



Serpantin Mineralinden Amorf Silika Üretimi ve Proses Şartlarının Optimizasyonu

Yalçın ÇAKAN^a, Mehmet GÖNEN^{a*}

^aSüleyman Demirel Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Batı Yerleşkesi E-13 Blok Çünür/ISPARTA
^{*}Sorumlu yazar e-posta adres: mehmetgonen@sdu.edu.tr

ÖZET:

Serpantin mineralinin düşük sıcaklıkta sülfürik asit ile reaksiyonu sonucu çöktürülmüş silika üretimi araştırılmıştır. Parçacık boyutu, karıştırma hızı, katı/sıvı oranı sabit tutularak sıcaklık, asit konsantrasyonu ve reaksiyon süresi değişkenlerinin reaksiyon dönüşümüne etkisi Box Behnken Deneysel Tasarım metodu ile incelenmiştir. Sıcaklık, asit molaritesi ve reaksiyon süresi parametre aralığı sırasıyla 50 – 90 °C, 3 – 5 molar ve 20-60 dk. olarak belirlenmiştir. Elde edilen deney verileri sonucunda 67,3 °C sıcaklık, 4,8 M asit konsantrasyonu ve 57,1 dk. reaksiyon süresi optimum şartlar olarak belirlenmiştir. Bu veriler sonucunda reaksiyon dönüşümü %91,6 olarak hesaplanmıştır. En etkili tekli parametre sıcaklık, en etkili ikili parametre ise asit konsantrasyonu ve süre olarak belirlenmiştir. Bu sonuçlar ile Design Expert programı kullanılarak regresyon analizi ve cevap fonksiyonu elde edilmiştir. Deney sırasında filtrasyon sonucunda elde edilen amorf silikanın XRF ve FTIR analizleri yapılmıştır. Karakterizasyon analizlerine göre filtre edilen keki oluşturan ürünün amorf silika; sıvı fazdan elde edilen çözeltinin ise magnezyum sülfat içerdiği belirlenmiştir.

Anahtar kelimeler: Amorf silika, Serpantin, Asit reaksiyonu, Box Behnken

Production of Amorphous Silica from Serpentine Mineral and Optimization of Process Conditions

ABSTARCT:

The production of precipitated silica as a result of the reaction of serpentine mineral with sulfuric acid at low temperature was investigated. The effects of temperature, acid concentration and reaction time variables on the reaction transformation were investigated by the Box Behnken Experimental Design method by keeping the particle size, mixing speed, solid/liquid ratio constant. Temperature, acid molarity and reaction time parameter ranges are 50 – 90 °C, 3 – 5 molar and 20-60 min, respectively. has been determined. As a result of the experimental data obtained, 67.3 °C temperature, 4.8 M acid concentration and 57.1 min. reaction time was determined as optimum conditions. As a result of these data, the reaction conversion was calculated as 91.6%. The most effective single parameter was determined as temperature, the most effective dual parameter was determined as acid concentration and time. With these results, regression analysis and response function were obtained by using the Design

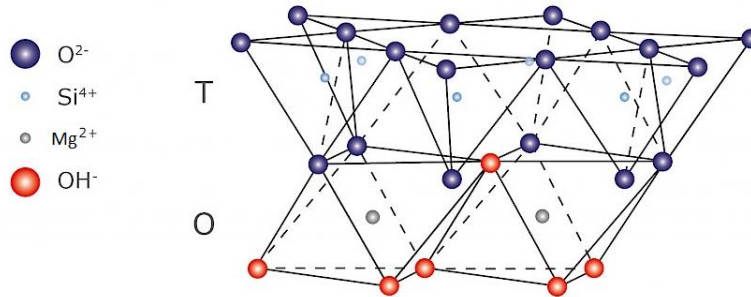
^{a*} mehmetgonen@sdu.edu.tr

Expert program. XRF and FTIR analyzes of amorphous silica obtained as a result of filtration during the experiment were performed. According to the characterization analysis, the product forming the filter cake is amorphous silica; It was determined that the solution obtained from the liquid phase contained magnesium sulfate.

Keywords: Amorphous silica, Serpentine, Acid reaction, Box Benhken

1. GİRİŞ

Serpantin, magnezyum hidrasilikat yapısındaki bir grup mineral grubunun genel adıdır. Serpantin doğada krizotil, lizardit ve antrigorit olarak bulunmaktadır. Bu minerallerin kimyasal formülleri $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ şeklindedir. Ancak minerallerin kristal kafes yapıları birbirinden farklıdır. Yoğunluğu $2,5-2,7 \text{ g/cm}^3$ arasındadır. Granitten daha yumuşak ve genellikle çoğu mermerden daha sert olan 3 Mohs sertliğine sahiptir (Park ve Fan, 2004). Serpantin minerallerinin kristal kafes yapıları farklılık gösterse de çoğunun kristal kafes yapısı monoklinik'dir (Aumento, 1967). Serpantin mineralinin yapısı Şekil 1'de gösterilmiştir. Serpantin minerali özel boya yapımında, yangın önlemede, araçların fren ve debriyaj balatalarında, kâğıt kaplamada kullanılır. Ayrıca yarı saydam olan serpantinler süs eşyaları yapımında da kullanılmaktadır. Yağlı görünümlü ve kaygan bir his veren yapısı ile renksiz, gri ve yeşilin tonları şeklinde doğada bulunabilir. Ülkemizde serpantin minerali konsantre krom üretim tesislerinin atığı olarak çokça bulunmaktadır. Serpantin iyonik bağlar ve hidratlı yapısı ile hızlı bozulan silikat mineralidir. Serpantin yer kabuğunda bolluğu, minerali ucuz ve ulaşılabilir kılmaktadır.



