasyonu/ileri-spektroskopi-laboratuvari/x-isini-kirimi-xrd/>, (30.04.2025).
- <https://daytam.atauni.edu.tr/altyapi/malzeme-sentezi-ve-karakterizasyonu/ileri-spektroskopi-laboratuvari/ftir-spektrofotometresi/>, (30.04.2025).
- <https://www.metalurjik.com/ekstraktif-metalurjiye-genel-bakis>, (20.04.2025).
- <https://www.mta.gov.tr/v3.0/bilgimerkezi/uleksit>, (03.09.2023).
- İpekoğlu Ü., Polat M., 1987, Bor endüstrisine genel bakış, Madencilik Dergisi, Cilt XXVI, No 1, 5-16.
- Kalafatoğlu, İ.E., Örs, S.N., 2003. 21. Yüzyılda bor teknolojileri ve uygulamaları, BAÜ Fen Bil. Enst. Derg. 5.1.
- Kantürk, A., Sari, M., Pişkin, S. 2008. Synthesis, crystal structure and dehydration kinetics of NaB(OH)₄·2H₂O. Korean Journal of Chemical Engineering, 25(6), 1331–1337. <https://doi.org/10.1007/s11814-008-0218-8>.
- Karakeçili, A., 2017. Enstrümantal Analiz, Termal Analiz-I Ders Notları, Ankara Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Ankara.
- Kayandan, İ., Pehlevan, V., Çağlayan, B., Türedi, S., 2004. Düşük tenörlü kolemanit cevherinin kalsinasyon yöntemi ile zenginleştirilmesi, Uluslararası Bor Sempozyumu, 23-25 Eylül 2004, Eskişehir, Türkiye.
- Kaynarca, N., 1972. Dehydration of tincal and borax in fluidized bed. M.S. Thesis, METU, Ankara.
- Kılıcı, S., 2011. Borik asidin dehidratasyonu. Yüksek lisans tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya, 76.

- Kissinger, H., 1956. Variation of peak temperature with heating rate in differential thermal analysis. *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, 57(4), 217-221.
- Kissinger, H.E., 1957. Reaction kinetics in differential thermal analysis. *Anal. Chem.* 29 (11), 1702.
- Kocadağıstan, M.E., 2023. Investigation of the dehydration of ulexite ore with different parameters and modeling with artificial neural network (ANN) method. *Turkish Journal of Chemistry*, Volume 47, Number 1 Article 22, <https://doi.org/10.55730/1300-0527.3531>.
- Kocakuşak, S., Köroğlu, H.J., Ekinci, E., Tolun, R., 1995. Production of anhydrous borax using microwave heating. *Ind. Eng. Chem. Res.* 34 (3), 881.
- Kocakuşak, S., Akçay, K., Ayok, T., Köroğlu, H. J., Savaşçı, Ö.T., Tolun, R., 1996. Production of anhydrous crystalline borax in fluidized bed. *Ind. Eng. Chem. Res.* 35 (4), 1424.
- Kriker, Z., 2021. Dünyada ve Türkiye’de bor madenciliği ve Türkiye için borun önemi, Bitirme Tezi, Uşak Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Maden Mühendisliği Bölümü.
- Künkül, A., 1991. Uleksit cevherinin karbondioksitle doyurulmuş amonyak çözeltilerindeki çözünürlüğü. Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Erzurum.
- Künkül, A., Tunç, M., Yapıcı, S., Er ahan, H. ve Kocakerim, M. M., 1997; “Dissolution of thermally dehydrated ulexite in sulfuric acid solutions”, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 36, 48474851, <https://DOI:10.1021/ie9702136>.
- Künkül, A., Demirkıran, N., 2007. Dissolution kinetics of calcined ulexite in ammonium carbonate solutions. *Korean J. Chem. Eng.*, 24(6), 947-952, <https://doi.org/10.1007/s11814-007-0103-x>.
- Lyday, P.A., 1991, Boron–1990. Mineral commodity summaries, Washington, DC, U.S. Bureau of Mines, 9 p.