Şekil 1. Serpantin mineralinin kristal kafes yapısı (Grim,1953)

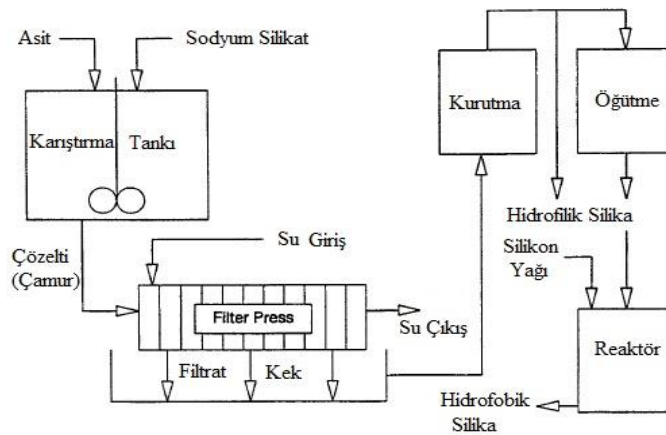
Serpantinleşme bir hidratlaşma olayıdır. Olivin minerallerinin zamanla sulu bir yapıya dönüşmesi ile serpantin minerali oluşur. (Örgün, 1986). Serpantinleşme, olivin mineralinin kalitesini etkileyen en önemli parametredir. Serpantinleşmeye başlayan olivinlerde kızdırma kaybının yükselmesi mineralin dayanıklılığını azalmaktadır. Dayanıklılığı azalan numune çözünmeye daha yatkındır.

Serpantinitler, dünyanın farklı yerlerinde yaklaşık 200 milyon ton olarak tahmin edilen bir rezerve sahiptir. Ana serpantin rezervleri belirtilmiştir. En önemli serpantin grubu doğal yatakları Avustralya, Ermenistan, İtalya, Rusya, ABD, Kanada, Paraguay, Yeni Zelanda

bulunmaktadır (Zulumyan vd, 2018). Ülkemizde ise serpantinleşmiş ultrabazik kayalar çoğunlukla Türkiye'nin kuzeybatı kesiminde çeşitli yerlerde bulunmaktadır (Kurtulus vd, 2012). Bursa Harmancık ve Orhaneli, Manisa Turgutlu, Erzurum Aşkale örnek olarak verilebilir (www.mindat.org).

Amorf silika takviye, kalınlaştırma ve düzleştirme amaçlı kullanılan yapısında kristal bulundurmeyen silisyum dioksittir. Amorf silika, beyaz renkli bir toz olup özgül ağırlığı 1,9-2,2 g/cm³'tür. Silisyum dioksit içeriği ise % 95 ve üzerindedir. Amorf silikanın 30-900 m²/g arasında bir yüzey alanına sahip olması, dolgu malzemesi olarak kullanılmasına imkan vermektedir (Prevention, 2005). Sentetik amorf silika endüstride lastik, kauçuk, yalıtım, kozmetik, eczacılık, hayvan yemi gibi alanlarda malzemenin mekanik özelliklerinin artırma amaçlı kullanılır. Bu sektörlerdeki özel uygulamaları ise diş macunlarında bir aşınma katkı maddesi, gıdalarda topaklanma önleyici, lastiklerde yuvarlanma direncini düşürmesi ve yakıt tasarrufu sağlamasıdır. (Prevention, 2005). Sentetik amorf silika çeşitli yollarla sentezlenen silisyum dioksit olarak bilinmektedir Amorf silikanın birçok poliformu vardır. Bunlar, pirojenik silika, çöktürülmüş silika ve silikajeldir (Lazaro vd, 2012).

Endüstride sentetik amorf silika çeşitlerinin yaş yöntem ve termal yöntem olmak üzere iki üretim prosesi bulunmaktadır. Termal üretim yönteminde silisyum tetraklorür (SiCl₄) hammadde olarak kullanılır. Reaksiyon yüksek sıcaklıkta hammaddenin yakılarak nano boyutta amorf silika elde edilmesi ile gerçekleşir. Yaş üretim yöntemi ise iki adımdan oluşmaktadır. İlk adımda sodyum silikat üretimi için kuvars ve sodyum hidroksit reaksiyonu sıcaklık ve basınç altında gerçekleşir. Kuvars mineralinin güçlü bağ yapısını bozmak ve aktivasyon enerjisini elde etmek için reaksiyon aşamasında sıcaklık gereklidir. İkinci adımda ise sodyum silikat herhangi bir asit ile nötralize edilir. Yaş üretim yönteminin ikinci adımı Şekil 2'de gösterilmiştir. Termal ve yaş üretim süreçlerinde yüksek sıcaklık gerekmektedir. Bu sıcaklıklara ulaşmak için yüksek enerji sarfiyatı oluşur. Enerji maliyetinin yüksek olmasından dolayı bu proses sürdürülebilir değildir. Aynı zaman da karbondioksit yayılımı nedeniyle de çevre dostu değildir.



Şekil 2. Yaş üretim yönteminin akış şeması (Iler,1979)

Dünyada gelişmiş ülkeler sağlık ve çevre konusunda düzenledikleri yasalar ile serbest silis içeren mineral veya hammaddelerin kullanımını yasaklama yoluna gitmişlerdir. Yaş yöntem ile

üretile sodyum silikat çözeltisinde hammadde olarak kuvars minerali kullanılmaktadır. Kuvars minerali yapısında bulundurduğu serbest silisyum nedeniyle silikosiz hastalığına yol açmaktadır. Serpantin madeninin bünyesinde serbest silis bulundurmaması silika üretiminde kuvars kumları yerine serpantin mineralinin tercih edilmesine neden olmaktadır.

Serpantin mineralinden amorf silika üretimi 1980 - 1985 yılları arasında çalışılmaya başlanmıştır. Magnezyum silikat mineralinden amorf silika üretiminin fark edilmesi 1970’li yıllara dayanmaktadır. Bu süreç atık asitlerin nötralizasyonunda olivin minerallerinin kullanılması ile başlamıştır. Asit nötralizasyonunda geleneksel yöntemlerle karşılaştırıldığında olivin mineralinin kullanılması çöktürülmüş silika ve manyetik ferrit gibi değerli yan ürünleri üretmekte ve yeni atık oluşturmamaktadır (Jonckbloedt, 1998). Serpantin olivin ile benzer yapıda olması amorf silika üretiminde alternatif olarak kullanılmasına sebep olmuştur.

Serpantin yapısında bulunan elementler birbirine iyonik bağlıdır. Ayrıca mineral hidratlı yapıya sahiptir. Bu özellikler minerali en hızlı bozulan silikatlardan bir tanesi yapmaktadır. Serpantin düşük sıcaklıkta sülfürik asit reaksiyonu Denklem 1’de gösterildiği gibi gerçekleşmektedir. Reaksiyon sonucunda, amorf silika ve yan ürün magnezyum sülfat oluşmaktadır.



Bu çalışmada, yaş ve termal üretim yöntemlerinde yüksek sıcaklık gerektiren amorf silikanın düşük sıcaklıkta serpantin mineralinden üretimi amaçlanmaktadır. Serpantin mineralinin içerisindeki silikayı elde etmek için çözücü olarak asit kullanılmaktadır. Bu reaksiyonda amorf silika dışında yan ürün olarak magnezyum sülfat oluşmaktadır.

Ayrıca serpantinden amorf silika üretim prosesi, ticari amorf silika üretim proseslerine oranla reaksiyonun tek adımda gerçekleşmesi ve düşük enerji tüketimi nedeniyle avantajlı kabul edilmektedir.

Silika üretim proseslerinde, reaksiyon sonucunda önce silisik asit oluşmaktadır. Silisik asidin yapısındaki su uzaklaştırıldığında silika elde edilir. Silisik asit hem asidik hem bazik ortamda üretilebilen bir üründür. Asidik ortamda üretilen silisik asidin en belirgin davranışı viskozitenin zamanla artması ve jel oluşturmasıdır. Asidik ortamda üretilen silikada yük dengesi gözetmeksizin agregasyon veya flokülasyon meydana gelir. Bu durum viskozite artışına ve jelleşmeye neden olur (Iler, 1979). Reaksiyon ilerledikçe mineral yapısından ayrılan SiO_2 su ile polimerize olmakta ve jel oluşturmaktadır. Bu durum neticesinde serpantin ile sülfürik asit arasındaki reaksiyonda kütle transferi dirençleri meydana gelmektedir. Silika üretim prosesinde nihai ürünün çözeltiden ayrılması geciktirildiğinde jelleşme artmakta ve yapının içinde yan ürünler safsızlık olarak kalmaktadır. Bu sebeple silika çözeltiden jelleşme gerçekleşmeden ayrılmalıdır.

Bu çalışmada, ülkemizde maden işletmelerinin atığı olarak, çok miktarda bulunan serpantin mineralinden katma değeri yüksek amorf silika üretimi amaçlanmıştır. Serpantin minerali deneylerden önce yıkama işleminden geçirilmiş ve yapısında bulunan kil uzaklaştırılmıştır.

Seçilen parametrelerin optimizasyonu çoklu optimizasyon yöntemlerinden biri olan Box-Behnken metodu ile gerçekleştirilmiştir.

2. MATERYAL VE METOD

Çalışmada kullanılan serpantin minerali Hayri Ögelman Madencilik A.Ş. (Bursa) tarafından temin edilmiştir (Şekil 3). Deneylelerden önce mineral yıkanmış ve yapısında bulunan kil uzaklaştırılmıştır. Serpantin kimyasal kompozisyonu XRF analizi ile, bağ yapısı ise FTIR analizi ile belirlenmiştir.



Şekil 3. Deneylelerde kullanılan serpantin minerali

Aynı anda birden fazla parametrenin optimize edilmesi durumuna çoklu optimizasyon denir. Çoklu optimizasyonda kullanılan tasarımlardan bir tanesi de Box-Behnken tasarım metodudur. Box-Behnken tasarımı ikinci derece model parametrelerinin tahmininde kullanılan üç seviyeli çok etkili bir tasarımdır. Bu tasarım bir küpün on iki noktasında ve üç merkez noktasında yapılmak üzere 15 deneyle bir setten oluşmaktadır. Tablo 1’de gösterilen X_1 , X_2 ve X_3 optimize edilecek parametreler; -1, 0, ve +1 ise seçilen parametrelerin değerleridir.

Tablo 1. Deneylelerdeki değişkenler ve parametre aralığı

Değişkenler	-1	0	+1
Asit Konsantrasyonu, M (X_1)	3.0	4.0	5.0
Sıcaklık, °C (X_2)	50	70	90
Süre, dakika (X_3)	20	40	60

Serpantin-sülfürik asit deneyleleri mekanik karıştırma altında cam reaktörde gerçekleştirilmiştir. Katı/sıvı oranı %10, serpantin başlangıç miktarı 20 g, serpantin tanecik boyutu <150µm karıştırma hızı 1000 dev/dk. olarak sabit tutulmuştur. Optimize edilecek parametreler Tablo 2 dikkate alınarak gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon sonucunda elde edilen amorf silika ve magnezyum çözeltisi vakumlu filtrasyon ile ayrılmıştır. Filtre edilen silika keki içindeki sülfat iyonlarını uzaklaştırmak için yıkanmıştır. Son olarak 105 °C’de etüvde kurutulmuştur. Elde edilen amorf silikanın karakterizasyonu Fourier Transform Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR,

Alpha II Bruker), X-Işını Floresans Spektroskopisi (XRF, Spectro IQ II) ile gerçekleştirilmiştir. Vakum filtrasyon sonucu elde edilen çözeltinin magnezyum içeriği ise İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektroskopisi (ICP-OES, Perkın Elmer Optima 5300 DV) ile gerçekleştirilmiştir. Ölçülen magnezyum miktarı ile hammadde içeriğindeki magnezyum miktarı karşılaştırılıp reaksiyon verimi hesaplanmıştır.

Tablo 2. Serpantin asit reaksiyonunun deney şartları

Yapılış Sırası	Deney No	Molarite (mol/L)	Sıcaklık (°C)	Süre (dk)
11	1	3,00	50	40
5	2	5,00	50	40
2	3	3,00	90	40
10	4	5,00	90	40
1	5	3,00	70	20
6	6	5,00	70	20
12	7	3,00	70	60
3	8	5,00	70	60
13	9	4,00	50	20
4	10	4,00	90	20
9	11	4,00	50	60
14	12	4,00	90	60
8	13	4,00	70	40
15	14	4,00	70	40
7	15	4,00	70	40

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

Deneyler sonucunda elde edilen ürünlerin ve deneylerde kullanılan hammaddelerin karakterizasyonu yapılmıştır. Filtre edilen çözeltinin içerisindeki magnezyum konsantrasyonu ölçülmüş ve reaksiyon dönüşümü hesaplanmıştır. Bu dönüşüm değerleri ile parametrelerin optimizasyonu gerçekleştirilmiştir. Optimizasyon sonucu en etkili parametreler ve en uygun model belirlenmiştir.