- Oğuz, H., 2023. Termal Analizler, https://huseyinoguz.net/mysite/TERMALANALIZLERv3_17-02-07.pdf.
- Okur, H., Eymir, Ç., 2003. Dehydration kinetics of ulexite by thermogravimetric data using the Coats-Redfern and Genetic Algorithm Method”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 42 (15), 3642–3646.
- Ozawa, T., 1970. Kinetic analysis of derivative curves in thermal analysis. *J. Therm. Anal.* 2, 301.
- Özbayoğlu, G., 1997. Üleksit ve kolemanit tozlarının, kalsinasyon ürünlerinin ve boraks pentahidratın biriketlenmesi. TUBİTAK Yer-Deniz-Atmosfer Bilimleri ve Çevre Araştırma Grubu YDABÇAĞ-138 No’lu Proje, Kasım-1997, Ankara.
- Özekmekçi, M., Çopur, M., 2020. Synthesis of CaCO₃ and trimethyl borate by reaction of ulexite and methanol in the presence of CO₂, *Journal of CO₂ Utilization* 42, 101321, <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2020.101321>.
- Özkan, Ş.G., Çebi, H., Delice, S., Doğan, M., 1997. Bor minerallerinin özellikleri ve madenciliği, 2. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, İzmir-Türkiye, 224-228.
- Özkan Ş.G., Lyday P.A., 1995. Physical and chemical treatment of boron ores, SME’s Annual Meeting, Denver, Preprint 95-186.
- Peng, Z-K., Peng, Q-M., Ma, Q-M., 2022. Thermal characteristics of borates and its indication for endogenous borate deposits. *Ore Geology Reviews*, 145, 104887, <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2022.104887>.

- Pişkin, S., 2009. Termal analiz ders notları. YTÜ Kimya-Metalurji Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü.
- Poslu, K., Arslan, İ.H., 1995. Dünya bor mineralleri ve bileşikleri üretiminde Türkiye'nin yeri, Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, İzmir, 33-42.
- Selimoğlu, V., 2018. Kalsine üleksitin sulu ortamda karbonatlaştırılması ve sodyum pentaborat eldesi (Production of sodium pentaborate from carbonization of calcined ulexite with carbon dioxide in aqueous medium), Journal of Engineering Technology and Applied Sciences 3(2):153-163, <https://doi.org/10.30931/jetas.443357>.
- Sevim, F., Demir, F., Bilen, M., Okur, H., 2006. Kinetic analysis of thermal decomposition of boric acid from thermogravimetric data”, Korean J. Chem. Eng., 23(5), 736-740.
- Skoog, D.A., Leary, J.J., 1992. Principles of Instrumental Analysis, 4th ed., Saunders College Publishing, Fort Worth.
- Stoch, L., 1992; “On a model of thermal internal decomposition of solids”, Thermochimica Acta, **203**, 259-267.
- Stoch, L., Waclawska, I., 1993. Thermal decomposition of hydrated borates: Part 3. Structural mechanism of thermal decomposition of borates. Thermochimica Acta, Volume 215, 26 February 1993, Pages 273-279, [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(93\)80102-G](https://doi.org/10.1016/0040-6031(93)80102-G).
- Şahin, Ö., Bultçu, N., 2002, Production of high bulk density anhydrous borax in fluidized bed reactor Chemical Engineering and Processing, 41, 135-141.
- Şahin, Ö., Genli, N., Özdemir, M. 2005, A new method for producing anhydrous puffed borax. Chemical Engineering and Processing. 44, 1-6.
- Şener, S. ve Özbayoğlu, G., 1995; “Separation of ulexite from colemanite by calcination” Minerals Engineering, 8, 697-704.
- Şener, S. ve Özbayoğlu, G., 2000. Investigation of structural chemistry of thermal processes applied for improvement of grindability of ulexite. Physicochemical Problems of Mineral Processing, 34, 25-33.
- Şener, S., Özbayoğlu, G., Demirci, Ş. 2000. Changes in the structure of ulexite on heating, Thermochimica Acta, 362, 107-112.