3.1. Hammadde ve ürünlerin karakterizasyonu

3.1.1. Serpantin mineralinin XRF analizi

Hayri Ögelman Madencilik A.Ş.’den temin edilen <150 µm altı serpantin mineralinin kimyasal bileşimi belirlenmiştir (Tablo 3).

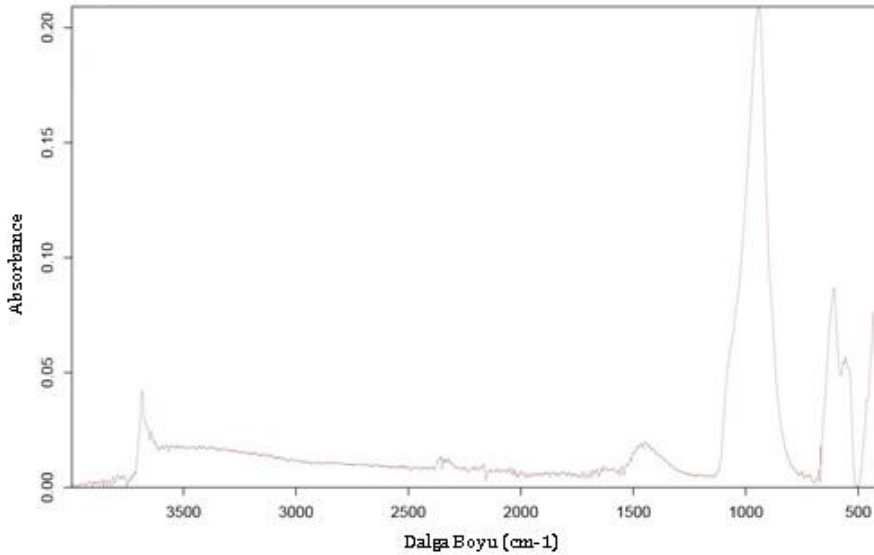
Tablo 3. Serpantin mineralinin XRF analizi

Kimyasal Kompozisyon	MgO (%)	SiO₂ (%)	Fe₂O₃ (%)	CaO (%)	Cr₂O₃ (%)	KK (%)
Serpantin	40,92	33,22	5,00	1,17	1,17	15,90

Tablo 3’deki sonuçlardan görüleceği üzere mineral yapısında MgO oranı yaklaşık %40 olarak ölçülmüştür. Mineral ağırlıklı olarak magnezyum silikattan oluşmaktadır. Diğer taraftan SiO₂ içeriği de %33,22 civarındadır. Mineral içinde yaklaşık %5 Fe₂O₃ bulunmaktadır. Bu durum silikanın saflaştırılmasında dikkat edilmesi gereken bir husustur. Kızdırma kaybı (KK) ise % 12-16 arasındadır.

3.1.2. Serpantin mineralinin FTIR analizi

Deneylerde kullanılan serpantin mineralinin FTIR analizi Şekil 4’de gösterildiği gibidir. FTIR analizinde 400 – 1100 cm⁻¹ bandı numunenin kimliğini belirlemede karakteristik özellik gösterir. Serpantin mineralinin FTIR analizinde dört ana tepe bulunmaktadır. Yaklaşık 980 cm⁻¹ IR bandındaki güçlü geniş tepe ve 482 cm⁻¹ IR bandında bulunan tepeler Si – O titreşimleri ile ilgilidir. 672 cm⁻¹ ve 558 cm⁻¹ de IR bandında bulunan tepeler ise sırasıyla OH- ve Mg-O titreşimleri ile ilişkilendirilir (Trittschack vd.,2012). 4000-1000 cm⁻¹ IR bandı arasında çok sayıda gürültü gözükmemektedir. Bu gürültüler serpantin mineralinin yapısında bulunan safsızlıklardan kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 4. Serpantin mineralinin FTIR spektrumu

3.1.3. Elde edilen amorf silikanın XRF analizi

Amorf silikanın ticari olarak değerlendirilmesinde en etkili parametre saflığıdır. Amorf silikanın saflığı kimyasal kompozisyonundaki % SiO₂ içeriği ile belirlenmektedir. Serpantin mineralinin sülfürik asit ile reaksiyonu sonucunda amorf silika üretilmiştir. Serpantin ve asit deneylerinden elde edilen silikanın ayırma ve saflaştırma işlemleri yapılmıştır. Elde edilen

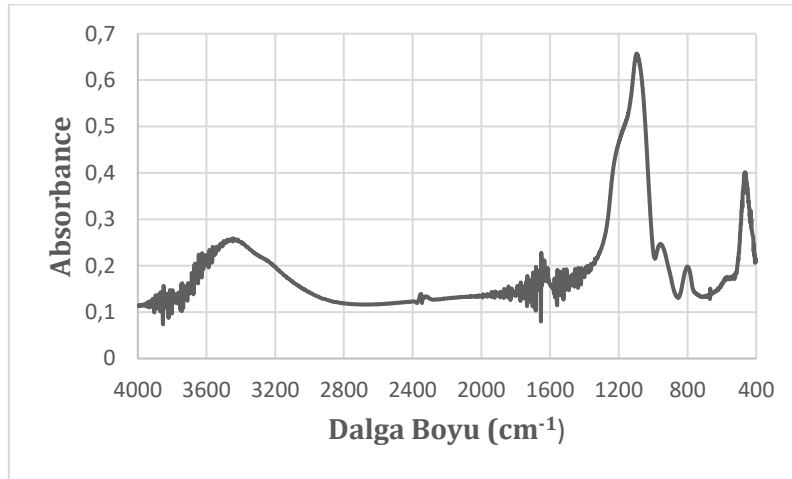
sonuçlar Tablo 4’te gösterilmektedir. XRF analizi sonuçlarına göre amorf silikanın silisyum dioksit içeriği % 97,3 üzerinde olduğu görülmektedir. Elde edilen sonuçlarda magnezyum demir ve diğer bileşenlerin içeriği ticari silikaların kabul edilebilir sınırları içerisinde olduğu görülmektedir.

Tablo 4. Amorf silikanın XRF analizi

Kimyasal Kompozisyon	MgO (%)	SiO ₂ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	Cr ₂ O ₃ (%)	SO ₃ (%)	KK (%)
Amorf Silika	0,45	85,38	0,46	0,15	0,82	11,96

3.1.4. Amorf silikanın FTIR analizi

Deneyde üretilen silikanın FTIR analizi Şekil 5’te gösterildiği gibidir.



Şekil 5. Amorf silikanın FTIR spektrumu

3406 cm⁻¹'deki IR bandı, H₂O moleküllerinin gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır. Buna bağlı olarak, 1602 cm⁻¹'deki IR bandı, H₂O moleküllerinin bükülme titreşiminden kaynaklanmaktadır. 3221 cm⁻¹'deki omuz, su molekülleri nedeniyle Si-OH gruplarında oluşan gerilme titreşimleridir. Si-OH grubunun varlığı, bağlı su olarak kanıtlanmıştır. 1083 cm⁻¹ 'de çok güçlü ve geniş IR bandı, 1190 cm⁻¹'de bir omuz ile genellikle Si-O-Si asimetrik gerilme titreşimleridir. 941 cm⁻¹ 'deki IR bandı silanol gruplarıdır. Alkali silikat camları söz konusu olduğunda, bu bant Si-O gerilme titreşimleridir. 786 cm⁻¹'deki IR bandı Si-O-Si simetrik gerilme titreşimleridir. 459 cm⁻¹'deki IR bandı O-Si-O bükülme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır (Musić, 2011, Ahangaran vd.,2013). 592 cm⁻¹'deki boyun, Si-O-Fe'nin varlığının bir göstergesidir. (Ahangaran vd.,2013).

3.2. Çözeltinin ICP-OES analizi ve Reaksiyon Dönüşümünün İncelenmesi

Deneyler sonucunda elde edilen çözeltinin magnezyum miktarının tayini için ICP-OES cihazı kullanılmıştır. Cihazda elde edilen sonuçlar ppm (mg/L) cinsinden verilmiştir. Burada deney

bitiminde elde edilen çözelti miktarları doğru hesap yapabilmek için büyük önem taşımaktadır. Deneylerde kullanılan serpantin mineralinin XRF analizi sonucu yapısındaki magnezyum miktarları bilinmektedir. Çözeltideki magnezyum miktarının hammadde de bulunan magnezyum miktarına oranı sonucu dönüşüm hesabı yapılmıştır. Elde edilen ICP-OES analizi ve dönüşüm değeri sonuçları Tablo 5’te gösterilmiştir.

Tablo 5. Çözelti için ICP OES analizi ve dönüşüm verileri

Deney No	Asit kons. (M)	Sıcaklık (°C)	Süre (dk)	Mg (mg/L)	Dönüşüm (X)
1	3,0	50	40	20.870	80,4
2	4,0	50	60	20.890	80,4
3	4,0	50	20	18.940	74,9
4	4,0	70	40	22.110	83,8
5	3,0	70	20	20.580	85,1
6	3,0	70	60	24.910	88,4
7	4,0	70	40	22.630	84,9
8	4,0	70	40	23.030	84,0
9	5,0	70	20	19.980	76,9
10	5,0	70	60	29.550	95,8
11	5,0	50	40	21.320	79,9
12	3,0	90	40	24.790	85,4
13	4,0	90	60	26.470	85,8
14	4,0	90	20	24.780	87,9
15	5,0	90	40	25.390	82,3

3.3. Sonuçların Box Behnken Deneysel Tasarım Yöntemi ile Değerlendirilmesi

Yapılan deneyler sonucunda elde edilen reaksiyon dönüşüm verileri Design Expert 7.0.0 yazılım programına tanımlanmıştır. Deney parametrelerinin (sıcaklık, asit konsantrasyonu, reaksiyon süresi) dönüşüm üzerinde önemli etkiler gösterdiği saptanmıştır. Dönüşüm verilerinin Design Expert programına girilmesinden sonra analiz ve optimizasyon işlemlerinin yapılabilmesi için ilk olarak uygun bir model seçilmelidir. Modeller içerisinde en uygun modelin seçilebilmesi için önerilenlere ve R² değerine dikkat edilmiştir.

Tablo 6. Model Özeti istatistikleri

Varyasyon Kaynağı	Standart Sapma	R²	Düzeltilmiş R²	Tahmini Artık Hata (Press)	
<u>Linear</u>	<u>4,17</u>	<u>0,4682</u>	<u>0,3232</u>	<u>407,39</u>	<u>Önerilen</u>
2FI	3,76	0,6850	0,4487	596,49	
Quadratic	3,46	0,8336	0,5340	947,05	
Cubic	0,56	0,9983	0,9879	+	Aliased

Bu aşamada iki sorun ile karşılaşmıştır. Bunlardan ilki programın R^2 değeri düşük olan doğrusal bir model önermesi, ikincisi ise ‘aliased’ hatasıdır. Bu iki hata birbirleriyle bağlantılıdır. Eğer tasarımda birbiri ile ilişkisi olmayan nokta sayısı fazla ise Design Expert programı gereksiz parametrelerin birbiri ile ilişkisine bakıp vakit kaybetmemek için ‘aliased’ hatası verir. Hatanın düzeltilmesi ve birbiri ile ilişkili olmayan parametrelerin optimizasyondan çıkarılması için ‘f(x)-model’ sekmesinden kübik model için ‘backwards’ seçimi yapılmıştır. Bu işlem sonucunda kübik modelin modifiye edilmesi ile ikinci dereceden bir model program tarafından oluşturulmuştur.

Tablo 6’da en uygun modelin kübik model olduğu görülmektedir. Burada R^2 değeri 0,9983 olması ve 1 değerine yakın olması model uyumunun yüksek olduğunu göstermektedir. Joglekar ve ark. (1987) tarafından iyi bir modelin uygunluğunda R^2 değerinin en az 0,80 olduğu belirtilmiştir (Joglekar,1987). Standart sapmanın 0,56 ile diğer verilerden düşük olması ve 0,9983 olan R^2 değeri ile 0,9879 olan düzeltilmiş R^2 değerlerinin birbirine yakın olması modelin uygunluğunu belirtmektedir.