- Şener, S., Özbayoğlu, G., 1994. Üleksitin kalsinasyon özelliklerinin tespiti ve üleksit kolemanit ayrılmasında kalsinasyonun kullanımı, Bor Mineralleri Zenginleştirme Semineri Bildirileri, Bornova, 22 Nisan 1994, s.47-57.
- Şimşek, A., 2008. Kızartma yağlarının kararlılığı ve termal yöntemler ile kararlılığının belirlenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- Tekin, G., 2004. “Kalsine üleksitin amonyum klorür çözeltileri içinde çözünürleştirilmesi kinetiği”, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 6, 100-114.
- Topaksu, M., Correcher, V., Garcia-Guinea, J., Yüksel, M., 2015. Effect of heating rate on the thermoluminescence and thermal properties of natural ulexite. Applied Radiation and Isotopes, Volume 95, Pages 222-225, <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2014.10.020>.
- Topçu, M.A., Karabiber, A., Koç, F., Sarsılmaz, A., Özel, F., 2024. Boron minerals with different crystal structures as performance manipulators in triboelectric nanogenerators. Energy Technology, Volume 12, Issue 4, <https://doi.org/10.1002/ente.202301282>.
- Tunç, M., Yapıcı, S., Kocakerim, M., Yartaşı, A., 2001. The dissolution kinetics of ulexite in sulphuric acid solutions, Chem. Biochem. Eng. Q, 15(4), 175-180.

- Tunç, M., Erşahan, H., Yapıcı, S., Çolak, S., 1997. Dehydration kinetics of ulexite from thermogravimetric data”, *Journal of Thermal Analysis*, 48, 403-411.
- Uyanık, C., 2011. X-Işınları Kristalografisi, Trakya Üniversitesi, Edirne, file:///D:/%C4%B0ndirilenler/X_Isinlari_Kristalografisi.pdf.
- Waclawska, I.S.L., Paulik, J. and Paulik, F., 1988. Thermal decomposition of colemanite. *Thermochim Acta*, 307-318, [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(88\)87276-9](https://doi.org/10.1016/0040-6031(88)87276-9).
- Waclawska, I., 1995. Thermal decomposition of borax. *J. Therm. Anal.* 43, 261.
- Waclawska, I., 1998; “Controlled rate thermal analysis of hydrated borates”, *Journal of Thermal Analysis*, 53, 519-532.
- Yakut, A.K., Çalık, A., Yakut, G., 2022. Metalurji ve Malzeme Termodinamiği. Isparta Uygulamalı Bilimler Üniversitesi Yayını, Yayın no.007, ISBN: 975-605-81136-7-1.
- Yeşilata, B., 2007. https://www.researchgate.net/profile/Buelent-Yesilata/publication/337367573_Heat_Transfer_-_Isi_Transferi/links/5dd4670da6fdcc37897a4e07/Heat-Transfer-Isi-Transferi.pdf.
- Yılmaz, H., Uygun, C., Tanrıverdi, M., 2018. Madencilikte görüntüleme ve analiz cihazları, *Madencilik, Özel sayı*, 51-61.
- Yılmaz, O., 2014. Tüvenan tinkalden kalsine tinkal üretimi, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, Vol 29, No 2, 401-406, <https://doi.org/10.17341/gummfd.18642>.
- Yoğurtcuoğlu, E., 2022. Usage of acetic acid for boric acid production from boron wastes, *Niğde Ömer Halisdemir University Journal of Engineering Sciences/ NOHU J. Eng. Sci.*, 11(3), 819-825, <https://doi.org/10.28948/ngmuh.1088309>.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler	
Adı Soyadı:	Şahin HAŞIL
Doğum tarihi:	
Doğum Yeri:	
E-mail:	
Eğitim	
Lise:	Kazım Karabekir Endüstri Meslek Lisesi
Lisans:	Atatürk Üni. Mühendislik Fak. Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü
Yabancı Dil Bilgisi	
İngilizce:	A1
İş Deneyimi	
Karayolları 12. Bölge Müd.	
Erkonut	
Emniyet Genel Müdürlüğü	