Analizler Kübik modele göre yapılmıştır. ANOVA Çizelgeleri modelin önem derecesini, en etkili tekli ve en etkili ikili parametrelerin önemini ve parametrelerin birbiri ile etkileşimlerini belirlemek için kullanılmaktadır (Seguro, 1999). Tabloda p , katsayıların önem derecesini belirtmektedir. Tablodaki p değeri küçük ve F değeri büyük ise model için belirlenen katsayılar anlamlıdır.

Tablo 7. Kübik model için varyans analizi (ANOVA)

Varyasyon Kaynağı	Kareler Toplamı	df	Ortalama Karesi	F Değeri	P Değeri Prob >F	
Model	358,26	12	29,85	96,64	0,0103	Önemli
A-Molarite	0,13	1	0,13	0,43	0,5795	
B-Sıcaklık	84,91	1	84,91	274,84	0,0036	
C-Süre	3,13	1	3,13	10,12	0,0865	
AB	1,76	1	1,76	5,69	0,1399	
AC	61,43	1	61,43	198,85	0,0050	
BC	14,60	1	14,60	47,27	0,0205	
A ²	4,07	1	4,07	13,17	0,0682	
B ²	39,20	1	39,20	126,88	0,0078	
C ²	6,17	1	6,17	19,97	0,0466	
A ² B	15,09	1	15,09	48,84	0,0199	
AB ²	0,96	1	0,96	3,12	0,2193	
A ² C	43,05	1	43,05	139,35	0,0071	
Saf Hata	0,62	2	0,31			
Toplam	358,88	14				

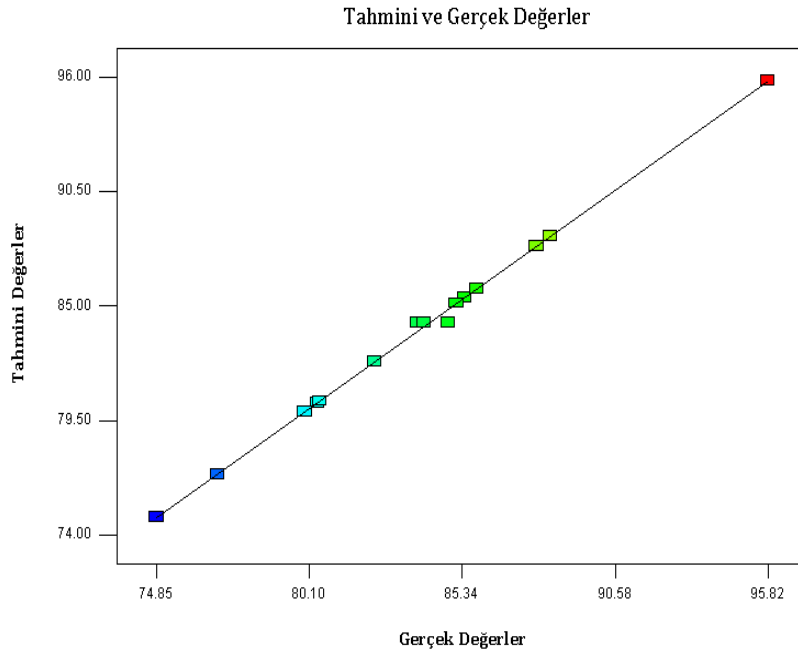
Tablo 7’de gördüğü üzere $p < 0,0103$ ve F değeri ise 96,74 olarak belirlenmiştir. Burada p değerinin 0,05’ten küçük olması modelin anlam derecesinin yüksek olduğunu kanıtlamaktadır. Parametrelerden (A) asit konsantrasyonunu (B) sıcaklığı (C) ise reaksiyon süresini belirtmektedir. Bu bilgiler ışığında B, AC, BC, B^2 , C^2 , A^2C , A^2B ’nin p değerleri 0,05’ten küçüktür ve birbiri ile önemli karşılıklı etkileşimleri vardır. Anova tablosundaki A, C, AB, A^2 , AB^2 katsayılarının p değeri ise 0,05’ten büyüktür. Bu sebeple elde edilen silika cevap fonksiyonu üzerinde etkisi yoktur.

Yapılan çözümlenme sonucu elde edilen regresyon analizinden sonra amorf silika üretimi ile asit konsantrasyonu, sıcaklık ve reaksiyon süresi arasındaki ilişkiyi açıklayan model, denklem için önemli olan terimlerin dikkate alınması ile oluşturulmuştur. Bu model Denklem 2’de verilmiştir.

$$Y = +84,22 + 4,61*B + 3,92*AC - 1,91*BC - 3,26*B^2 + 1,29*C^2 - 2,75*A^2B + 4,64*A^2C \quad (2)$$

Bu denklemde, Y amorf silika dönüşümü; A asit molaritesi; B sıcaklık; C süredir.

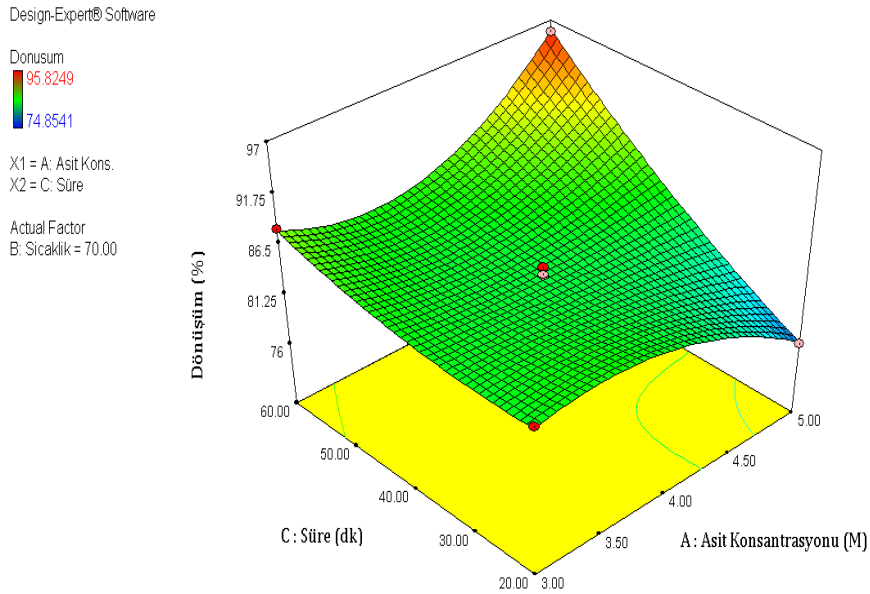
Deneyler sonucunda elde edilen dönüşüm değerleri (Actual; gerçek) ve belirlenen istatistiksel model (kübik model) ile hesaplanan sonuçların (Predicted; öngörülen) birbiri arasındaki uygunluğu, prosesin fiziksel uygunluğunu göstermektedir. Fiziksel uygunluk, istatistiksel olarak uygun olan modelin deney sonuçları ile ifade edilebilmesi durumudur. Şekil 5.5’te belirtilen grafikte 45°’lik doğru gerçek ile öngörülen değerlerin %100 uyumluluğunun göstergesidir. Deneyler ve modelden elde edilen sapmaların 45°’lik doğru üzerinde olması, dağılımın az ve simetrik olması modelin uygulanabilirliğinin yüksek standart sapmasının ise düşük olduğunun göstergesidir



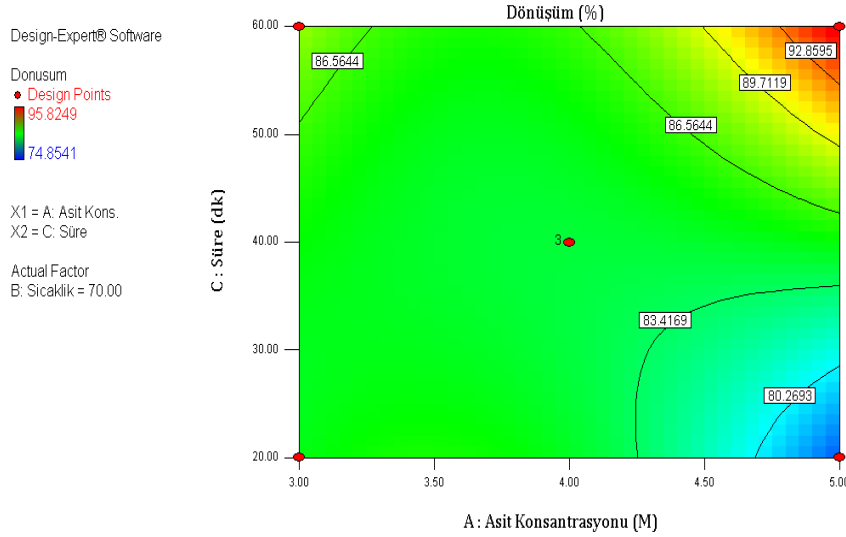
Şekil 6. Gerçek ve kübik modelle öngörülen verilerin karşılaştırılması

İstatistiksel ve fiziksel uygunluk verilerinin incelenmesi sonucu seçilen kübik modelin belirtilen parametreler arasında başarılı olduğu görülmüştür. Bu bağlamda seçilen parametrelerin birbiri ile etkileşimlerinin açıklayıcı bir şekilde belirlenmesi adına üç boyutlu yüzey grafikleri oluşturulmuştur. Üç boyutlu grafikler aynı zamanda seçilen parametrelerin en iyi değerlerinin belirlemek için kullanılmaktadır. Grafiklerde sırasıyla mavi yeşil sarı ve kırmızı renkler dönüşümün düşükten yükseğe doğru artışını belirtmektedir. Bu grafiklerdeki en önemli unsur, parametre değişkenlerinin birbiri ile incelenerek dönüşümün en yüksek olduğu noktanın belirlenmesidir. Ayrıca üç boyutlu grafiklere ek kontur grafikleri ile de dönüşümün yüksek olduğu nokta elde edilebilir. Kontur grafikleri üç boyutlu eğrilerin iz düşümlerinden oluşmaktadır. Kontur eğrisinde en etkili bölge yüzeyi küçük ve kırmızı olan bölgedir. Eliptik kontur eğrileri parametreler arasında ilişkinin yüksek olduğu bölgelerde oluşmaktadır.

Reaksiyon dönüşümünün asit konsantrasyonu ve süre ile değişiminin üç boyutlu grafiği Şekil 7’de iz düşümünün verildiği kontur grafiği ise Şekil 8’de gösterilmiştir. Bu grafikler incelendiğinde asit konsantrasyonu yaklaşık 5 M ve sürenin ise 60 dk olduğu nokta reaksiyon dönüşümünün en çok yüksek olduğu noktadır. Kontur grafiği de dikkate alındığında kırmızı bölge ve eliptik çizgiler bu sonucu desteklemektedir.



Şekil 7. Asit konsantrasyonu ve sürenin dönüşüme etkisi



Şekil 8. Asit konsantrasyonu reaksiyon sürenin dönüşüme etkisinin kontur grafiği

Üç boyutlu grafikler ve elde edilen veriler dikkate alınarak parametrelerin birbiri ile etkileşimi incelendiğinde asit konsantrasyonu (A) ve süre (C) reaksiyon dönüşümü için en etkili parametreler olmuştur. Bu sonuç ayrıca Tablo 7’de gösterilen ANOVA çizelgesindeki p değerinden de kontrol edilebilir. Asit konsantrasyonu ve sürenin (AC) p değeri 0,0050 olarak belirlenmiştir. Bu değer reaksiyon dönüşümü için en etkili ikili parametrenin asit konsantrasyonu ve süre olduğunun bir diğer göstergesidir. Sıcaklık (B) ve sürenin (C) reaksiyon dönüşümüne etkisi asit konsantrasyonu ve süreden daha azdır. ANOVA tablosunda sıcaklık ve sürenin (BC) p 0,0205 değerinden görülmektedir. Asit konsantrasyonu ve sıcaklığın (AB) reaksiyon dönüşümüne etkisi, diğer parametrelerin etkileşimine göre en düşük etkileşime sahiptir. Ayrıca ANOVA çizelgesindeki p 0,14 değerinden görülmektedir. Parametrelerin etkisini bireysel olarak incelediğimizde ise reaksiyon dönüşümü için en etkili parametrenin sıcaklık, en az etkili parametrenin ise asit konsantrasyonu olduğu belirlenmiştir. Üç boyutlu grafikler dikkate alındığında sıcaklık ve sürenin artması ile reaksiyon dönüşümü artış göstermiştir. Ancak asit konsantrasyonunun artması ile dikkate değer bir artış göstermemiştir. Ayrıca deneylerde fazla asit kullanılması bu sonuç ile örtüşmektedir.

Elde edilen sonuçların optimizasyonu Design Expert programı 7.0.0 kullanılarak yapılmıştır. Serpantin sülfürik asit reaksiyonu sonucu elde edilen reaksiyon dönüşümü için program 30 farklı çözüm önermiştir. Bu çözümler içerisinde en yüksek dönüşüm değerinin olduğu çözüm seçilmiştir. En iyi reaksiyon dönüşümü için optimum noktalar sırasıyla asit konsantrasyonu 4,8 M, sıcaklık 67,3 °C ve reaksiyon süresi 57,1 dk olarak program tarafından belirlenmiştir. Optimum koşullar altında reaksiyon dönüşümü %91,6 olarak belirlenmiştir

4. SONUÇ VE TARTIŞMA

Yapılan deneyler sonucu farklı parametre değerlerinde (asit konsantrasyonu, sıcaklık, reaksiyon süresi) serpantin mineralinin sülfürik asit ile reaksiyonu araştırılmıştır. Deneylerde %97,3 saflıkta amorf silika üretilmiş ve reaksiyon dönüşümü hesaplanmıştır. Kullanılan

hammadelerin ve elde edilen nihai ürünlerin XRF ve FTIR analizleri yapılmıştır. Analizler sonucu bu ürünlerin amorf silika ve magnezyum sülfat çözeltisi olduğu belirlenmiştir.

Deney parametreleri olarak seçilen asit konsantrasyonu, sıcaklık ve reaksiyon süresinin reaksiyon dönüşümüne etkisi çoklu optimizasyon yöntemi Box-Behnken deneysel tasarım yöntemi ile araştırılmıştır. 50-70-90 °C sıcaklık, 3,0 – 4,0 – 5,0 M asit konsantrasyonu ve 20-40-60 dk. reaksiyon süresi sınır koşullarında reaksiyon dönüşümü incelenmiştir. Reaksiyon dönüşümü, artan sıcaklık ve reaksiyon süresinde artış gösterirken, artan asit konsantrasyonunda fazla artış göstermemiştir. Elde edilen üç boyutlu grafikler, kontur grafikleri, ANOVA çizelgeleri ile en etkili tekli parametre sıcaklık, süre, asit konsantrasyonu olarak sıralanmıştır. Reaksiyon dönüşümüne etkisi en çok olan ve birbiri ile etkileşimi en yüksek olan parametreler ise asit konsantrasyonu – süre, en az olan ikili parametre ise asit konsantrasyonu – sıcaklıktır. Yapılan deneyler sonucunda optimum koşullar, asit konsantrasyonu 4,8 M, sıcaklık 67,3 °C ve reaksiyon süresi 57,1 dk olarak program tarafından belirlenmiştir. Bu optimum koşullar sonucu elde edilen maksimum reaksiyon dönüşümü %91,6 olarak saptanmıştır.

TEŞEKKÜRLER

Tezimin üretim aşamasında gerekli hammaddenin sağlanması hususunda desteklerinde dolayı Hayri Öğelman Madencilik A.Ş.’ne teşekkür ederim.

KAYNAKLAR

- Ahangaran, F., Hassanzadeh, A., Nouri, S. (2013). Surface modification of Fe₃O₄@SiO₂ microsphere by silane coupling agent. *International Nano Letters*, 3(1), 23.
- Aumento, F. (1967). A serpentine mineral showing diverse strain-relief mechanisms. *American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials*, 52(9-10), 1399-1413.
- Grim, R. E. (1953). *Clay mineralogy* (Vol. 76): LWW.
- Iler, K. R. (1979). *The chemistry of silica. Solubility, polymerization, colloid and surface properties and biochemistry of silica.*
- Joglekar, A.M., May, A.T. (1987). Product excellence through design of experiments. *Cereal Foods World*, 32(12), 857-868.
- Jonckbloedt, R. (1998). Olivine dissolution in sulphuric acid at elevated temperatures—implications for the olivine process, an alternative waste acid neutralizing process. *Journal of Geochemical Exploration*, 62(1-3), 337-346
- Kurtulus, C., Bozkurt, A., Endes, H. (2012). Physical and mechanical properties of serpentinized ultrabasic rocks in NW Turkey. *Pure and applied geophysics*, 169(7), 1205-1215.
- Lazaro, A., Brouwers, H., Quercia, G., Geus, J. (2012). The properties of amorphous nano-silica synthesized by the dissolution of olivine. *Chemical Engineering Journal*, 211, 112-121.
- Serpantin Alt Grupları İçin Lokasyonlar <https://www.mindat.org/min-11135.html>
Erişim Tarihi 18.06.2022

- Musić, S., Filipović-Vinceković, N., Sekovanić, L. (2011). Precipitation of amorphous SiO₂ particles and their properties. *Brazilian journal of chemical engineering*, 28(1), 89-94
- Örgün, Y., 1986 Serpantinleşme olayı ve Hatay Kızıldağ’dan alınmış serpantin örneklerinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul
- Park, A.-H. A., Fan, L.-S. (2004). CO₂ mineral sequestration: physically activated dissolution of serpentine and pH swing process. *Chemical Engineering Science*, 59(22-23), 5241-5247.
- Prevention, I. P. (2005). Control (IPCC)-Draft Reference Document on Best Available Techniques in the Large Volume Inorganic Chemicals–: Solid and Others Industry, Draft June.
- Segurola, J., Allen, N.S., Edge, M., Mahon, A.M., ‘Progress Organic Coatings’, 37,23, 1999
- Trittschack, R., Grobéty, B., & Koch-Müller, M. (2012). In situ high-temperature Raman and FTIR spectroscopy of the phase transformation of lizardite. *American Mineralogist*, 97(11-12), 1965-1976.
- Zulumyan, N., Isahakyan, A., Beglaryan, H., Melikyan, S. (2018). A study of thermal decomposition of antigorite from dunite and lizardite from peridotite. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 131(2), 1201-1211